

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

Mémoire

présenté

à

l'Institut national de la recherche scientifique

comme exigence partielle

de la

Maîtrise es sciences (eau)

par

Mario Deslauriers

B.Sc.A. (génie civil)

"Lacs du Québec : analyse et application des modèles reliés au  
processus d'acidification d'une eau lacustre"

Octobre 1983

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement messieurs Bernard Bobée et André Tessier qui m'ont dirigé tout au long de la rédaction de ce mémoire. Ma gratitude va également à monsieur Marius Lachance avec qui j'ai eu de fructueuses discussions et qui m'a fourni la majeure partie de la bibliographie disponible sur le sujet.

Je remercie également monsieur Henri St-Martin du MENVIQ qui a agi en temps que correcteur externe de ce mémoire.

Je souligne aussi ma reconnaissance à mesdames Johanne Parrot et Anne Provencher pour le travail de dactylographie de cette thèse, à monsieur André Parent pour l'élaboration des figures et graphiques ainsi qu'à monsieur Magella Cantin pour les travaux d'édition.

## RÉSUMÉ

Dans un premier temps, on présente les principaux équilibres thermodynamiques et paramètres physico-chimiques mis en cause lors du processus d'acidification d'une eau lacustre. La présentation des principaux modèles relatifs à l'acidification d'une eau lacustre qui ont été suggérés au cours des dernières années suit cette phase descriptive. L'emphase est alors mise sur les hypothèses sous-jacentes à l'élaboration de chacun. L'analyse des résultats de l'application de ces modèles sur des lacs du Québec est faite en montrant que la plupart des hypothèses simplificatrices à partir desquelles ces modèles ont été élaborés ne peuvent être vérifiées avec succès. Dans la dernière partie, les aspects statistiques utilisés dans certains modèles, sont précisés et améliorés à l'aide de la présentation d'une théorie générale de la relation linéaire entre deux variables.

## TABLE DES MATIERES

	Page
REMERCIEMENTS .....	f
RESUME .....	ii
TABLE DES MATIERES .....	iii
LISTE DES FIGURES .....	vi
LISTE DES TABLEAUX .....	viii
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 - Aspects chimiques des précipitations	3
1.1 Facteurs influençant le pH des précipitations	4
1.2 Facteurs influençant le pH des eaux de ruissellement	10
1.2.1 Altération chimique par les précipitations normales	10
1.2.2 Altération chimique par les précipitations acides	12
1.3 Facteurs influençant le pH des eaux de surface	14
1.3.1 Sources et répartition des différentes formes de carbone inorganique dans les eaux de surface	15
1.3.2 Différentes formes d'alcalinité et d'acidité	17
1.3.3 Pouvoir tampon	23
CHAPITRE 2 - Précipitations acides: aspects modélisation	28
2.1 Equations de base	29

## TABLE DES MATIERES (suite)

	Page
2.2 Correction pour les embruns marins	30
2.3 Modèles de classification	30
2.3.1 Relations pH vs log [Ca <sup>2+</sup> ]	30
2.3.2 Développement de Henriksen (1980)	34
2.4 Evaluation du degré d'acidification	40
2.4.1 Relation [Alc] vs [Ca <sup>2+</sup> ]	40
2.4.2 Sulfates en excès	41
2.5 Modèles prévisionnels	42
2.5.1 Application du modèle de Henriksen (1980)	42
2.5.2 Développement de Thompson et Bennett (1980)	42
2.6 Synthèse	44
 CHAPITRE 3 - Application des principaux modèles	 48
3.1 Données utilisées	48
3.2 Applications	53
3.2.1 Lacs du projet Réseau-lacs	53
3.2.1.1 Modèles de classification	54
3.2.1.2 Evaluation du degré d'acidification	64
3.2.1.3 Modèles prévisionnels	68
3.2.2 Lacs du bouclier canadien	73
3.2.2.1 Modèles de classification	76
3.2.2.2 Évaluation du degré d'acidification	81
3.2.2.3 Modèles prévisionnels	83
3.3 Discussion	86

## TABLE DES MATIERES (suite)

	Page
CHAPITRE 4 - Aspects statistiques de la modélisation	88
4.1 Introduction	88
4.2 Théorie générale des modèles linéaires à 2 variables	89
4.2.1 Modèle fonctionnel: $u_j = 0$	91
4.2.2 Modèle fonctionnel: $u_j \neq 0$	97
4.3 Application du modèle fonctionnel avec $u_j = 0$ : relation $[Alc]$ vs $\sum z_j [M_j]$	99
4.4 Discussion des résultats	100
CONCLUSION	105
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	107
ANNEXE 1	
ANNEXE 2	

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 Variation, en fonction du pH, des différentes espèces d'un système carbonate - bicarbonate -acide carbonique ouvert à l'atmosphère ( $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$  atm)
- Figure 1.2 Sources de carbone inorganique dans les eaux naturelles
- Figure 1.3 Variation, en fonction du pH, des différentes espèces d'un système carbonate - bicarbonate -acide carbonique fermé à l'atmosphère ( $C_t = 10^{-2.5}$ M)
- Figure 1.4 Variation de l'alcalinité totale ([Alc]) en fonction du pH pour différentes valeurs de  $P_{CO_2}$  et  $C_t$
- Figure 1.5 Variation du pouvoir tampon ( $\beta$ ) en fonction du pH pour différentes valeurs de  $P_{CO_2}$  et  $C_t$
- Figure 2.1 Modèle empirique de Henriksen (1979)
- Figure 2.2 Courbe de titrage pour une solution de bicarbonate (100 méq/l)
- Figure 2.3 Variation du pH d'une solution de bicarbonate avec l'ajout d'un acide fort
- Figure 2.4 Nomogramme de Henriksen (1980)
- Figure 2.5 Modèle prévisionnel suggéré par Henriksen (1980)
- Figure 3.1 Répartition géographique, à l'échelle du Québec, des groupes de lacs déterminés par analyse multivariée (Réseau-lacs)
- Figure 3.2 Position des lacs du projet Réseau-lacs par rapport à la droite empirique d'Henriksen (1979)
- Figure 3.3 Position des lacs du projet Réseau-lacs par rapport à la droite  $pH = \log \sum z_i [M_i] - \log K - \log P_{CO_2}$
- Figure 3.4 Position des lacs du projet Réseau-lacs sur le nomogramme de Henriksen (1980)

## LISTE DES FIGURES (suite)

- Figure 3.5 Répartition géographique des groupes de lacs du bouclier canadien déterminée par analyse multivariée
- Figure 3.6 Position des lacs du bouclier canadien par rapport à la droite empirique de Henriksen (1979)
- Figure 3.7 Position des lacs du bouclier canadien par rapport à la droite  $\text{pH} = \log \sum z_i [\text{M}_i] - \log K - \log P_{\text{CO}_2}$
- Figure 3.8 Position des lacs du bouclier canadien sur le nomogramme de Henriksen (1980)



## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1.1 Proportions de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dans les eaux de surface
- Tableau 2.1 Rapports des concentrations de différents ions dans l'eau de mer
- Tableau 2.2 Synthèse des principaux modèles reliés à l'acidification des eaux lacustres
- Tableau 3.1 Paramètres physico-chimiques disponibles pour chacune des campagnes d'échantillonnage
- Tableau 3.2 Valeurs moyennes des principaux paramètres physico-chimiques reliés au processus d'acidification des eaux lacustres pour les groupes du projet Réseau-lacs
- Tableau 3.3 Évaluation du degré d'acidification des groupes de lacs du projet Réseau-lacs; estimations de  $[\text{SO}_4^{2-}]$  (méq/l)
- Tableau 3.4 Prédiction, d'après les modèles de Henriksen et de Thompson et Bennett, des valeurs de  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{lac}}$  et de pH des précipitations correspondant à des valeurs de pH 5.3 et 4.7 dans les eaux de surface : groupes du projet Réseau-lacs
- Tableau 3.5 Valeurs moyennes des principaux paramètres physico-chimiques reliés au processus d'acidification des eaux lacustres pour les groupes du bouclier canadien
- Tableau 3.6 Évaluation du degré d'acidification des groupes de lacs du bouclier canadien; estimations de  $[\text{SO}_4^{2-}]$  (meq/l)
- Tableau 3.7 Prédiction, d'après les modèles de Henriksen et de Thompson et Bennett, des valeurs de  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{lac}}$  et des pH de précipitations correspondant à des valeurs de pH 5.3 et 4.7 dans les eaux de surfaces : groupes de lacs du bouclier canadien

## INTRODUCTION

Il est maintenant reconnu que les précipitations acides peuvent causer de graves problèmes aux écosystèmes terrestres et aquatiques. De grands efforts ont été déployés en Amérique du Nord et en Europe du Nord au cours des dernières années afin de comprendre et d'expliquer le phénomène d'acidification des eaux et des sols par les pluies acides (Altshuller et McBean, 1979; Altshuller et McBean, 1980; Harvey et al., 1981; SNSF, 1980). Au Québec, le problème ne constitue une préoccupation majeure que depuis les deux ou trois dernières années et peu d'études d'envergure ont été réalisées jusqu'ici à cause du manque de données disponibles. Parmi les travaux réalisés jusqu'ici, notons entre autres, ceux de Bobée et al. (1982), Grimard (1981), Jones et al. (1980), Kramer et Tessier (1982), Lachance (1979), Vigneault (1979) et Vigneault et Robitaille (1979).

La présente étude a été réalisée, en partie, parallèlement à celle de Bobée et al. (1982) et traite de l'acidification reliée aux eaux lacustres uniquement. Elle a pour objectif i) de présenter une vue d'ensemble des principaux équilibres chimiques et paramètres physico-chimiques mis en cause lors du processus d'acidification des eaux lacustres et ii) d'appliquer et d'analyser de façon critique différentes relations entre les paramètres physico-chimiques qui ont été suggérées au cours des dernières années. Ces relations ont été utilisées afin de discriminer les lacs acides de ceux qui ne le sont pas, d'évaluer le degré d'acidification d'une eau lacustre ou de prévoir

le changement de pH d'une eau naturelle à partir de paramètres physico-chimiques connus.

C'est ainsi que dans la première partie, les aspects chimiques des pluies acides sont traités; on y discute principalement du rôle et de l'importance du système carbonates-bicarbonates-acide carbonique pour le maintien d'un pH approprié dans les eaux de surface. Suit la présentation des principaux modèles reliés à l'acidification des eaux lacustres qui ont été suggérés jusqu'à ce jour. Ces modèles sont présentés en mettant l'emphase sur les hypothèses sous-jacentes à leur élaboration. Dans le troisième chapitre, on regarde de façon critique si ces modèles s'appliquent aux eaux du Québec; l'interprétation des résultats, suggérée par l'auteur de chacun des modèles, est alors discutée. En dernier lieu, les aspects statistiques utilisés dans certains modèles sont précisés et améliorés à l'aide de la présentation d'une théorie générale de la relation linéaire entre deux variables.

## 1. ASPECTS CHIMIQUES DE L'ACIDIFICATION DES PRÉCIPITATIONS

L'activité des ions hydrogène dans les eaux naturelles représente un des facteurs déterminants pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques car la plupart des réactions de précipitation, de dissolution et d'oxydoréduction en dépendent.

Le constituant acide le plus important que l'on retrouve dans les eaux naturelles est généralement le dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$ . Lorsqu'il est dissous dans l'eau, il forme de l'acide carbonique,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . D'autres espèces contribuant à l'acidité des eaux de surface existent également mais de façon généralement moins importante que le  $\text{CO}_2$ . Ce sont l'acide borique,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , l'acide silicique,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , et l'ion ammonium,  $\text{NH}_4^+$ . Les volcans et les sources chaudes, par leur contenu respectif en dioxyde de soufre,  $\text{SO}_2$ , et en acide chlorhydrique,  $\text{HCl}$ , peuvent aussi contribuer à l'acidité des eaux de surface.

Les ions carbonates,  $\text{CO}_3^{-2}$ , et bicarbonates,  $\text{HCO}_3^-$ , forment les constituants basiques dominants des eaux naturelles. Les borates,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , les phosphates,  $\text{HPO}_4^{-2}$ , les silicates,  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ , et l'ammoniac,  $\text{NH}_3$ , sont des constituants basiques mineurs.

Les oxydes de soufre rejetés dans l'atmosphère sont la cause majeure de l'acidification des précipitations et contribuent à faire de l'acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , un constituant acide important des eaux de

surface. Etant un acide plus fort que l'acide carbonique, l'impact des retombées atmosphériques contenant de l'acide sulfurique se fera sentir davantage s'il existe peu d'accepteurs de protons sur le bassin de drainage ou dans les eaux réceptrices.

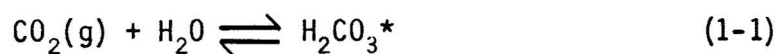
Les rejets d'oxydes d'azote contribuent également à l'acidité des précipitations mais dans une proportion 1:3 par rapport aux oxydes de soufre (Altshuller et McBean, 1979). Toutefois, il est difficile de décrire les effets des apports acides d'oxydes d'azote sur l'équilibre thermodynamique des eaux naturelles à cause de l'incorporation de l'azote par les organismes biologiques.

L'on tentera dans ce chapitre de cerner les principaux équilibres chimiques et paramètres physico-chimiques reliés au processus d'acidification d'une eau lacustre. Ceci permettra d'expliquer les valeurs de pH qui y sont mesurées. Le contenu des sections qui vont suivre est inspiré en grande partie des notes de cours rédigées par Tessier (1980) et de l'ouvrage de Stumm et Morgan (1981).

### 1.1 Facteurs influençant le pH des précipitations

En supposant que l'acide carbonique est le principal constituant acide des eaux de pluie, il est possible de déterminer la concentration en ion hydrogène susceptible de s'y retrouver. Dans ce cas, l'on a un

système de  $\text{CO}_2$  dissous en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère. Les réactions en cause sont les suivantes:



Il est à remarquer que pour ces équilibres

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (1-5)$$

où

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] \gg [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Si on suppose que la dilution est infinie et donc que les coefficients d'activité sont unitaires, les expressions des constantes d'équilibre peuvent s'écrire: (à  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ atm}$ )

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-6.30} \quad (1-6)$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{-2}] [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.25} \quad (1-7)$$

$$K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}^+] = 10^{-14} \quad (1-8)$$

$$K_H = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / p_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5} \quad (1-9)$$

Dans l'équation (1-9),  $K_H$  est la constante de Henry et  $p_{\text{CO}_2}$  représente la pression partielle du  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère pour laquelle  $10^{-3.5}$  atm. est une valeur généralement acceptée.

Si l'on exprime le logarithme des concentrations de chacune des espèces en fonction du pH ( $-\log [\text{H}^+]$ ) et de  $p_{\text{CO}_2}$ , les expressions suivantes sont alors obtenues.

De (1-9), on déduit:

$$\log [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \log K_H + \log p_{\text{CO}_2} \quad (1-10)$$

De (1-6) et (1-10), on obtient:

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log K_1 + \log K_H + \log p_{\text{CO}_2} + \text{pH} \quad (1-11)$$

De (1-7), (1-6) et (1-9), on a:

$$\log [\text{CO}_3^{-2}] = \log K_1 + \log K_H + \log p_{\text{CO}_2} + \log K_2 + 2\text{pH} \quad (1-12)$$

De (1-8), il résulte que:

$$\log [\text{OH}^-] = \log K_W + \text{pH} \quad (1-13)$$

En substituant les valeurs numériques des constantes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_W$ ,  $K_H$  et  $p_{\text{CO}_2}$  dans les expressions (1-10) à (1-13), elles deviennent respectivement:

$$\log [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = -5.0 \quad (1-14)$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = -11.3 + \text{pH} \quad (1-15)$$

$$\log [\text{CO}_3^{-2}] = -21.55 + 2\text{pH} \quad (1-16)$$

$$\log [\text{OH}^-] = -14 + \text{pH} \quad (1-17)$$

Les équations (1-14) à (1-17) sont portées en graphique à la figure 1.1.

Le pH résultant de l'eau de pluie, dont les propriétés chimiques sont le résultat des équilibres d'un tel système, peut être calculé à partir de la condition d'électroneutralité.



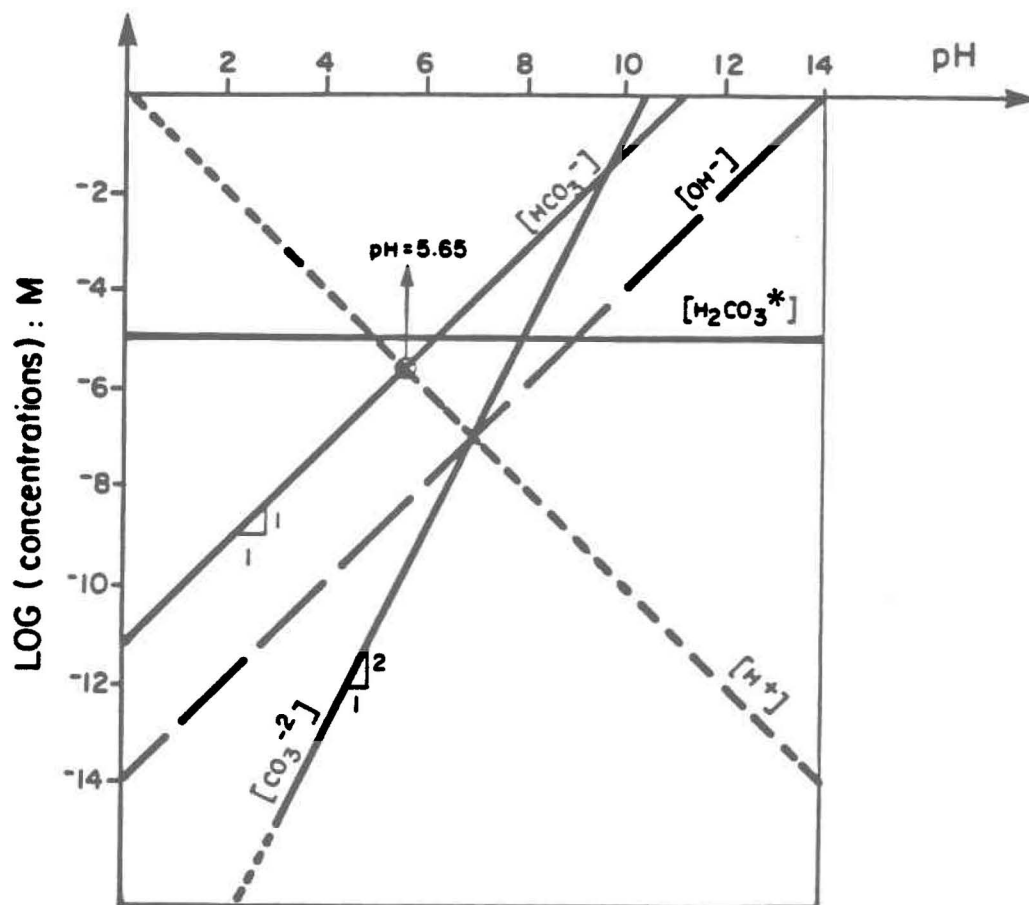


Figure 1.1 : Variation, en fonction du pH, des différentes espèces d'un système carbonate - bicarbonate - acide carbonique ouvert à l'atmosphère ( $P_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{atm}$ ).

La condition d'électroneutralité peut s'écrire:

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (1-18)$$

En combinant (1-11), (1-12), (1-13) et (1-18), on obtient:

$$[H^+] = \frac{K_1 K_H p_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{2 K_1 K_2 K_H p_{CO_2}}{[H^+]^2} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (1-19)$$

Par itérations successives, l'on obtient:

$$[H^+] = 2.239 \times 10^{-6} \text{ eq/l}$$

ce qui correspond à un pH de 5.65.

Cette valeur de pH peut également être déterminée sur le graphique de la Figure 1.1 en trouvant le point où l'équation (1-18) est vérifiée. Ceci se produit lorsque  $[H^+] = [HCO_3^-]$ .

Il est dès lors possible de constater que si le pH de l'eau de pluie peut être considéré comme résultant de son équilibre avec le  $CO_2$  de l'atmosphère,  $p_{CO_2}$  étant constante, la seule façon d'en changer la valeur est d'y ajouter une base ou un acide. C'est exactement ce qui se produit lors de l'acidification des précipitations par les oxydes de soufre et d'azote. Ainsi, des valeurs de pH inférieures à 4 ont été

mesurées dans certaines retombées humides au Québec. Le pH étant une fonction logarithmique, cela signifie que la concentration en ion  $H^+$  dans ces eaux est près de 100 fois supérieure à sa valeur naturelle.

## 1.2 Facteurs influençant le pH des eaux de ruissellement

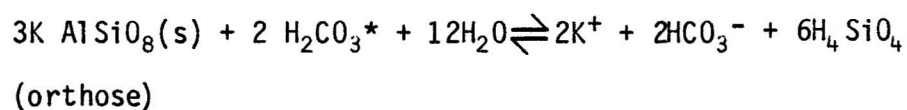
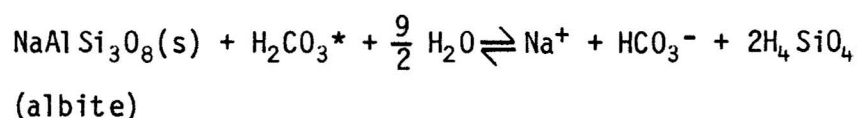
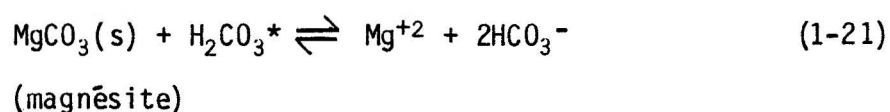
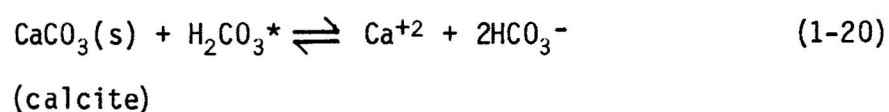
Les propriétés physico-chimiques des eaux de pluie, acquises dans l'atmosphère, seront éventuellement altérées lors du ruissellement de ces eaux sur les sols du bassin versant. Deux principaux facteurs peuvent alors expliquer ce fait: la formation géologique du bassin versant et la concentration en  $CO_2$  dissous dans les couches de sol organique. Le rôle joué par la géologie du bassin dans le contrôle du pH des eaux de ruissellement est traité un peu plus loin dans cette section. Pour ce qui est de la concentration en  $CO_2$  dissous dans les eaux de ruissellement, elle peut augmenter de beaucoup lors de son cheminement au travers des couches de sol organique où la pression partielle du  $CO_2$  est généralement beaucoup plus grande que celle de l'atmosphère. Ce gain de  $CO_2$  dissous est une source additionnelle de  $H^+$ .

### 1.2.1 Altération chimique par les précipitations normales

Notons que l'expression "précipitation normale" est employée ici pour décrire l'eau de pluie dont les constituants physico-chimiques

résultent de l'équilibre d'une eau pure avec le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère. Le pH résultant est alors de 5.65.

Les principaux cations libérés lors de l'altération chimique des roches du bassin versant sont généralement, par ordre d'importance,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . Les réactions chimiques suivantes illustrent leur mise en solution:



D'après les réactions (1-20) à (1-23), on constate, si on leur soustrait l'équation (1-2) qu'à chaque cation mis en solution correspond une quantité équivalente d'ions  $H^+$  neutralisés par la roche. De plus, une quantité d'ions bicarbonate équivalente aux cations est alors formée.

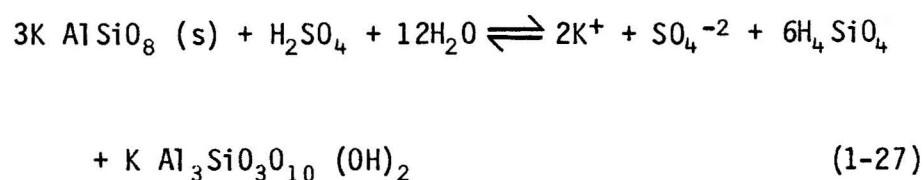
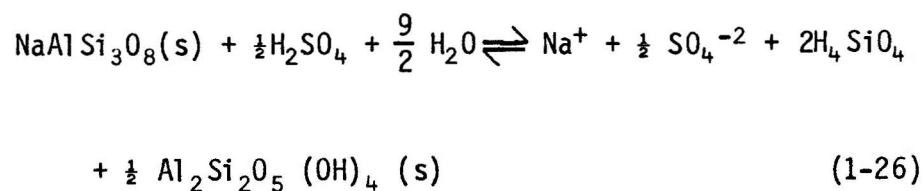
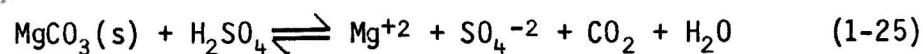
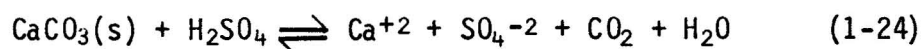
C'est ainsi que l'eau de ruissellement sera d'autant plus basique que les cations du bassin sont facilement mis en solution. Il est également facile d'en déduire qu'une eau de ruissellement qui n'en tre pas en contact avec une couche de sol organique, sera toujours plus basique que l'eau de pluie.

Dans les bassins versants où la roche est difficilement altérable, comme ceux du bouclier canadien par exemple, la formation de bicarbonate est alors moins importante et ces eaux seront peu minéralisées. Le pH de ces eaux de ruissellement, résultant de "précipitations normales", sera alors voisin de 5.65.

### 1.2.2 Altération chimique par les précipitations acides

Vu l'importance que prennent les oxydes de soufre dans l'acidification des eaux, l'altération chimique des roches d'un bassin versant peut être décrite à partir de l'action d'une solution de  $H_2SO_4$ .

Si on reprend l'altération des roches de la section 1.2.1 avec de l'acide sulfurique, on obtient:

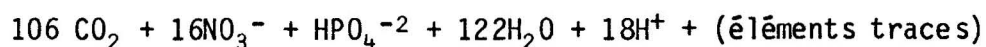


Encore ici, une quantité équivalente d'ions  $\text{H}^+$  est neutralisée par la roche à chaque fois qu'un cation est libéré. Cependant, il n'y a pas formation de bicarbonates. Il faut cependant noter qu'en réalité, on peut supposer que l'altération chimique se fait par l'action simultanée des acides carbonique et sulfurique, puisque l'on retrouve des sulfates et des bicarbonates dans les eaux lacustres qui sont affectées par les précipitations acides.

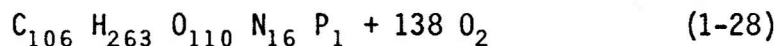
### 1.3 Facteurs influençant le pH des eaux de surface

Les propriétés physico-chimiques des eaux de surface, non influencées par des activités anthropiques, sont fortement dépendantes de celles des eaux de ruissellement.

Cependant, l'activité biologique peut avoir une grande influence sur le contenu en  $\text{CO}_2$  dissous d'une eau naturelle et par le fait même sur son pH. La représentation schématique de la photosynthèse illustre bien ce fait:



photosynthèse  $\Downarrow$  respiration



C'est ainsi que lors des périodes de forte activité biologique, les eaux situées dans la zone photique pourront devenir insaturées en  $\text{CO}_2$  par rapport à l'atmosphère. Evidemment, l'inverse se produira si la respiration devient grande par rapport à l'activité photosynthétique. Thompson (1980) a relevé des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  variant entre  $10^{-1.5}$  et  $10^{-3.5}$  atm dans les eaux lacustres au Canada.

L'importance du système carbonate-bicarbonate-acide carbonique pour le maintien d'un pH approprié dans les eaux de surface a été soulignée au début du chapitre. Les principaux paramètres reliés à ce système, notamment les différentes formes d'alcalinité et d'acidité de même que le pouvoir tampon, seront présentés dans ce qui suit.

### 1.3.1 Sources et répartition des différentes formes de carbone inorganique dans les eaux de surface

Ayant noté l'importance du carbone inorganique dans les eaux naturelles, il est primordial d'en connaître les sources. Par la suite, il sera plus facile de comprendre les variations spatiales et temporelles de la concentration de ce paramètre. La figure 1.2 illustre les différentes sources de carbone inorganique dans les eaux naturelles.

Parmi les différents flux de carbone inorganique, pour un système fermé à l'atmosphère, ceux étant les plus dynamiques, c'est-à-dire pouvant provoquer des variations rapides dans sa concentration, sont ceux dus à l'activité photosynthétique, aux eaux de ruissellement et aux eaux souterraines. L'importance relative des flux dépend de la saison. Ainsi, les flux dus à l'activité photosynthétique ne sont importants qu'au printemps et en été, alors que ceux dûs à la respiration et aux apports d'eaux souterraines peuvent être plus importants en hiver.



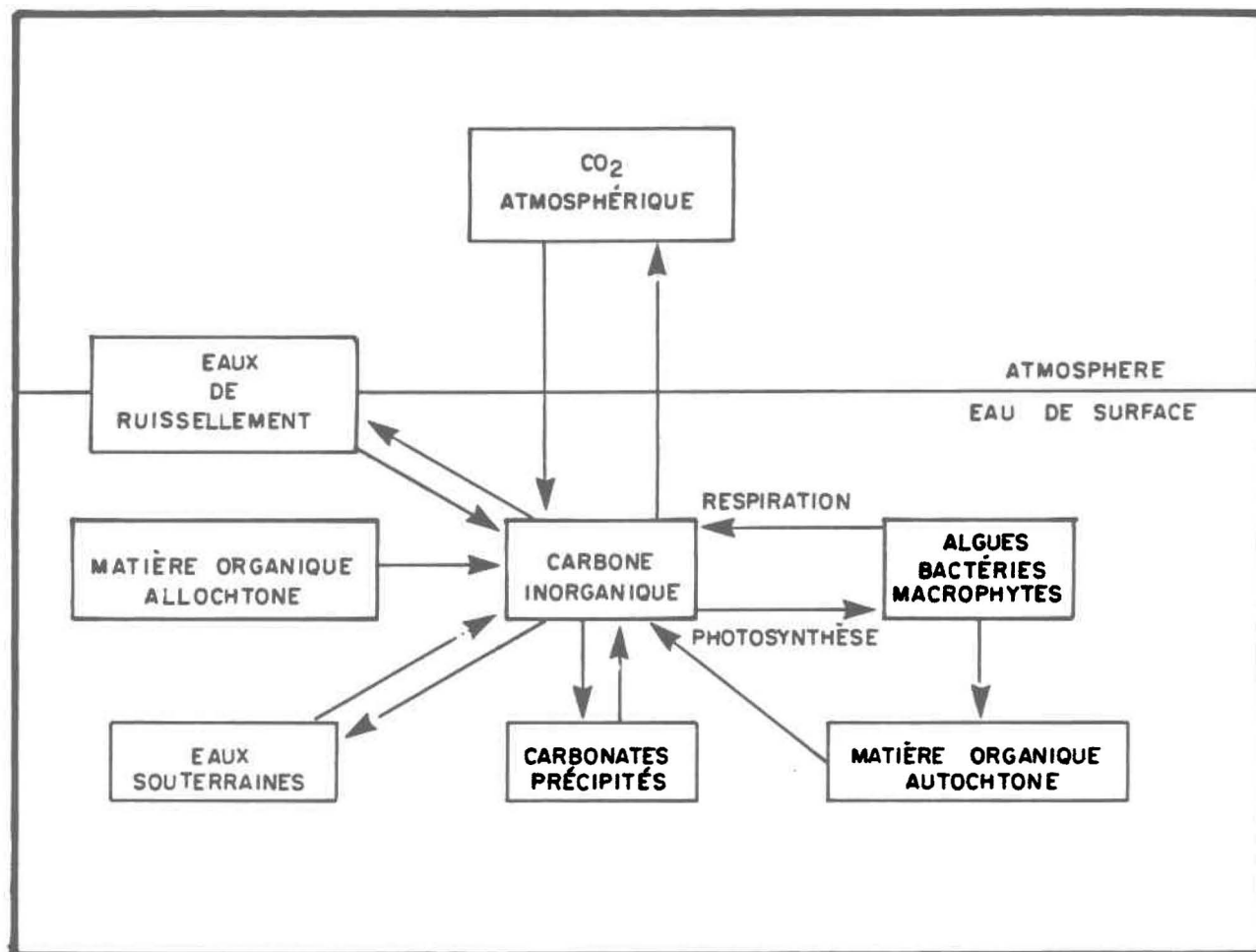


Figure 1.2: Sources de carbone inorganique dans les eaux naturelles.

Quant à la répartition des différentes formes sous lesquelles le carbone inorganique se retrouve dans les eaux naturelles, le tableau 1-1 en donne une description.

Notons que pour des pH inférieurs à 6.0, la proportion de bicarbonate, principale espèce basique dans une eau naturelle, diminue rapidement. Ces variations dans la répartition des espèces sous lesquelles le carbone inorganique se retrouve dans une eau de surface, peuvent être provoquées par des événements qui changent le pH qu'ils soient naturels (photosynthèse, CO<sub>2</sub> dissous dans les eaux de ruissellement et dans les eaux souterraines) ou non (activités anthropiques et/ou pluies acides).

### 1.3.2 Différentes formes d'alcalinité et d'acidité

Considérons un système fermé à l'atmosphère (aucun échange avec l'atmosphère) avec une concentration fixe de carbone inorganique total, C<sub>t</sub>.

Un tel système peut être décrit en utilisant les expressions (1-2), (1-3), (1-4) et la condition de concentration. Cette dernière s'écrit:

$$C_t = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{-2}] \quad (1-29)$$

Tableau 1-1: Proportions de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{-2}$  dans les eaux de surface (tiré de Wetzel, 1975).

pH	$\text{H}_2\text{CO}_3^*$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{-2}$
4.0	0.996	0.004	$1.25 \times 10^{-9}$
5.0	0.962	0.038	$1.20 \times 10^{-7}$
6.0	0.725	0.275	$0.91 \times 10^{-5}$
7.0	0.208	0.792	$2.6 \times 10^{-4}$
8.0	0.025	0.972	$3.2 \times 10^{-3}$
9.0	0.003	0.966	0.031
10.0	0.0002	0.757	0.243

En utilisant les relations (1-2), (1-3), (1-4) et (1-29), la concentration de chacune des espèces peut être exprimée en fonction de  $[H^+]$ . On obtient alors:

$$[H_2CO_3^*] = \frac{C_t [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} \quad (1-30)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{C_t K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2} \quad (1-31)$$

$$[CO_3^{-2}] = \frac{C_t K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad (1-32)$$

La figure 1-3 illustrant la variation de concentration de chacune des espèces en fonction du pH, peut être tracée en prenant le logarithme des expressions (1-30), (1-31) et (1-32). Les pentes des différents tronçons de courbes peuvent être obtenues rapidement en considérant des zones de pH pour lesquelles des termes au dénominateur sont négligeables. Il en est de même pour les ordonnées à l'origine.

Lors du titrage d'une solution de carbone inorganique de concentration  $C_t$ , par une base forte de concentration  $C_B$ , la condition d'électroneutralité

$$C_B = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{-2}] + [OH^-] - [H^+]$$

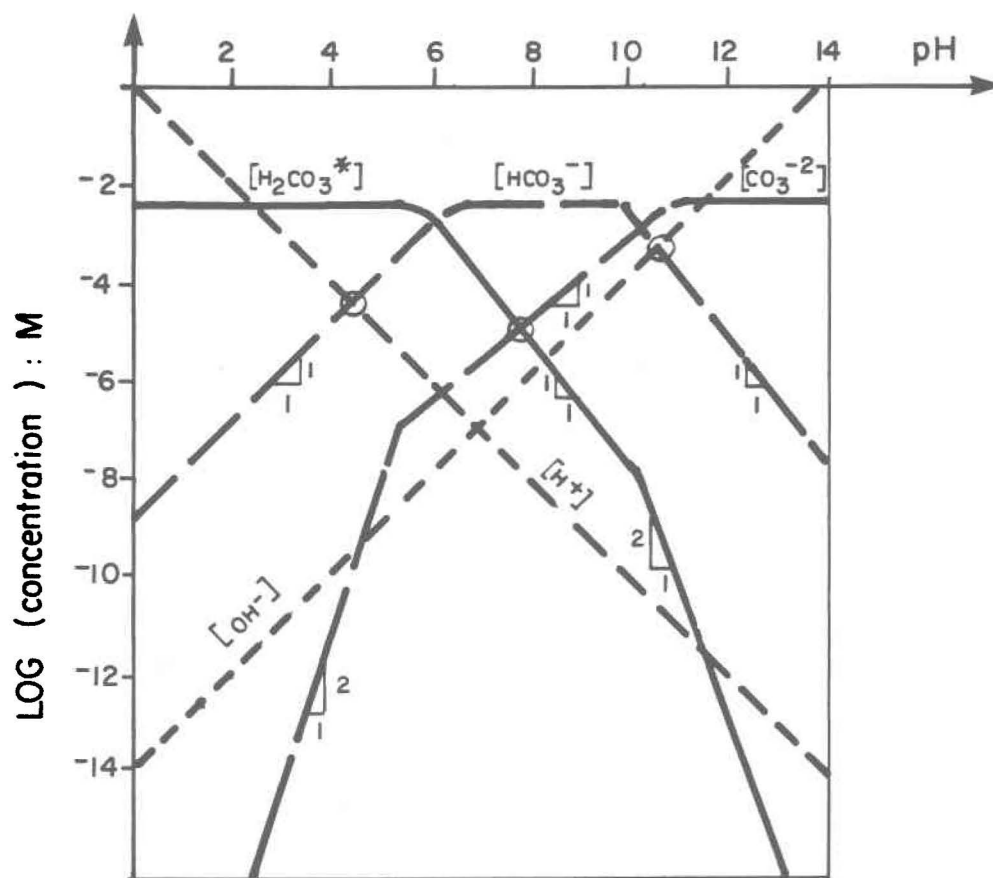


Figure 1.3 : Variation, en fonction du pH, des différentes espèces d'un système carbonate - bicarbonate - acide carbonique fermé à l'atmosphère  $C_t = 10^{-2.5}$  M).

doit être satisfaite. Considérons la fonction  $f = \frac{C_B}{C_t}$ . Les points d'équivalence seront atteints lorsque  $f = 0, 1$  ou  $2$  pour le système des carbonates. On obtient ainsi les conditions respectives suivantes:

i) pour  $f = 0$

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (1-33)$$

ii) pour  $f = 1$

$$[H^+] + [H_2CO_3^*] = [OH^-] + [CO_3^{2-}] \quad (1-34)$$

iii) pour  $f = 2$

$$[H^+] + 2[H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] = [OH^-] \quad (1-35)$$

Un raisonnement semblable peut être tenu pour un titrage acidimétrique et les mêmes équations (1-33) à (1-35) sont obtenues.

A la figure 1-3, les équations (1-33), (1-34) et (1-35) sont résolues graphiquement pour des valeurs approximatives de pH de 4.5, 8.3 et 10.8. On note que le pH aux points d'équivalence  $f = 0$  et  $f = 2$  varie avec la valeur de  $C_t$ .

C'est ainsi que, par titrage acidimétrique jusqu'aux points d'équivalence 0, 1 et 2, on peut mesurer les différentes formes d'alcalinité qui se traduisent par les expressions:

i) pour  $f = 0$  (Alcalinité totale)

$$[\text{Alc}] = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{-2}] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+] \quad (1-36)$$

ii) pour  $f = 1$  (Alcalinité des carbonates)

$$[\text{Alc}] - [\text{CO}_3^{-2}] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{-2}] - [\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+] \quad (1-37)$$

iii) pour  $f = 2$  (Alcalinité caustique)

$$[\text{Alc} - \text{OH}^-] = [\text{OH}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] - [\text{H}^+] \quad (1-38)$$

De la même façon, par titrage alcalimétrique, on obtient:

i) pour  $f = 0$  (Acidité minérale)

$$[\text{Aci} - \text{H}^+] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - 2[\text{CO}_3^{-2}] - [\text{HCO}_3^-] \quad (1-39)$$

ii) pour  $f = 1$  (Acidité  $\text{CO}_2$ )

$$[\text{Aci} - \text{CO}_2] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{CO}_3^{-2}] + [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (1-40)$$

iii) pour  $f = 2$  (Acidité totale)

$$[\text{Aci}] = [\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-] \quad (1-41)$$

D'après les expressions (1-36) à (1-41), on constate donc que l'alcalinité totale ( $[\text{Alc}]$ ) et l'acidité totale ( $[\text{Aci}]$ ) représentent la capacité maximale de neutralisation d'acide ou de base pour une eau naturelle sans que son pH ne dépasse les valeurs aux points d'équivalence  $f = 0$  et  $f = 2$ .

L'alcalinité totale étant un paramètre de première importance dans notre étude, sa variation en fonction du pH est illustrée à la figure 1-4, pour différentes valeurs de  $P_{CO_2}$  et  $C_t$ .

Rappelons cependant qu'il existe d'autres espèces basiques, dans les eaux naturelles, que celles produites par le système des carbonates. Notons, entre autres, les borates, phosphates, silicates et l'ammoniac. Henriksen (1980) a relevé également les effets de certains hydroxocomplexes et organocomplexes. Si ces espèces supplémentaires se retrouvent dans une proportion relativement importante par rapport à celle des carbonates, les mesures de l'alcalinité totale pourront alors comprendre ces espèces.

### 1.3.3 Pouvoir tampon

Le pouvoir tampon,  $\beta$ , est une mesure du degré de variation du pH d'une solution lorsqu'on la dilue ou qu'on lui ajoute une base ou un acide. Il est défini par:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = - \frac{dC_A}{dpH} \quad (1-42)$$

Dans l'expression (1-42)  $C_B$  et  $C_A$  représentent respectivement des concentrations de base et d'acide. Le système carbonate-



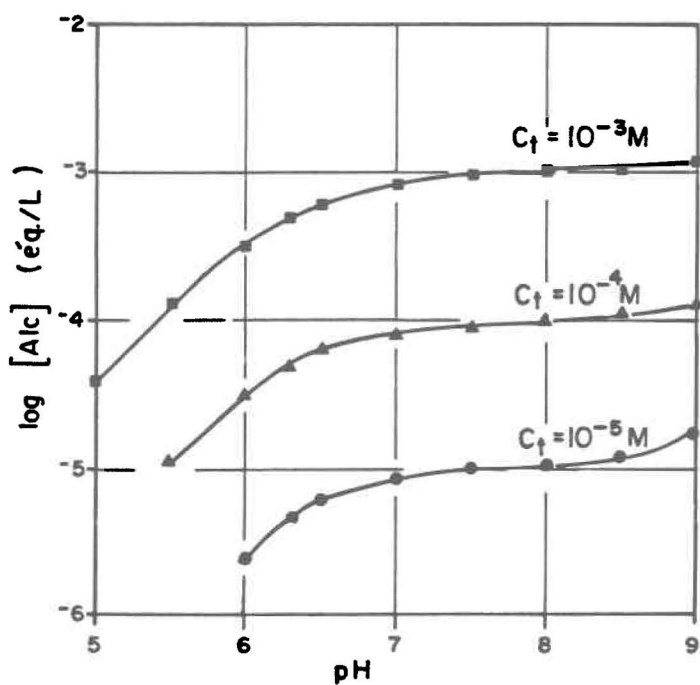
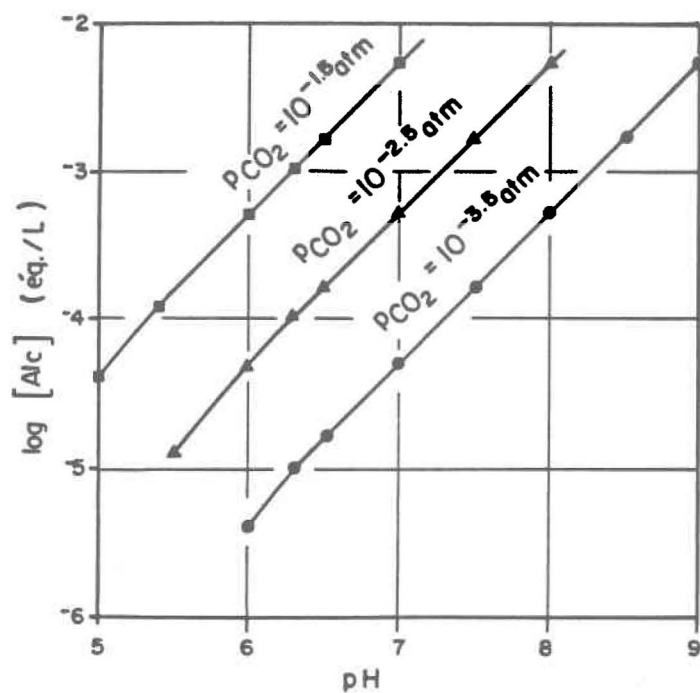


Figure 1.4: Variation de l'alcalinité totale  $[Alc]$  en fonction du pH pour différentes valeurs de  $p_{CO_2}$  et  $C_t$ .

bicarbonate-acide carbonique constitue généralement la partie dominante de la capacité tampon d'une eau naturelle.

En considérant uniquement le système des carbonates, la condition d'électroneutralité peut s'écrire:

$$C_B = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1-43)$$

En dérivant chacun des termes de droite par rapport au pH, on obtient:

$$\beta = 2.3 \left\{ C_t K_1 [\text{H}^+] \frac{[\text{H}^+]^2 + 4K_2[\text{H}^+] + K_1K_2}{([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2)^2} + [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \right\} \quad (1-44)$$

Soulignons ici le fait que l'alcalinité et le pouvoir tampon sont deux expressions différentes. Une grande valeur d'alcalinité pour une solution signifiera une capacité de neutralisation d'une grande quantité d'ions  $\text{H}^+$  avant d'atteindre le point d'équivalence  $f = 0$ , alors qu'une grande valeur de  $\beta$  indiquera qu'une quantité importante de base ou d'acide est nécessaire pour apporter une variation de pH à cette solution. La figure 1-5 montre la variation de  $\beta$  en fonction du pH pour différents  $p_{\text{CO}_2}$  et  $C_t$ .

Rappelons que l'expression (1-44) n'est valable pour représenter  $\beta$  que si le système des carbonates est le seul d'importance dans le mi-

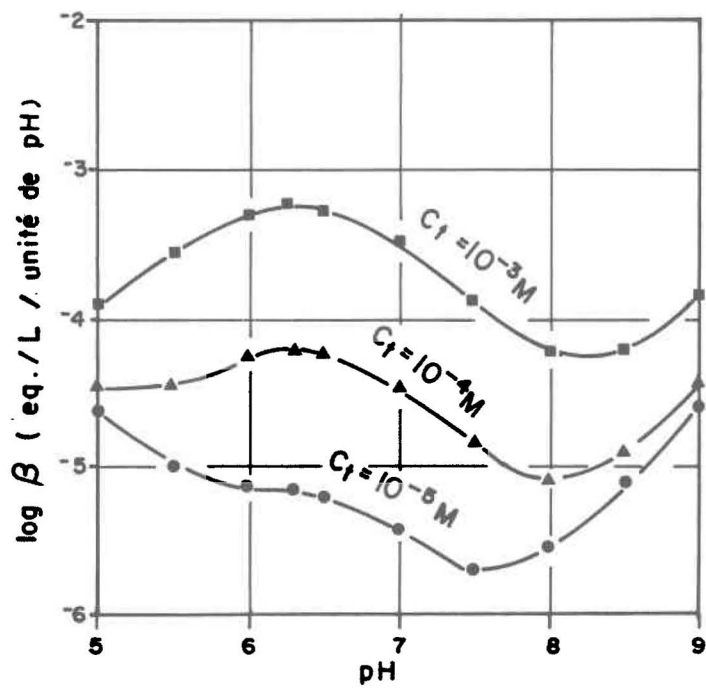
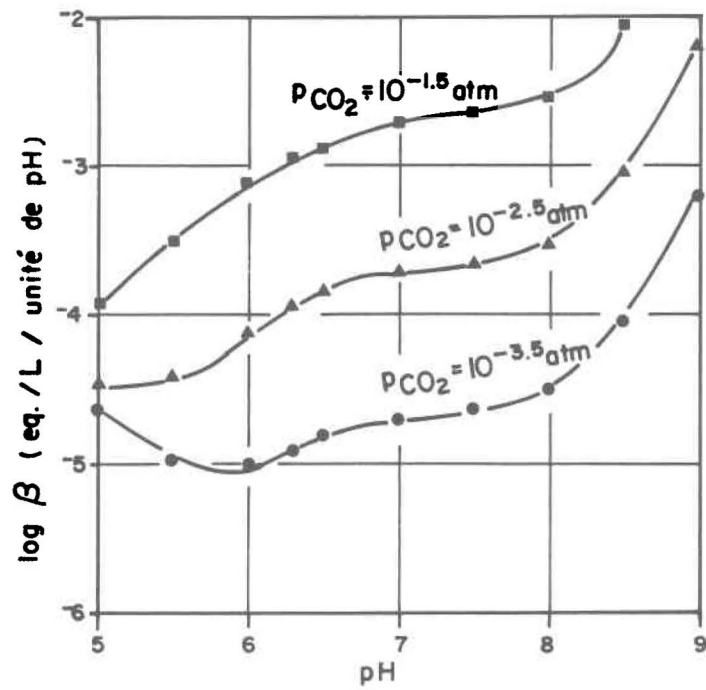


Figure 1.5 : Variation du pouvoir tampon  $\beta$  en fonction du pH pour différentes valeurs de  $P_{\text{CO}_2}$  et  $C_t$ .

lieu. En réalité, il faudrait tenir compte des effets additifs dûs, aux autres espèces basiques qu'il est possible de retrouver dans une eau naturelle. Et c'est précisément dans une eau peu minéralisée comme celle du bouclier canadien, où la concentration de  $\text{HCO}_3^-$  diminue, que ces bases supplémentaires peuvent devenir importantes. On voit donc que dans quelques cas, la valeur du pouvoir tampon peut être sous-estimée si on ignore les autres systèmes chimiques du milieu.

## 2. PRECIPITATIONS ACIDES: ASPECTS MODELISATION

Le chapitre 1 a décrit les principaux paramètres et processus chimiques mis en cause dans l'étude du problème des pluies acides. Suivant cette phase descriptive, l'on se propose de présenter les principaux modèles suggérés dans la littérature pour évaluer l'impact des précipitations acides sur les eaux de surface.

Récemment, plusieurs modèles ont été élaborés en Amérique du Nord et en Europe du nord pour expliquer ou relier les différents paramètres caractérisant l'acidification des eaux lacustres. L'objectif de l'utilisation de ces modèles peut s'étendre de la classification des lacs (acides ou non acides) jusqu'à l'aspect prévisionnel de l'acidité des eaux de surface, en passant par l'évaluation du degré d'acidification.

La présentation synthétique de ces modèles n'existe pas présentement dans la littérature et fera l'objet de ce chapitre. La série de modèles présentés ici, ne se veut pas exhaustive mais consiste plutôt en une description des plus importants qui ont été suggérés jusqu'à ce jour, accompagnée des hypothèses que soutient l'élaboration de chacun.

## 2.1 Equations de base

Deux équations sont implicites à tous les modèles; ce sont la condition d'électroneutralité:

$$[H^+] + [NH_4^+] + 2[Ca^{+2}] + 2[Mg^{+2}] + [Na^+] + [K^+] = [HCO_3^-] + 2[SO_4^{-2}] + [Cl^-] + [NO_3^-] \quad (2-1)$$

et l'expression de l'alcalinité totale, telle que donnée par l'équation (1-36) lorsqu'on ne considère que les espèces carbonatées. Si on fait l'hypothèse (H1) que les concentrations de nitrate et d'ions ammonium sont négligeables, la condition d'électroneutralité devient:

$$[H^+] + 2[Ca^{+2}] + 2[Mg^{+2}] + [Na^+] + [K^+] = [HCO_3^-] + 2[SO_4^{-2}] + [Cl^-] \quad (2-2)$$

ou

$$[H^+] + \sum z_i [M_i] = [HCO_3^-] + 2[SO_4^{-2}] + [Cl^-] \quad (2-3)$$

Pour les eaux de faible pH (< 7), comme par exemple dans le bouclier canadien, l'équation (1-36) se réduit à:

$$[Alc] = [HCO_3^-] - [H^+] \quad (2-4)$$

## 2.2 Correction pour les embruns marins

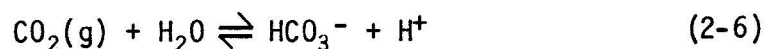
La plupart des différents modèles interprètent la composition des eaux de surface en terme d'interaction entre  $H^+$  des précipitations et les minéraux des bassins. Il est alors nécessaire de corriger les eaux de surface pour les apports d'ions des embruns marins. Cette correction est effectuée en faisant l'hypothèse (H2) que  $Cl^-$  provient uniquement des embruns marins et que la composition des embruns marins est identique à celle de l'eau de mer. On peut alors utiliser les valeurs données dans le Tableau 2.1 pour effectuer les corrections. L'équation d'électroneutralité devient alors:

$$[H^+] + \sum z_i [M_i] = [HCO_3^-] + 2 [SO_4^{-2}] \quad (2-5)$$

## 2.3 Modèles de classification

### 2.3.1 Relation pH vs log $[Ca^{+2}]$

En combinant les réactions (1-1) et (1-2), on obtient:



L'expression de la constante d'équilibre s'écrit:

$$K = K_1 K_H = \frac{[HCO_3^-] [H^+]}{P_{CO_2}} \quad (2-7)$$

Tableau 2.1: Rapports des concentrations de différents ions dans l'eau de mer (tiré en partie de Bobée et al., 1982).

Ion	$\frac{[\text{Ion}]}{[\text{Cl}^-]}$ (mg/l)	$\frac{[\text{Ion}]}{[\text{Cl}^-]}$ (m mole/l)
Cl <sup>-</sup>	1	1
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0.140	0.0516
Ca <sup>+2</sup>	0.0213	0.0189
Mg <sup>+2</sup>	0.0669	0.0974
Na <sup>+</sup>	0.557	0.859
K <sup>+</sup>	0.0206	0.0187



En prenant le logarithme de (2-7), on aura:

$$\text{pH} = \log [\text{HCO}_3^-] - \log K - \log p_{\text{CO}_2} \quad (2-8)$$

Par ailleurs, on a vu précédemment (section 1.2.1) que l'altération chimique des minéraux par les précipitations normales conduit à des concentrations équivalentes d'ions bicarbonates et de cations, donc:

$$\sum z_i [M_i] = [\text{HCO}_3^-] \quad (2-9)$$

En substituant (2-9) dans (2-8), on obtient:

$$\text{pH} = \log \sum z_i [M_i] - \log K - \log p_{\text{CO}_2} \quad (2-10)$$

Si on fait l'hypothèse (H3) que  $2[\text{Ca}^{+2}] = \frac{1}{b} \sum z_i [M_i]$  et qu'on substitue (H3) dans (2-10), on obtient:

$$\text{pH} = \log 2b [\text{Ca}^{+2}] - \log K - \log p_{\text{CO}_2} \quad (2-11)$$

Henriksen (1979) a suggéré qu'une courbe empirique pH vs [Ca] pouvait distinguer des lacs acidifiés de ceux qui ne l'étaient pas (Figure 2.1); l'équation (2.11) est de la même forme que la courbe empirique de Henriksen.

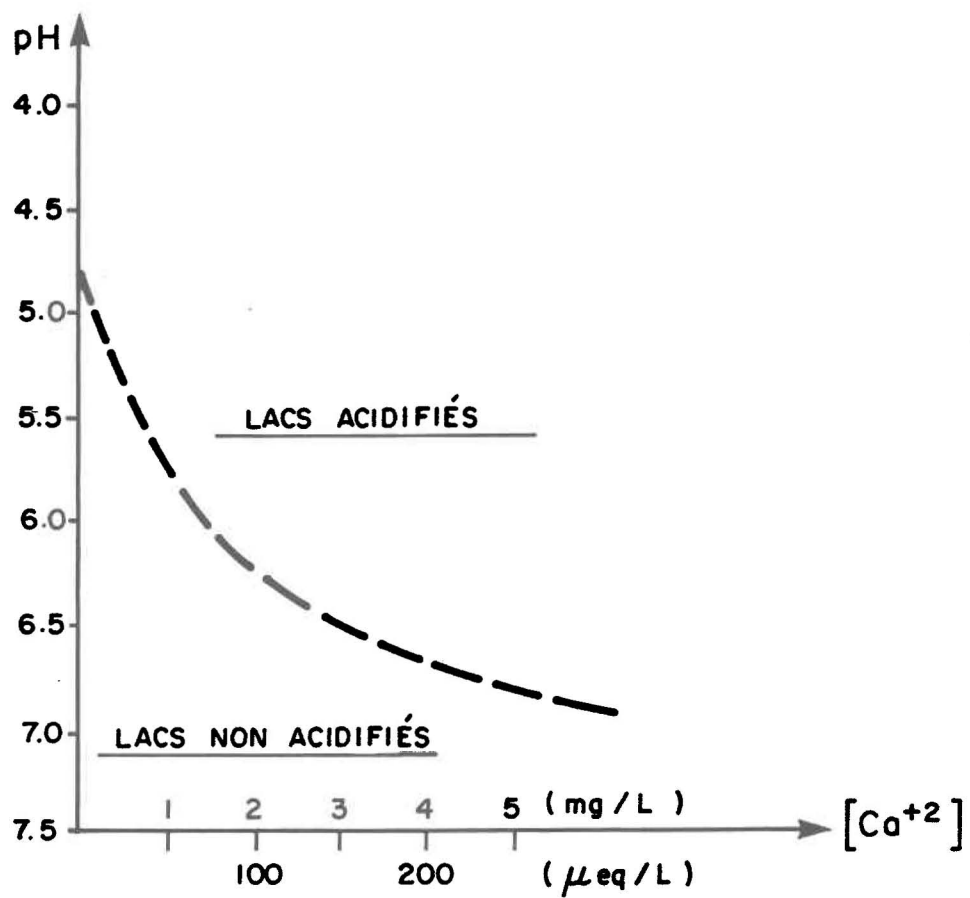


Figure 2.1 : Modèle empirique de Henriksen (1979)

### 2.3.2 Développement de Henriksen (1980)

Henriksen illustre le processus d'acidification d'une eau lacustre en le comparant au titrage d'une solution de bicarbonates par un acide fort. Pour une concentration de bicarbonates donnée, la courbe de titrage peut être représentée par la figure 2-2.

Cette figure illustre les trois stages dans l'acidification d'une eau lacustre:

- i) perte de bicarbonates mais le pouvoir tampon ( $\beta$ ) est suffisamment élevé pour conserver une valeur de pH élevée.
- ii) le pouvoir tampon ( $\beta$ ) diminue et des baisses drastiques de pH sont causées par de petites quantités d'acide ajoutées à la solution.
- iii) une baisse continue dans le pH caractérise la dernière phase. Il est cependant à noter que les ions  $H^+$  eux-mêmes, contribuent alors à une augmentation du pouvoir tampon.

En faisant les hypothèses suivantes:

- H4)  $\sum z_i [M_i]$  est constant dans le temps, c'est-à-dire, les précipitations acides ne changent pas les concentrations de cations dans les eaux de surface;

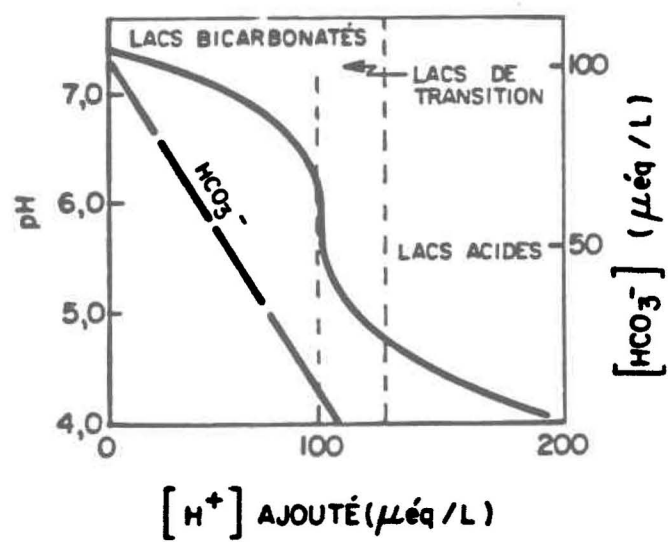


Figure 2.2: Courbe de titrage pour une solution de bicarbonates (100 µeq/l).

H5)  $[SO_4^{-2}]$  mesuré dans les eaux de surface (corrigées pour les embruns marins) provient uniquement des précipitations acides;

$$H6) \quad 2([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) = \frac{1}{b'} \sum z_i [M_i]$$

et en combinant (2-4), (2-5), (H3), (H4), (H5) et (H6), l'alcalinité pré-acidification,  $[Alc]^0$  s'écrit:

$$[Alc]^0 = \sum z_i [M_i] = 2b' ([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) = 2b [Ca^{+2}] \quad (2-12)$$

En supposant (H7) que  $p_{CO_2}$  est constant dans le temps, l'équation (2-7) s'écrit:

$$K p_{CO_2} = [HCO_3^-] [H^+] = cte \quad (2-13)$$

En combinant (2-5), (2-12) et (2-13) et l'hypothèse additionnelle (H8) que les eaux de surface sont en équilibre avec le  $CO_2$  de l'atmosphère, on obtient:

$$[Alc]^0 = \frac{K p_{CO_2}}{[H^+]} - [H^+] + 2[SO_4^{-2}] \quad (2-14)$$

et pour  $K = 10^{-7.8}$  et  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$  atm:

$$[\text{Alc}]^0 = \frac{10^{-11.3}}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] + 2[\text{SO}_4^{-2}] \quad (2-15)$$

Henriksen (1980) construit un nomogramme (Figure 2.3) à l'aide de l'équation (2-15) pour des solutions de bicarbonate.

Pour vérifier son hypothèse que l'acidification des eaux de surface est analogue au titrage d'une solution de bicarbonate avec l'acide sulfurique, Henriksen calcule les régressions linéaires  $\{([\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}]) \text{ ou } [\text{Ca}^{+2}] \text{ vs } [\text{SO}_4^{-2}] \text{ dans les eaux de surface}\}$  pour des lacs de pH 5.3 (5.2-5.4) et 4.7 (4.6-4.8). Ces pH correspondent aux limites que Henriksen fixe pour les lacs bicarbonates, de transition et acides (voir la Figure 2.2). Pour ses régressions, Henriksen suppose que  $[\text{Alc}]^0$  est proportionnelle à  $([\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}])$  ou  $[\text{Ca}^{+2}]$  (voir équation 2-12). Les régressions obtenues par Henriksen sont représentées sur la Figure 2.4.

Le fait que la droite pour pH 4.7 ne soit pas parallèle à celle représentée sur la figure 2-3 pour une solution pure de bicarbonates, est expliqué par Henriksen par l'effet additif sur le pouvoir tampon des organo-complexes et des hydroxocomplexes d'aluminium dans les eaux lacustres où le pH est inférieur à 5.

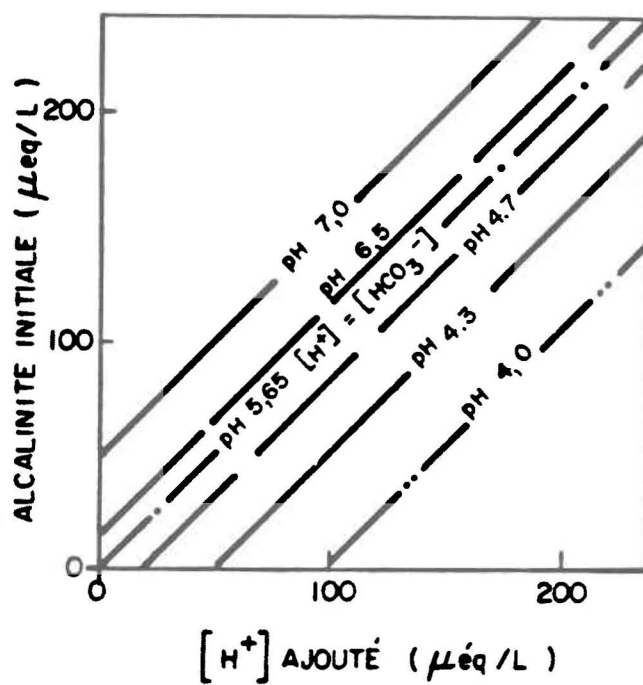


Figure 2.3: Variation du pH d'une solution de bicarbonate avec l'ajout d'un acide fort.

$\overline{\text{pH}}$	Equations	r	n
5.28	$[\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}] = -5 + 1.13 [\text{SO}_4^{-2}]$	0.96	58
4.69	$[\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}] = -11 + 0.75 [\text{SO}_4^{-2}]$	0.85	207

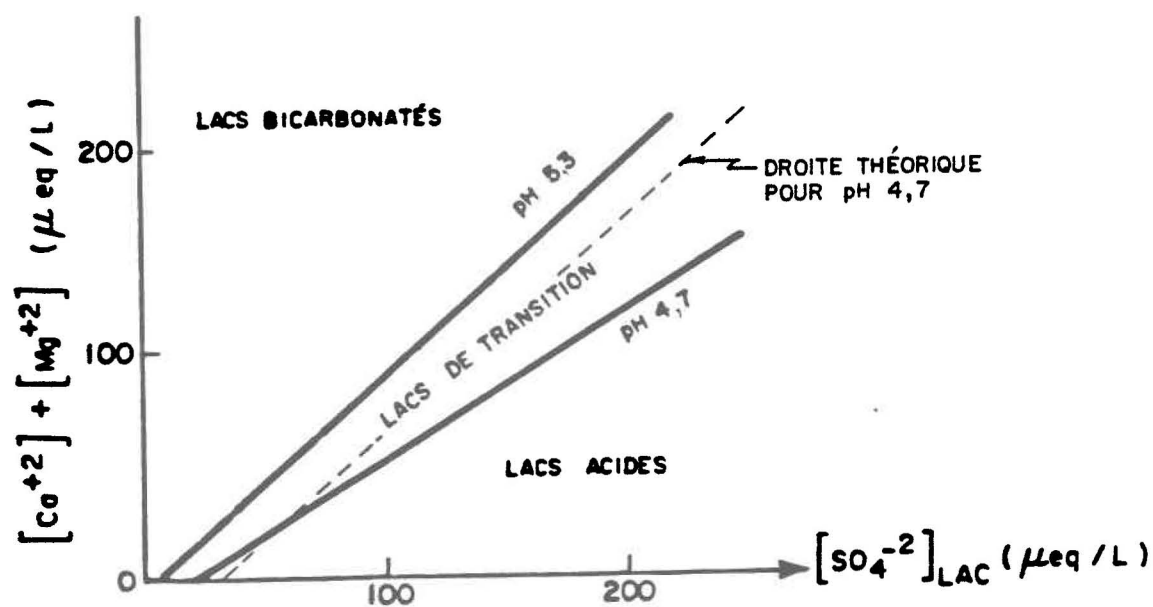


Figure 2.4: Nomogramme de Henriksen (1980).



Henriksen a vérifié la justesse de son modèle avec succès en pointant sur son nomogramme les valeurs ( $[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]$ ) et  $[SO_4^{-2}]$  pour des eaux lacustres où le pH et/ou la population piscicole étaient connus.

## 2.4 Evaluation du degré d'acidification

### 2.4.1 Relation [Alc] vs $[Ca^{+2}]$

En combinant les équations (2-4) et (2-5), on obtient:

$$[Alc] = \sum z_j [M_j] - 2 [SO_4^{-2}] \quad (2-16)$$

En substituant (H3) dans (2-16):

$$[Alc] = 2b [Ca^{+2}] - 2[SO_4^{-2}] \quad (2-17)$$

Si on suppose (H9) que  $b$  est constant dans le temps et que (H4) et (H5) sont valides, on peut écrire:

$$[Alc]^0 = 2b [Ca^{+2}] \quad (2-18)$$

Si on définit le degré d'acidification (DA), comme Henriksen (1979),

$$DA = [Alc]^0 - [Alc] \quad (2-19)$$

on obtient en substituant (2-18) dans (2-19):

$$DA = 2b [Ca^{+2}] - [Alc] \quad (2-20)$$

De (2-16), on peut également tirer:

$$DA = \sum z_i [M_i] - [Alc] \quad (2-21)$$

#### 2.4.2 Sulfates en excès

Henriksen (1979) suggère également d'évaluer le degré d'acidification des eaux de surface en calculant la concentration de sulfates en excès, c'est-à-dire après correction pour la contribution des embruns marins:

$$DA = [SO_4^{-2}]_{\text{excès}} = [SO_4^{-2}]_{\text{lac}} - [SO_4^{-2}]_{\text{embruns}} \quad (2-22)$$

où d'après le Tableau 2.1,  $[SO_4^{-2}]_{\text{embruns}} = 0.14 [Cl^{-}]_{\text{lac}}$

Rappelons que les hypothèses (H2) et (H5) doivent alors être valides.

## 2.5 Modèles prévisionnels

### 2.5.1 Application du modèle de Henriksen (1980)

Pour prédire des changements de pH dans les eaux de surface en réponse à des changements dans les valeurs de pH des précipitations, Henriksen (1980) substitue dans l'équation (2-14) les deux régressions linéaires {[SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>] dans l'eau de surface vs [SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>] dans les précipitations} et {[SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>] dans les précipitations vs [H<sup>+</sup>] dans les précipitations}. Il ajoute ainsi à son modèle de classification une relation entre le pH des précipitations et [SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>]<sub>1ac</sub> (voir figure 2.5).

### 2.5.2 Développement de Thompson et Bennett (1980)

En supposant (H10) que [H<sup>+</sup>] << ∑ z<sub>i</sub> [M<sub>i</sub>] et que (H4) est valide, l'équation (2-5) s'écrit:

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{-2}] = \text{constante} = \sum z_i [\text{M}_i] \quad (2-23)$$

En combinant (2-13) et (2-23), on obtient l'expression suivante suggérée par Thompson and Bennett (1980):

$$[\text{H}^+]_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_1 [\text{H}^+]_1}{[\text{HCO}_3^-]_1 + 2[\text{SO}_4^{-2}]_1 - 2[\text{SO}_4^{-2}]_2} \quad (2-24)$$

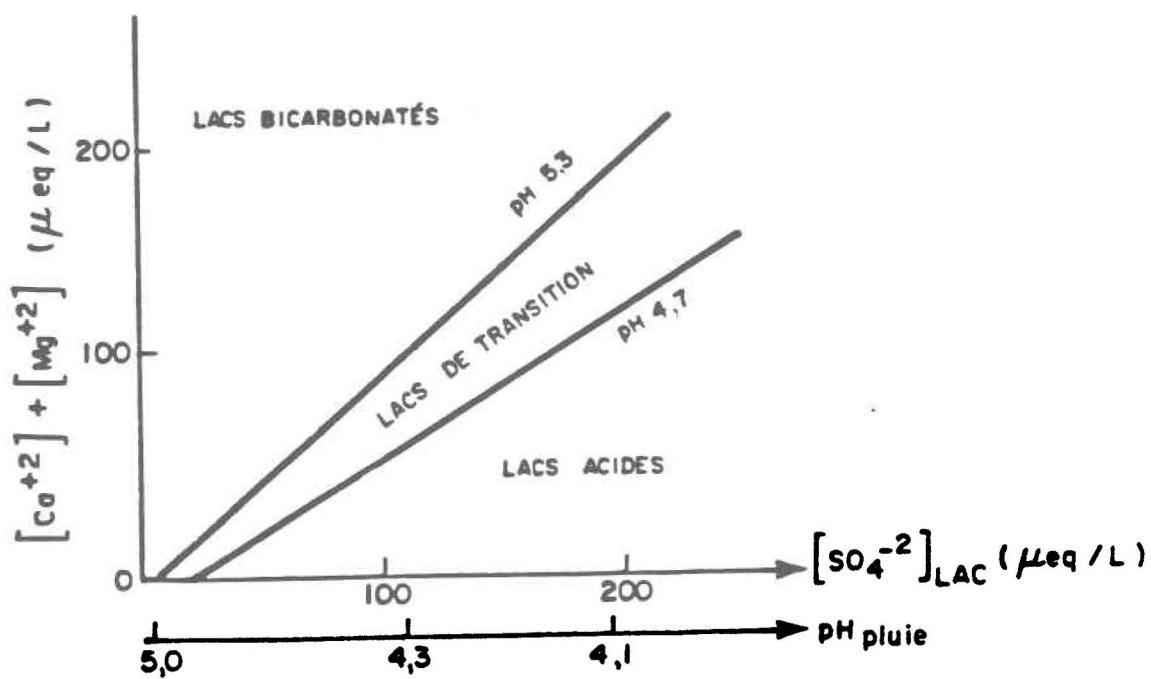


Figure 2.5: Modèle prévisionnel suggéré par Henriksen (1980)

$$[H^+]_{\text{pluie}} (\mu\text{eq/l}) = \frac{[SO_4^{-2}]_{LAC} (\mu\text{eq/l}) + 22.}{2.60}$$

où les indices 1 et 2 réfèrent respectivement aux temps  $t_1$  (présent) et  $t_2$ . L'équation (2-24) peut être utile pour calculer la valeur prévue du pH d'une eau de surface pour un changement dans la concentration de sulfates dans cette eau si les valeurs actuelles de pH,  $[\text{HCO}_3^-]$  et  $[\text{SO}_4^{-2}]$  sont connues, à condition que la concentration de sulfates ne dépasse pas une valeur limite,  $[\text{SO}_4]_L = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]_1 + [\text{SO}_4^{-2}]_1$ .

Avec l'hypothèse (H5), l'équation (2-24) peut s'écrire:

$$[\text{H}^+]^0 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_1 [\text{H}^+]_1}{[\text{HCO}_3^-]_1 + 2[\text{SO}_4^{-2}]_1} \quad (2-25)$$

où  $[\text{H}^+]^0$  représente  $[\text{H}^+]$  pré-acidification.

## 2.6 Synthèse

Afin de résumer le contenu de ce chapitre, l'on présente ici la liste des hypothèses sous-jacentes au développement des modèles décrits dans ce chapitre.

(H1) Les concentrations des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  dans une eau naturelle sont négligeables

(H2) Les ions  $\text{Cl}^-$  proviennent uniquement des embruns marins

- (H3) Le rapport  $\frac{\sum z_i [M_i]}{2[Ca^{+2}]}$  est constant pour un groupe de lacs donné.
- (H4)  $\sum z_i [M_i]$  est constant dans le temps, c'est-à-dire n'est pas influencé par les pluies acides
- (H5)  $[SO_4^{-2}]$  dans les eaux de surface provient uniquement des précipitations acides
- (H6) Le rapport  $\frac{\sum z_i [M_i]}{2([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}])}$  est constant pour un groupe de lacs donné
- (H7)  $p_{CO_2}$  est constant dans le temps
- (H8) Les eaux de surface sont en équilibre avec le  $CO_2$  de l'atmosphère
- (H9) Le rapport  $\frac{\sum z_i [M_i]}{2[Ca^{+2}]}$  est constant dans le temps
- (H10)  $[H^+] \ll \sum z_i [M_i]$

De plus, le tableau 2.2 dresse la liste de ces modèles en spécifiant les hypothèses reliées à chacun. Rappelons que cette liste

Tableau 2.2 : Synthèse des principaux modèles reliés à l'acidification des eaux lacustres

Type de modèle	Auteurs	Forme générale	Hypothèses
Classification	Henriksen (1979)	$\text{pH} = 1 \log 2b[\text{Ca}^{+2}] - 1 \log K - 1 \log p_{\text{CO}_2}$	(H3)
	Henriksen (1980)	$([\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}]) = a + b [\text{SO}_4^{-2}]_{1\text{ac}}$	(H1), (H2), (H3), (H4), (H5) (H6), (H7), (H8)
Evaluation du degré d'acidification	Thompson (1980)	$[\text{Alc}] = 2b[\text{Ca}^{+2}] - 2 [\text{SO}_4^{-2}]$	(H1), (H2), (H3), (H4), (H5)
	Henriksen (1979)	$\text{DA} = \sum Z_i[\text{M}_i] - [\text{Alc}]$	(H1), (H2), (H3), (H4), (H5)
	Henriksen (1979)	$\text{DA} = [\text{SO}_4^{-2}]_{\text{excès}} = [\text{SO}_4^{-2}]_{1\text{ac}} - [\text{SO}_4^{-2}]_{\text{embruns}}$	(H2), (H5)
Prévision	Henriksen (1980)	Modèle de classification de Henriksen (1980) accompagné de: $*[\text{H}^+]_{\text{pluie}} (\mu\text{eq}/\ell) = \frac{[\text{SO}_4^{-2}]_{1\text{ac}} (\mu\text{eq}/\ell) + 22.3}{2.60}$	(H1), (H2), (H3), (H4), (H5), (H6), (H7), (H8)
	Thompson et Bennett (1980)	$[\text{H}^+]_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_1 [\text{H}^+]_1}{[\text{HCO}_3^-]_1 + 2[\text{SO}_4^{-2}]_1 - 2[\text{SO}_4^{-2}]_2}$	(H1), (H2), (H4), (H7), (H10)
	Thompson et Bennett (1980)	$[\text{H}^+]^0 = \frac{[\text{HCO}_3^-]_1 [\text{H}^+]_1}{[\text{HCO}_3^-]_1 + 2[\text{SO}_4^{-2}]_1}$	(H1), (H2), (H4), (H5), (H7), (H10)

\* Provient de la combinaison de deux équations établies par Henriksen (1980):  $[\text{SO}_4^{-2}]_{1\text{ac}} (\mu\text{eq}/\ell) = -19 + 1.9[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{pluie}} (\mu\text{eq}/\ell)$   
 $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{pluie}} (\mu\text{eq}/\ell) = -2.7 + 1.37 [\text{H}^+]_{\text{pluie}} (\mu\text{eq}/\ell)$

ne se veut pas exhaustive mais regroupe les principaux modèles suggérés au cours des dernières années.



### 3. APPLICATION DES PRINCIPAUX MODELES

La variabilité spatiale des principaux paramètres physico-chimiques reliés à l'acidification des eaux lacustres et l'identification des zones géographiques sensibles et vulnérables aux pluies acides ont déjà été étudiées par Bobée et al. [1982], en particulier à l'aide de techniques d'analyse multivariée. Même si certains résultats obtenus dans la présente étude pourront être utilisés pour confirmer ou compléter ceux obtenus dans l'étude précitée, dans ce chapitre on vise essentiellement à appliquer les principaux modèles décrits au chapitre 2 et à discuter la validité des conclusions que l'on peut en tirer. Il est évident que plusieurs données et résultats de l'étude générale de Bobée et al. [1982] servent de support à la réalisation de ce chapitre.

#### 3.1 Données utilisées

Les données analytiques utilisées pour l'application des principaux modèles reliés au processus d'acidification des eaux lacustres sont les mêmes que celles utilisées par Bobée et al. [1982] dans leur étude de la variabilité spatiale des conditions d'acidité des eaux lacustres au Québec. Cette étude a été réalisée en considérant, d'abord sur une base générale, des lacs répartis dans le Québec méridional (Réseau-lacs) et ensuite un ensemble de lacs concentrés dans la région du bouclier canadien qui apparaît plus vulnérables.

a) Lacs du projet "Réseau-lacs"

Ces lacs font partie d'un réseau d'acquisition de données opéré depuis 1980 par le Service Qualité des Eaux du ministère de l'Environnement du Québec (MENVIQ). Ce réseau a pour objectifs de permettre la connaissance de la qualité globale des eaux lacustres au Québec et de suivre son évolution. Deux types de lacs sont considérés dans ce réseau: les lacs dits exploités et ceux qu'on qualifie d'inexploités. La discrimination entre les deux types se fait exclusivement en considérant l'influence ou non d'activités anthropiques sur le bassin versant de chacun de ces lacs. Il va sans dire que l'on utilisera dans cette étude que les données recueillies dans les lacs inexploités puisque l'on vise ici à mettre en évidence le processus d'acidification des eaux lacustres qui serait uniquement dû aux pluies acides.

Le programme d'acquisition de données du MENVIQ comprend un échantillonnage de printemps et un autre effectué pendant l'été pour chacun des lacs. Afin de minimiser les variations dans les paramètres physico-chimiques mesurés qui seraient dues à la saison d'échantillonnage, on utilisera pour cette étude seulement les données recueillies pendant la période estivale.

Ainsi, 65 lacs échantillonnés pendant l'été 1980 couvrant de façon plus ou moins uniforme le Québec méridional et provenant du projet "Réseau-lacs" ont été utilisés pour cette étude. Les paramètres

physico-chimiques mesurés dans cette campagne d'échantillonnage sont indiqués au tableau 3-1.

b) Lacs du bouclier canadien

Les lacs peu minéralisés étant les plus susceptibles d'être affectés par les précipitations acides, il est intéressant de considérer plus spécialement les lacs du bouclier canadien. Une certaine homogénéité, quant à la minéralisation de ces lacs est ainsi assurée et ceci facilitera l'analyse et l'interprétation des résultats qui seront obtenus lors de l'application des modèles. Ainsi 149 lacs situés sur le bouclier canadien et dont la couleur est inférieure à 50 Pt ont été sélectionnés.

De ces 149 lacs, 41 situés sur le bouclier ont été choisis dans les 65 lacs du projet Réseau-lacs, 93 lacs proviennent du projet Sauterelle et 15 lacs ont été échantillonnés par le Service Canadien de la Faune.

Le projet Sauterelle a été mis en oeuvre par le ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche (MLCP) et existe depuis 1976. L'objectif de ce programme est de fournir des informations qui faciliteront la gestion de la faune piscicole. Ces informations sont obtenues à partir de profils de température, d'oxygène dissous, de conductivité et de pH.

Tableau 3.1 : Paramètres physico-chimiques disponibles pour chacune des campagnes d'échantillonnage (tiré de Bobée et al., 1982).

Projets	pH		cond.		Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub>	Cl	Alca- linité	C inorg	Al	Mn	Cou- leur	Tanins et lignine	C org	Trans- parence T	Mode de prélève- ment
	Terrain	Labo	Terrain	Labo															
Réseau-Lacs (été)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	(X)	X	X	X	X	X	0-1.5 T
Sauterelle (été)	X		X		X	X	X	X	X	X		X	X		X		X	X	0-1.5 T
Service Cana- dien de la Faune	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	0-1 m

En 1980, une entente est intervenue entre le MLCP et le MENVIQ, afin d'établir un programme d'échantillonnage qui permettrait d'étudier spécifiquement les zones susceptibles d'être affectées par les pluies acides. C'est ainsi que durant l'été 1980, 93 lacs sur 135 sont retenus pour cette étude et sont échantillonnés dans le cadre du projet Sauterelle.

Les 15 derniers lacs retenus pour cette partie de l'étude sont ceux échantillonnés par le Service Canadien de la Faune. L'objectif de ce programme est de vérifier si les populations d'oiseaux aquatiques peuvent être influencées par les effets possibles des précipitations acides sur la production animale et végétale dans les eaux lacustres. Un échantillonnage a ainsi été réalisé pendant l'été et le printemps 1980 sur deux groupes de 24 lacs de petite taille. Les 15 lacs sélectionnés ici sont ceux échantillonnés pendant la saison estivale.

Les paramètres physico-chimiques mesurés pour les lacs du projet Sauterelle et ceux échantillonnés par le Service Canadien de la Faune sont indiqués au tableau 3.1.

La validité des données utilisées et la contribution des sels marins dans la concentration des ions majeurs mesurés dans les eaux lacustres échantillonnées ont été étudiées en détail par Bobée et al. [1982]. Une bonne précision analytique a été notée pour les ions  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  de même que pour la conductivité. Quant à la contribution

des sels marins dans la concentration des ions majeurs, des calculs ont montré que seul l'ion  $\text{Na}^+$  était affecté de façon significative et a dû être corrigé. L'étude de Bobée et al. [1982] a montré qu'il était préférable d'utiliser les valeurs de pH mesurées sur le terrain (celles obtenues au laboratoire étant seulement indicatives). Quant aux valeurs d'alcalinité totale utilisées, elles ont été reconstituées à partir du carbone inorganique total et du pH mesuré sur le terrain. L'emploi de l'alcalinité reconstituée est justifié par le fait qu'elle n'a pas été mesurée par les lacs du projet Sauterelle et qu'une certaine uniformité dans les données utilisées est nécessaire pour permettre une meilleure interprétation. De plus, la mesure de l'alcalinité a été obtenue en titrant jusqu'au point de virage de méthylorange; une telle procédure, pour de faibles alcalinités, conduit à des valeurs surestimées.

### 3.2 Applications

L'application des principaux modèles a été réalisée en utilisant les groupes homogènes de lacs délimités dans l'étude de Bobée et al. [1982] par la technique de classification ascendante hiérarchique, appliquée aux résultats de l'analyse factorielle des correspondances.

#### 3.2.1 Lacs du projet Réseau-lacs

Les quatre groupes de lacs obtenus de l'application de la technique de classification sont les suivants (figure 3.1):

- i) groupe A: faiblement minéralisé
- ii) groupe B: peu minéralisé
- iii) groupe C: moyennement minéralisé
- iv) groupe D: fortement minéralisé

Le tableau 3.2 présente, pour chacun de ces groupes, la moyenne des principaux paramètres physico-chimiques associés au phénomène d'acidification des eaux lacustres.

#### 3.2.1.1 Modèles de classification

L'application des deux principaux modèles de classification des lacs a été réalisée en utilisant les caractéristiques physico-chimiques des eaux du projet Réseaux-lacs.

##### a) Relations pH vs log [Ca<sup>+2</sup>]

La figure 3.2 montre les lacs du projet Réseau-Lacs sur un graphique pH vs log [Ca<sup>+2</sup>] et leur position par rapport à la droite

$$\text{pH} = 1.7 \log [\text{Ca}^{+2}] (\text{meq/l}) + 7.9 \quad (3.1)$$

suggérée par Henriksen (1979). Henriksen a suggéré que les lacs situés sous la courbe seraient acidifiés. Ce modèle indiquerait donc une

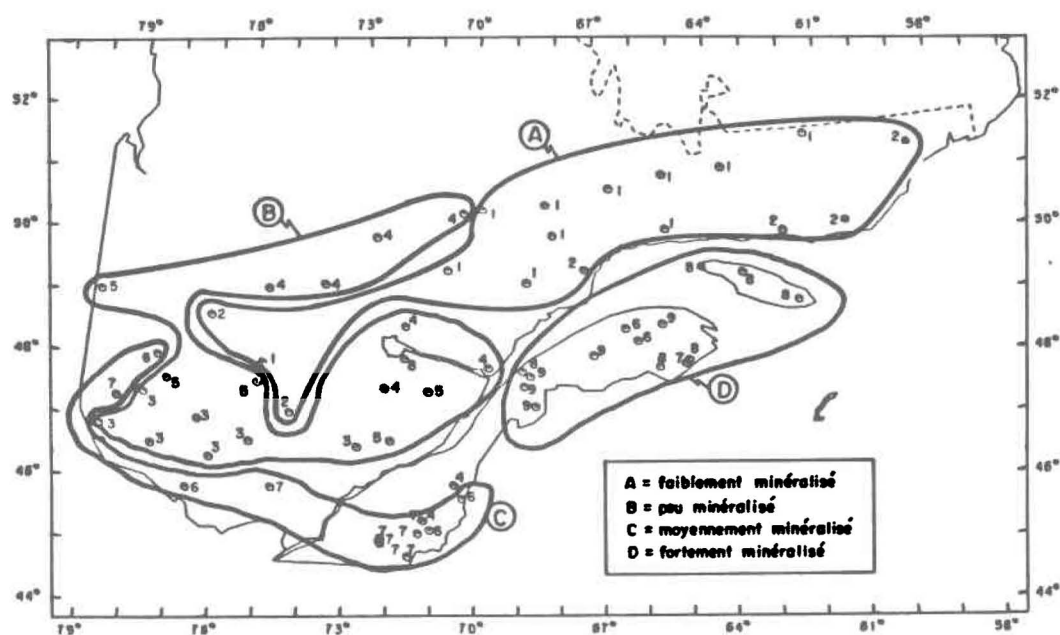


Figure 3.1 : Répartition géographique à l'échelle du Québec des groupes de lacs déterminés par analyse multivariée - projet Réseau-Lacs (tirée de Bobée *et al.*, 1982)



Tableau 3.2: Valeurs moyennes des principaux paramètres physico-chimiques reliés au processus d'acidification des eaux lacustres pour les groupes du projet Réseau-Lacs.

Paramètres Groupe	pH <sup>(a)</sup>	[Alc] (meq/l)	[SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] (meq/l)	[Ca <sup>+2</sup> ] (meq/l)	$\sum(z_i[M_i])$ (meq/l)
A (n = 17)	5.44 (5.64)	0.03	0.06	0.06	0.10
B (n = 21)	5.35 (5.78)	0.05	0.10	0.13	0.22
C (n = 15)	6.94 (7.16)	0.41	0.11	0.41	0.57
D (n = 12)	7.36 (7.62)	1.25	0.10	1.18	1.41
Total (n = 65)	5.61 (6.27)	0.35	0.09	0.37	0.49

(a) Les valeurs inscrites entre parenthèses dans la colonne des pH sont les valeurs médianes qui ont un plus grand sens physique. Ces valeurs sont incluses, car l'unité pH étant logarithmique, une moyenne arithmétique calculée à partir des ions H<sup>+</sup> peut être fortement influencée par les faibles valeurs de pH.

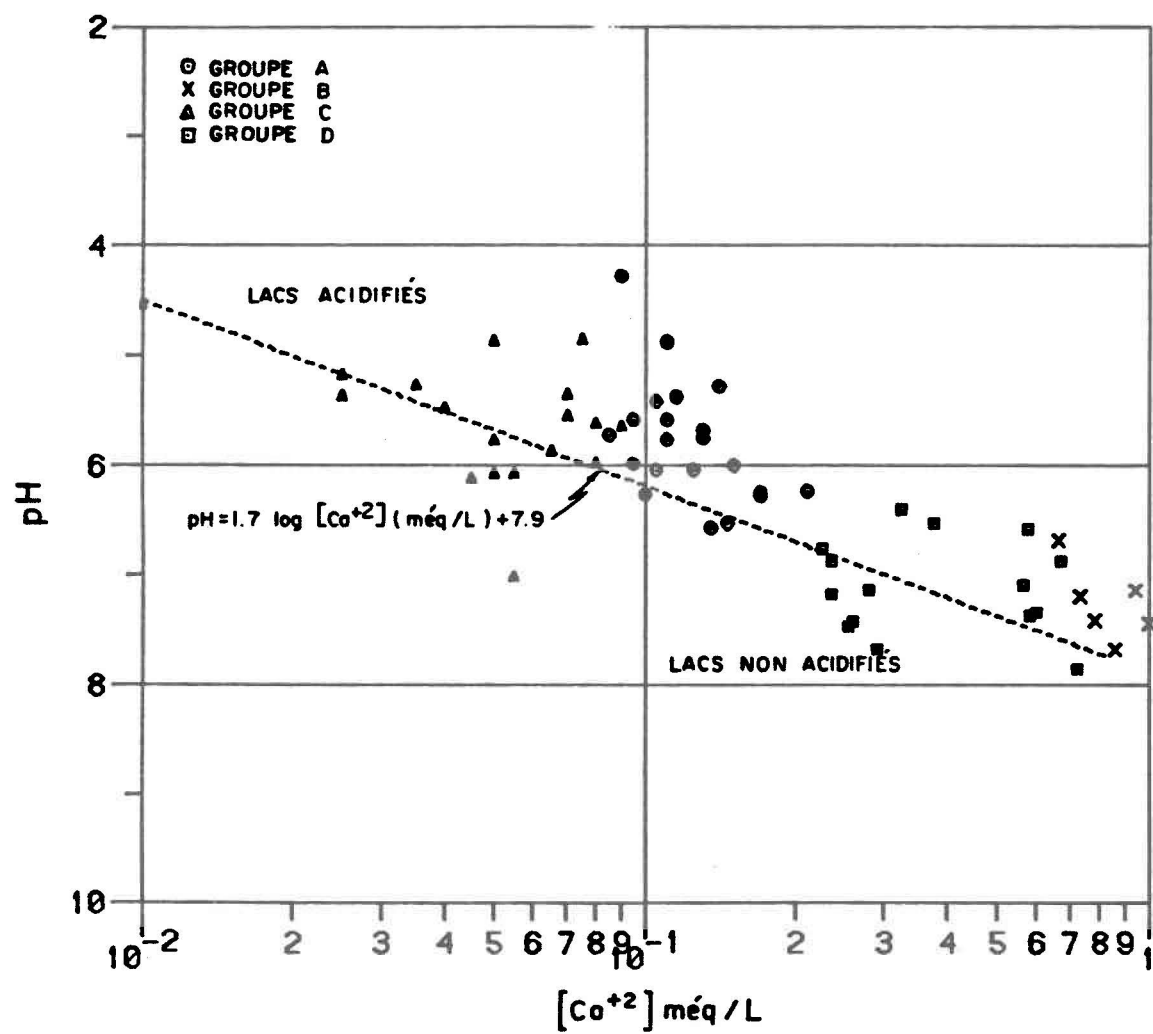


Figure 3.2 : Position des lacs du projet Réseau-lacs par rapport à la droite empirique de Henriksen (1979)

acidification marquée pour la plupart des lacs au Québec. Cette approche est tout de même critiquable. En effet, l'équation théorique reliant le pH et l'ion  $\text{Ca}^{+2}$  présentée à la section 2.3.1 peut s'écrire:

$$\text{pH} = \log [\text{Ca}^{+2}] + \log (2b) - \log K - \log p_{\text{CO}_2} \quad (3.2)$$

ou

$$\text{pH} = \log [\text{Ca}^{+2}] + \alpha \quad (3.3)$$

avec  $\alpha = \log (2b) - \log K - \log p_{\text{CO}_2}$

L'équation théorique (3.3) est de la même forme que (3.1) à la différence près que la pente de (3.1) n'est pas unitaire. Si on considère l'expression (3.3), il est facile d'imaginer que  $\alpha$  peut être très variable. En effet, dans le cas de la première composante de  $\alpha$ , on a:

$$b = \frac{\sum z_i [\text{M}_i]}{2 [\text{Ca}^{+2}]} = 1.58$$

avec un écart-type de 0.37 pour les 65 lacs du projet Réseau-lacs.

Pour les groupes A et D, les plus différents quant à leur minéralisa-

tion, les valeurs moyennes de  $b$  sont respectivement 1.73 et 1.22. On constate donc que les valeurs de  $b$  peuvent être très variables d'un groupe de lacs à un autre et, à plus forte raison, d'un lac à un autre. Quant à la valeur de  $K$ , on sait qu'elle peut varier avec la température et la force ionique alors que  $p_{\text{CO}_2}$  peut varier d'ordres de grandeur selon le type de bassin versant et également avec le temps [Stumm et Morgan, 1980]. Il apparaît donc erroné de conclure que les eaux de surface ont été acidifiées nécessairement et seulement si elles se retrouvent au-dessus de la droite d'Henriksen puisque des variations normales de  $b$ ,  $K$  et  $p_{\text{CO}_2}$  peuvent faire passer une eau d'un côté à l'autre de cette droite.

L'importance de la variation du facteur  $b$  peut être éliminée en utilisant  $\sum z_i [M_i]$  plutôt que  $[\text{Ca}^{+2}]$ . Le graphique pH vs  $\sum z_i [M_i]$  a été tracé à la figure 3.3; les trois droites ont été calculées avec l'équation (2.10) en considérant 3 valeurs de  $p_{\text{CO}_2}$  soient  $10^{-1.5}$ ,  $10^{-2.5}$ ,  $10^{-3.5}$  atm et  $K = 10^{-7.8}$ . La reconstitution de  $p_{\text{CO}_2}$  à partir de l'alcalinité totale et du pH conduit à une valeur moyenne de  $10^{-2.4}$  atm pour l'ensemble des lacs du projet Réseau-lacs. La figure 3.3 montre cependant des lacs qui sont situés au-dessus de la droite correspondant à  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5}$  atm; ceci suggère qu'une source de  $[\text{H}^+]$  autre que  $\text{H}_2\text{CO}_3$  a contribué à l'altération des minéraux dans les bassins de ces lacs [Kramer et Tessier, 1982].

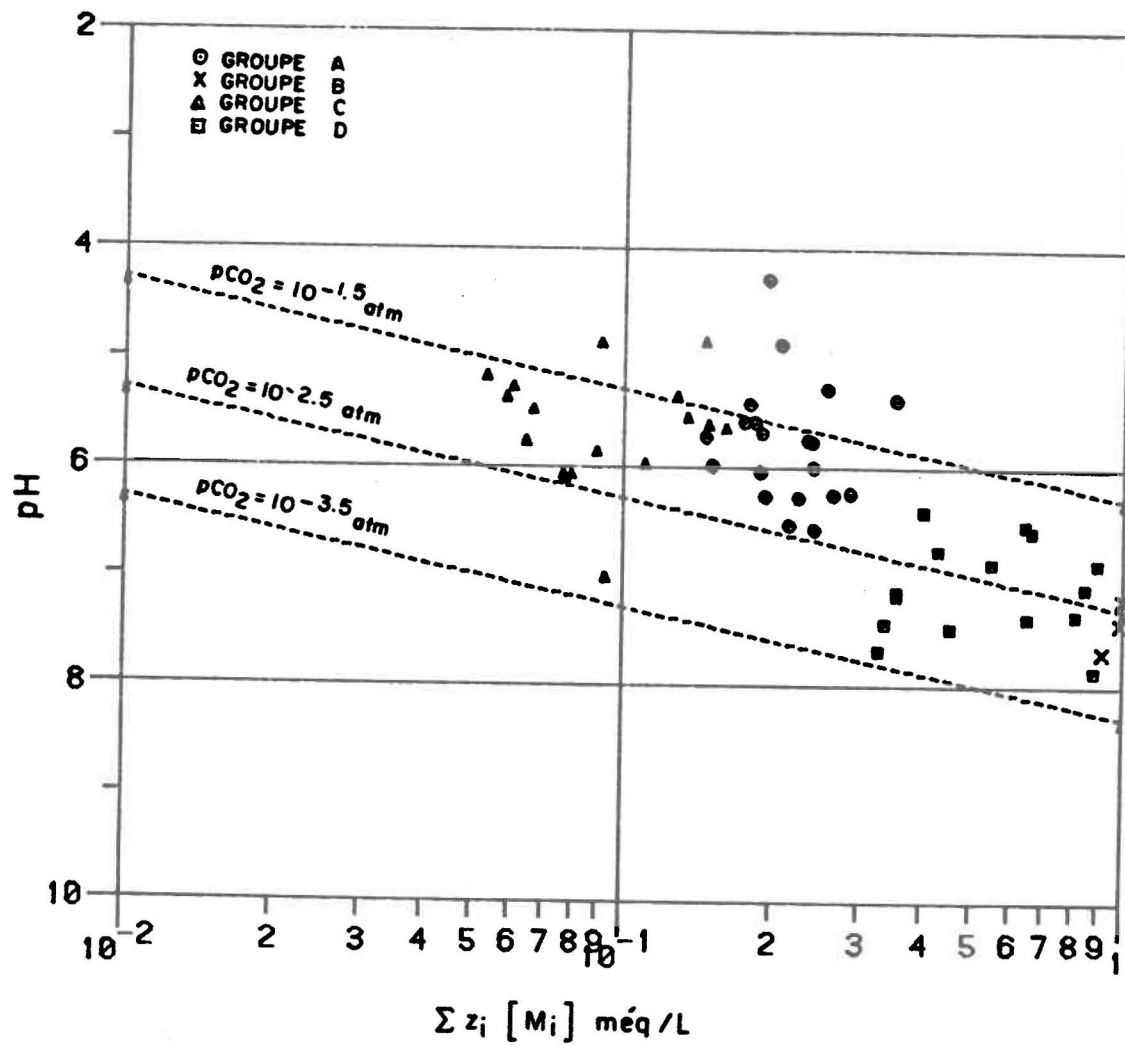


Figure 3.3 : Position des lacs du projet Réseau-Lacs par rapport à la droite  $\text{pH} = \log \Sigma z_i [M_i] - \log K - \log P_{\text{CO}_2}$ .

b) Développement de Henriksen [1980]

Comme Henriksen [1980] l'avait fait pour des lacs scandinaves, les droites  $\{[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]\}$  vs  $[SO_4^{-2}]$  ont été calculées pour les eaux du Québec en considérant deux gammes de valeurs de pH. On obtient les équations:

a)  $4.6 < \text{pH} < 4.8$  ( $n = 14, r = 0.56$ )

$$([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) \text{ (meq/l)} = 0.01 + 1.17 [SO_4^{-2}] \text{ (meq/l)}$$

b)  $5.2 < \text{pH} < 5.4$  ( $n = 39, r = 0.86$ )

$$([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) \text{ (meq/l)} = -0.01 + 1.41 [SO_4^{-2}] \text{ (meq/l)} \quad (3.5)$$

Ces droites sont tracées à la figure 3.4 de même que les régressions obtenues par Henriksen (voir figure 2.4). L'hypothèse d'égalité des coefficients des régressions calculées pour les eaux du Québec avec ceux obtenus par Henriksen a été vérifiée avec succès à un niveau de signification de 5%. Les régressions calculées pour les eaux du Québec ( $r$  et  $n$  plus petits) ayant cependant une variance expliquée plus faible (sans doute en raison d'échantillons de taille plus faible), l'application de ce modèle est effectuée en considérant les équations de régression calculées par Henriksen [1980]. La position des lacs du projet Réseau-Lacs sur la figure 3.4 indiquerait donc, d'après Henriksen, que la plupart des lacs sont des lacs bicarbonatés et que quelques-uns (groupe A) constituent des lacs de transition. Cette

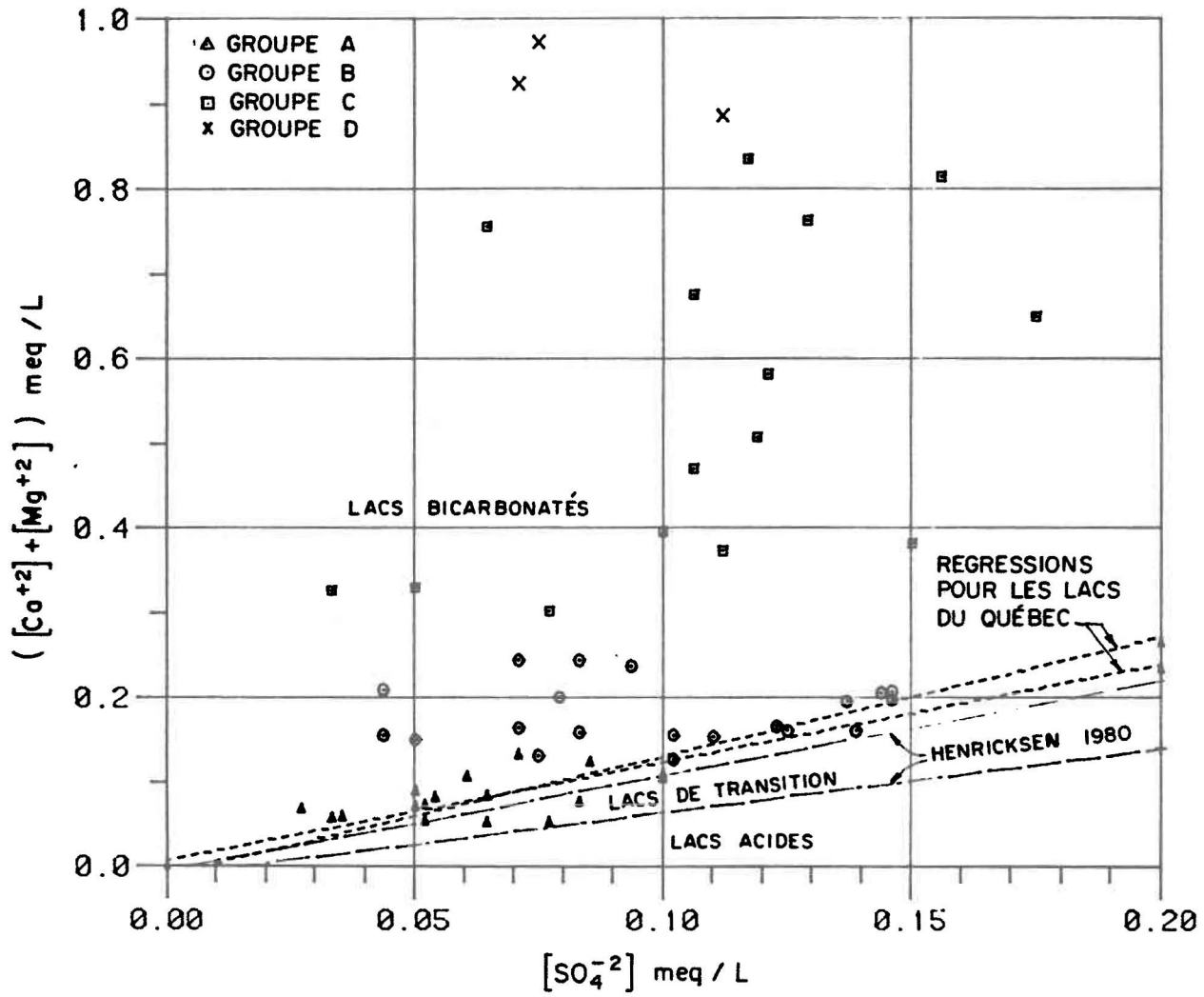


Figure 3.4 : Position des lacs du projet Réseau-Lacs sur le nomogramme de Henriksen (1980)

interprétation doit être nuancée car le développement de ce modèle repose sur plusieurs hypothèses (H1) à (H8). La constance du rapport  $b = \frac{\sum z_i [M_i]}{[Ca^{+2}]}$  (H3) et de  $p_{CO_2}$  (H7), pour les quatre groupes de lacs du projet Réseau-Lacs a été discutée au paragraphe précédent (3.2.1.1a). On avait alors mentionné que ces deux hypothèses semblaient être très discutables. De plus, si (H3) n'a pu être vérifié pour les lacs du projet Réseau-Lacs, il est probable que la constance du rapport  $\frac{\sum z_i [M_i]}{2[Ca^{+2}] + 2[Mg^{+2}]}$  (H6) ne pourra être vérifiée. Ces deux rapports étant évidemment fortement corrélés.

De plus, il n'est pas évident que le taux d'altération chimique des roches (H4) demeure constant avec l'accroissement de l'acidité des précipitations, ce qui pourrait entraîner une variation temporelle de  $\sum z_i [M_i]$ . On retrouve dans la littérature des versions contradictoires sur le sujet. Les travaux de Dickson (1975), Gjessing et al. (1976) et Dillon et al. (1979) ont indiqué une augmentation de  $\sum z_i [M_i]$  dans le temps alors que ceux de Malmer (1974) et de Watt et al. (1979) ont par contre indiqué une certaine stabilité de  $\sum z_i [M_i]$ . L'hypothèse (H5) voulant que  $[SO_4^{-2}]_{lacs}$  provienne uniquement des précipitations acides ne peut être généralisée pour l'ensemble du territoire québécois et est critiquable, car des sulfates peuvent être mis en solution lors de l'altération chimique des minéraux soufrés (tels le gypse et la pyrite) par les eaux de pluie.



De plus, il n'est pas évident que les relations (3.4) et (3.5), établies pour les lacs du Québec avec un plus grand échantillon, pourraient encore être considérées comme équivalentes à celles établies par Henriksen (figure 2.4). Il est logique de croire que certains paramètres physiques tels que la superficie des lacs échantillonnés, la superficie de bassins versants, le relief, l'altitude, etc., puissent influencer les relations du type (3.4) et (3.5).

On voit donc qu'il est dangereux d'affirmer qu'un lac est bicarbonaté, de transition ou acide en utilisant aveuglément le modèle de classification suggéré par Henriksen [1980] sur les lacs du projet Réseau-Lacs car les hypothèses qui le sous-tendent sont difficilement vérifiables ou tout simplement non vérifiées.

### 3.2.1.2 Evaluation du degré d'acidification

L'évaluation du degré d'acidification des eaux lacustres du projet Réseau-Lacs a été faite en calculant les sulfates en excès (équation 2.22) comme le suggère Henriksen (1979). On a voulu voir également ce que serait l'estimation de ce même paramètre en utilisant les équations (2.17)

$$[Alc] = 2b [Ca^{+2}] - 2 [SO_4^{-2}]$$

et (2-21)

$$DA = \sum z_i [M_i] - [Alc]$$

L'équation (2.17) suggère que  $[Alc]$  en fonction de  $[Ca^{+2}]$  devrait donner une ordonnée à l'origine négative dont la valeur absolue devrait être une estimation de  $[SO_4^{-2}]$ . L'utilisation de cette équation a été suggérée par Thompson (1980). Cette équation ne présente un intérêt que si les valeurs de  $[SO_4^{-2}]$  n'ont pas été mesurées. Par ailleurs, mentionnons que DA calculé avec l'équation (2.21) est également une estimation de  $[SO_4^{-2}]$  qui ne saurait remplacer une mesure directe de  $[SO_4^{-2}]$ . Les résultats de ces différents calculs sont donnés au tableau 3.3. L'application de (2.17) a été réalisée pour les lacs du projet Réseau-Lacs, en calculant pour chacun des groupes la régression linéaire  $[Alc]$  vs  $[Ca^{+2}]$  (annexe 1) tel que suggéré par Thompson (1980). Les résultats de l'application de cette équation (2.17) devraient indiquer une ordonnée négative en présence de  $[SO_4^{-2}]$  dans les eaux lacustres. Ce n'est pas ce qu'on observe au tableau 3.3 sauf pour l'ensemble des 65 lacs du projet Réseau-lacs où l'intervalle de confiance à 95 % sur "a" indique une ordonnée à l'origine franchement négative. Ceci démontre que l'équation (2.17) n'est pas très fiable pour estimer  $[SO_4^{-2}]$ . Elle repose d'ailleurs sur les hypothèses (H3) et (H5) qui sont discutables comme il a été mentionné précédemment.

Tableau 3.3: Évaluation du degré d'acidification des groupes de lacs du projet Réseau-lacs : estimations de  $[SO_4^{-2}]$  (meq/l)

Modèle Groupe	$[SO_4^{-2}]^a$ excès	$DA^b = \sum Z_i [M_i] - [Alc]$	Valeur de "a" dans $[Alc] = a + 2b[Ca^+]^c$ avec un intervalle de confiance à 95%
A	0.06	0.06	+0.03 ±0.05
B	0.10	0.16	-0.07 ±0.07
C	0.10	0.16	+0.07 ±0.14
D	0.10	0.17	0.05 ±0.25
TOTAL	0.09	0.14	-0.04 ±0.02

a : calculé avec l'équation (2-22) et correspond à peu de chose près à  $[SO_4^{-2}]$  mesuré dans les lacs

b : calculé avec l'équation (2-21)

c : calculé avec l'équation (2-17)

Les valeurs de  $[Ca^{+2}]$ ,  $[Mg^{+2}]$ ,  $[K^+]$ ,  $[Na^+]$  étant disponibles, les régressions  $[Alc]$  vs  $(\sum z_i [M_i])$  ont pu être calculées (Annexe 1). L'effet de la variabilité de  $b$  a ainsi été éliminé et l'ordonnée à l'origine obtenue pour les 65 lacs du projet Réseau-Lacs a été évaluée comme étant  $-0.11$  étant différent de 0 à un niveau de signification de 5 %, ce qui semblerait améliorer les résultats obtenus à partir de l'application de (2-17). Il faut toutefois garder à l'esprit que ce résultat provient d'une régression linéaire ajustée à un échantillon et que le calcul des intervalles de confiance est essentiel pour l'interprétation des résultats. De plus, certains tests statistiques s'imposent lorsqu'on utilise la relation  $[Alc]$  vs  $\sum z_i [M_i]$ ; il est, par exemple, important de tester l'hypothèse que l'ordonnée à l'origine est nulle. L'emploi d'un tel modèle nécessite donc de vérifier avec soin les hypothèses physico-chimiques sous-jacentes mais il est également important d'examiner la validité des hypothèses mathématiques qui sont à la base des modèles régressifs entre deux variables (cf. chapitre 4).

L'expression (2.21) a également été utilisée pour évaluer le degré d'acidification. Les résultats montrés au tableau 3.3 doivent cependant être nuancés car l'hypothèse (H4) sur laquelle repose principalement le développement de ce modèle n'a pas encore été démontrée clairement. On notera cependant qu'une augmentation, dans le temps, de  $\sum z_i [M_i]$  devrait mener à une surestimation de DA.

Quant à l'utilisation de (2.22) pour évaluer le degré d'acidification d'un groupe de lacs, ce semble être l'équation la plus juste car (2.17) et (2.21) ne représentent en réalité que des mesures indirectes de  $[SO_4^{-2}]$  en excès (Kramer et Tessier, 1982). Des mesures de  $[SO_4^{-2}]$  dans les eaux lacustres étant disponibles pour notre étude, on doit donc considérer le degré d'acidification évalué par (2.22) plus juste que celui calculé à partir de (2.17) et (2.21). Il faut cependant s'assurer que l'hypothèse (H5) soit vérifiée (et il est logique de croire qu'elle ne l'est pas toujours) avant d'interpréter les résultats de (2.22) comme étant représentatifs du degré d'acidification provoqué par les pluies acides.

#### 3.2.1.3 Modèles prévisionnels

Pour chacun des groupes du projet Réseau-lacs, les modèles de Henriksen (1980) et de Thompson et Bennett (1980) ont été appliqués en considérant les valeurs moyennes des paramètres concernés. Dans le cas du pH, les valeurs médianes de chacun des groupes ont alors été utilisées.

##### a) Modèle de Henriksen (1980)

L'application de ce modèle a été réalisée en deux étapes:

- i) Dans un premier temps, on a utilisé les équations de régressions établies par Henriksen (1980) pour des valeurs moyennes

de pH de 5.3 et 4.7:

$$[\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}] = -5 + 1.13 [\text{SO}_4^{-2}]_{\text{lac}} \quad (3.6)$$

$$[\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}] = -11 + 0.75 [\text{SO}_4^{-2}]_{\text{lac}} \quad (3.7)$$

Ces équations ont été utilisées afin d'évaluer les valeurs de  $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{lac}}$  qu'on retrouverait, pour chacun des groupes de lacs, si le pH médian devenait égal à 5.3 et 4.7. Ces valeurs de pH correspondent aux limites respectives établies par Henriksen entre les lacs bicarbonates et les transitions et entre les lacs de transition et les lacs acides. Cette première phase d'application du modèle a été réalisée en supposant que  $(2[\text{Ca}^{+2}] + 2[\text{Mg}^{+2}])$  demeure constant dans le temps. Les valeurs de  $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{lac}}$  ainsi obtenues sont celles correspondant à la valeur moyenne de  $(2[\text{Ca}^{+2}] + 2[\text{Mg}^{+2}])$  de chacun des groupes dans (3.6) et (3.7).

- ii) En second lieu, le modèle a été appliqué en utilisant la relation développée par Henriksen (1980)

$$[\text{H}^+]_{\text{pluie}} = \frac{[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{lac}} + 22.3}{2.60} \quad (3.8)$$

Les valeurs de pH des précipitations correspondant aux concentrations de  $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{lac}}$  évaluées en i) pour chacun des groupes de lacs ont ainsi été calculées.

Les résultats de l'application du modèle de Henriksen (1980) sont indiqués au tableau 3.4

Ce modèle suggère que des concentrations moyennes en  $\text{SO}_4^{-2}$  de 0.41 et 0.63 méq/l seraient enregistrées dans l'ensemble des 65 lacs du projet Réseau-lacs si leur pH médian chutait respectivement à 5.3 et 4.7. Les valeurs de pH des précipitations correspondant à ces concentrations en  $\text{SO}_4^{-2}$  seraient alors de 3.8 et 3.6. Les hypothèses (H1 @ H8) à la base de l'élaboration de ce modèle ont déjà été discutées à la section 3.2.1 b). On n'avait alors mentionné que :

- i) (H3) et (H6) ne sont pas vérifiées pour les lacs du projet Réseau-lacs
- ii) (H4) n'a pas été clairement démontrée jusqu'à ce jour
- iii) (H5) ne peut être acceptée sans crainte de se tromper et que
- iv) la variabilité temporelle de  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  entre en contradiction avec (H7).

En plus de ces hypothèses, il faut tenir compte du fait que ce modèle a été développé en Europe du Nord et que les caractéristiques morphométriques des bassins versants étudiés par Henriksen peuvent être différentes de celles des bassins du projet Réseau-Lacs et par conséquent influencer la fiabilité des résultats obtenus. Il y a donc lieu d'être prudent dans leur interprétation.

Tableau 3.4: Prédiction, d'après les modèles de Henriksen et de Thompson et Bennett, des valeurs de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  et pH des précipitations correspondant à des valeurs de pH 5.3 et 4.7 dans les eaux de surface : groupes du projet Réseau-lacs

Groupe	$[SO_4^{-2}]_{actuel}$ (meq/l)	$[Alc]_{actuel}$ (meq/l)	pH actuel médian	pH pour $[SO_4^{-2}]_{lac} = 0$	$[SO_4^{-2}]_{lac}$ pour $pH_{lac} = 5.3$ (meq/l)		$[SO_4^{-2}]_{lac}$ pour $pH_{lac} = 4.7$ (meq/l)	
				Thompson et Bennet, 1980 a	Henriksen (1981) b	Thompson et Bennett, 1980 c	Henriksen 1980 b	Thompson et Bennett, 1980 c
A	0.06	0.03	5.64	6.10	0.08 (4.43) d	0.08 (4.41)	0.12 (4.26)	- -
B	0.10	0.05	5.78	6.24	0.16 (4.15)	0.133 (4.22)	0.25 (3.98)	0.15 (4.18)
C	0.11	0.41	7.16	7.26	0.49 (3.71)	-	0.74 (3.53)	- -
D	0.11	1.25	7.62	7.66	1.23 (3.32)	-	1.85 (3.14)	- -
TOTAL	0.09	0.35	6.27	6.37	0.41 (3.78)	0.40 (3.79)	0.63 (3.60)	- -

a : calculé à partir de l'équation (2.25)

b : calculé à partir des équations (3.6) et (3.7) établies par Henriksen (1980) (3.6) et (3.7)

c : calculé à partir de (2.24)

d : Les valeurs entre parenthèses dans le tableau sont les valeurs de pH des précipitations correspondant aux valeurs de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  prédites; elles ont été calculées à partir de l'équation (3.8).



b) Modèle de Thompson et Bennett (1980)

Le modèle de Thompson et Bennett (1980) a été appliqué en utilisant les équations (2.24) et (2.25). L'équation (2.24) a servi à évaluer les concentrations moyennes de  $\text{SO}_4^{-2}$  qu'il serait possible de retrouver dans chacun des groupes du projet Réseau-Lacs si leur pH médian devenait égal à 5.3 et 4.7. Ces valeurs de pH correspondent aux seuils indiqués par Henriksen (1980) et ont été utilisées afin de pouvoir comparer les résultats de ces deux modèles. Quant à l'équation (2.25), elle a été utilisée pour évaluer le pH pré-acidification de chacun des groupes du projet Réseau-Lacs. Il faut prendre note que les valeurs moyennes de  $[\text{Alc}]$  ont été utilisées dans (2.24) et (2.25) au lieu de  $[\text{HCO}_3^-]$  et sont considérées comme étant équivalentes à  $[\text{HCO}_3^-]$ .

Les résultats obtenus du modèle de Thompson et Bennett sont indiqués au tableau 3.4

La plage d'application du modèle de Thompson et Bennet (1980) est limitée par la valeur limite de sulfates correspondant à  $[\text{SO}_4^{-2}]_L = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]_1 + [\text{SO}_4^{-2}]$  (voir section 2.5). Il est toutefois à remarquer que, lorsqu'applicable les résultats obtenus sont semblables à ceux provenant du modèle de Henriksen (1980) si on compare  $[\text{SO}_4^{-2}]_{\text{lac}}$  correspondant à des valeurs de pH de 5.3 et 4.7 (voir tableau 3.4). Ainsi ce modèle suggérerait une concentration en sulfates de 0.40 méq/l si le pH median de l'ensemble des 65 lacs du projet Réseau-lacs chutait à 5.3.

Cette augmentation de  $[SO_4^{-2}]$  serait provoquée par des précipitations de pH 3.79 (d'après Henriksen (1980), équation (3.8)).

En ce qui concerne les valeurs de pH pré-acidification ( $[SO_4^{-2}]_{lac} = 0$ ) les résultats du tableau 3.4 suggèrent que le pH des groupes de lacs les moins minéralisés, A et B, aurait baissé davantage (~0.5 unité) que celui des eaux plus minéralisées (~0.1 unité).

Les hypothèses (H4), (H5) et (H7) constituent la base du développement du modèle de Thompson et Bennett. Ces hypothèses étant critiques (voir 3.2.1.1 a et b) et ayant considéré  $[Alc] = [HCO_3^-]$ , il est donc important de tenir compte de ces faits et de nuancer l'interprétation des résultats obtenus de ce modèle.

### 3.2.2 Lacs du bouclier canadien

Comme cela a été effectué pour les lacs du projet Réseau-lacs, la technique de classification ascendante hiérarchique a été appliquée sur les 149 lacs du bouclier canadien selon la méthodologie décrite par Bobée et al. (1982). Cinq principaux groupes ont ainsi été discriminés et sont distingués par leur minéralisation, leurs valeurs d'alcalinité et de pH, et leur contenu en sulfates. Leur répartition géographique est montrée à la figure 3.5. Le tableau 3.5 présente les moyennes des principaux paramètres physico-chimiques, reliés au processus d'acidification des eaux lacustres, pour chacun de ces cinq groupes. L'applica-

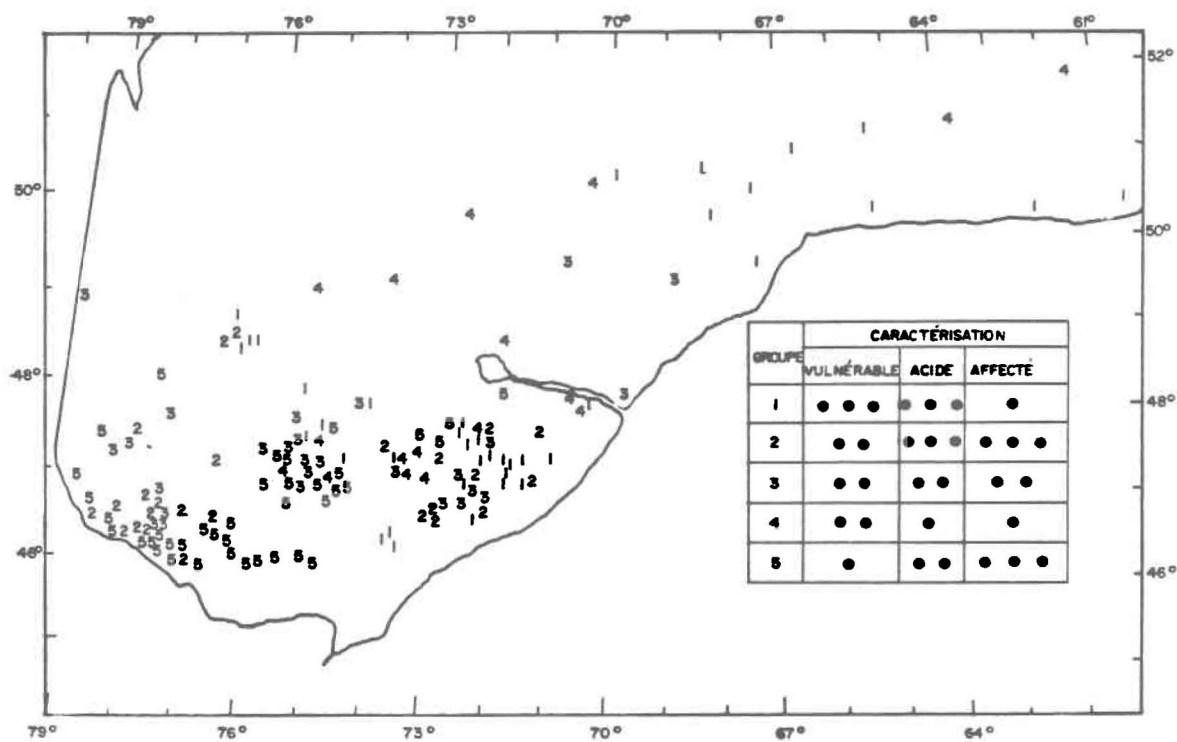


Figure 3.5 : Répartition géographique des groupes de lacs du bouclier déterminés par analyse multivariée (Bobée et al., 1982)

Tableau 3.5: Valeurs moyennes des principaux paramètres physico-chimiques reliés aux processus d'acidification des eaux lacustres pour les groupes de lacs du bouclier canadien.

Groupe	Paramètres (a) pH	[Alc] (meq/l)	[SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ] (meq/l)	[Ca <sup>+2</sup> ] (meq/l)	$\sum z_1 [M_1]$ (meg/l)
1 (n = 39)	4.54 (5.25)	0.01	0.08	0.07	0.14
2 (n = 27)	4.77 (5.10)	0.00	0.12	0.11	0.22
3 (n = 27)	5.75 (5.80)	0.03	0.11	0.11	0.19
4 (n = 16)	6.19 (6.25)	0.09	0.08	0.12	0.19
5 (n = 40)	6.03 (6.32)	0.18	0.14	0.26	0.38
TOTAL (n = 149)	4.95 (5.67)	0.07	0.11	0.14	0.23

(a) Les valeurs inscrites entre parenthèses dans la colonne des pH sont les valeurs médianes qui ont un plus grand sens physique. Ces valeurs sont incluses, car l'unité pH étant logarithmique, une moyenne arithmétique calculée à partir des ions H<sup>+</sup> peut être fortement influencée par les faibles valeurs de pH.

tion des modèles, pour les lacs du bouclier canadien ayant été réalisée de la même manière que pour les lacs du projet Réseau-lac, on se contentera principalement de présenter dans cette section que les résultats qui ont été obtenus puisque les arguments permettant de les interpréter sont les mêmes que ceux qui ont été mentionnés au paragraphe 3.2.1. Toutefois lorsque certaines particularités seront rencontrées, elles seront soulignées .

### 3.2.2.1 Modèles de classification

#### a) Relations pH vs log [Ca<sup>2+</sup>]

À la figure 3.6, les lacs du bouclier canadien ont été pointés sur un graphique pH vs log [Ca<sup>2+</sup>] et comparés avec la droite empirique suggérée par Henriksen (1979),

$$\text{pH} = 1.7 \log [\text{Ca}^{+2}] + 7.9$$

D'après l'interprétation de Henriksen, la plupart des lacs du bouclier seraient acides. Il faut cependant se rappeler que le facteur  $\alpha$  dans l'équation 3.3 peut être très variable. Cette variabilité est démontrée encore ici puisque la valeur moyenne du coefficient b pour les groupes de lacs du bouclier varie entre 1.70 et 2.05. La valeur moyenne de b pour les 149 lacs est 1.86 avec un écart-type de 0.89. On voit donc que (H3) n'est pas vérifiée pour les lacs du

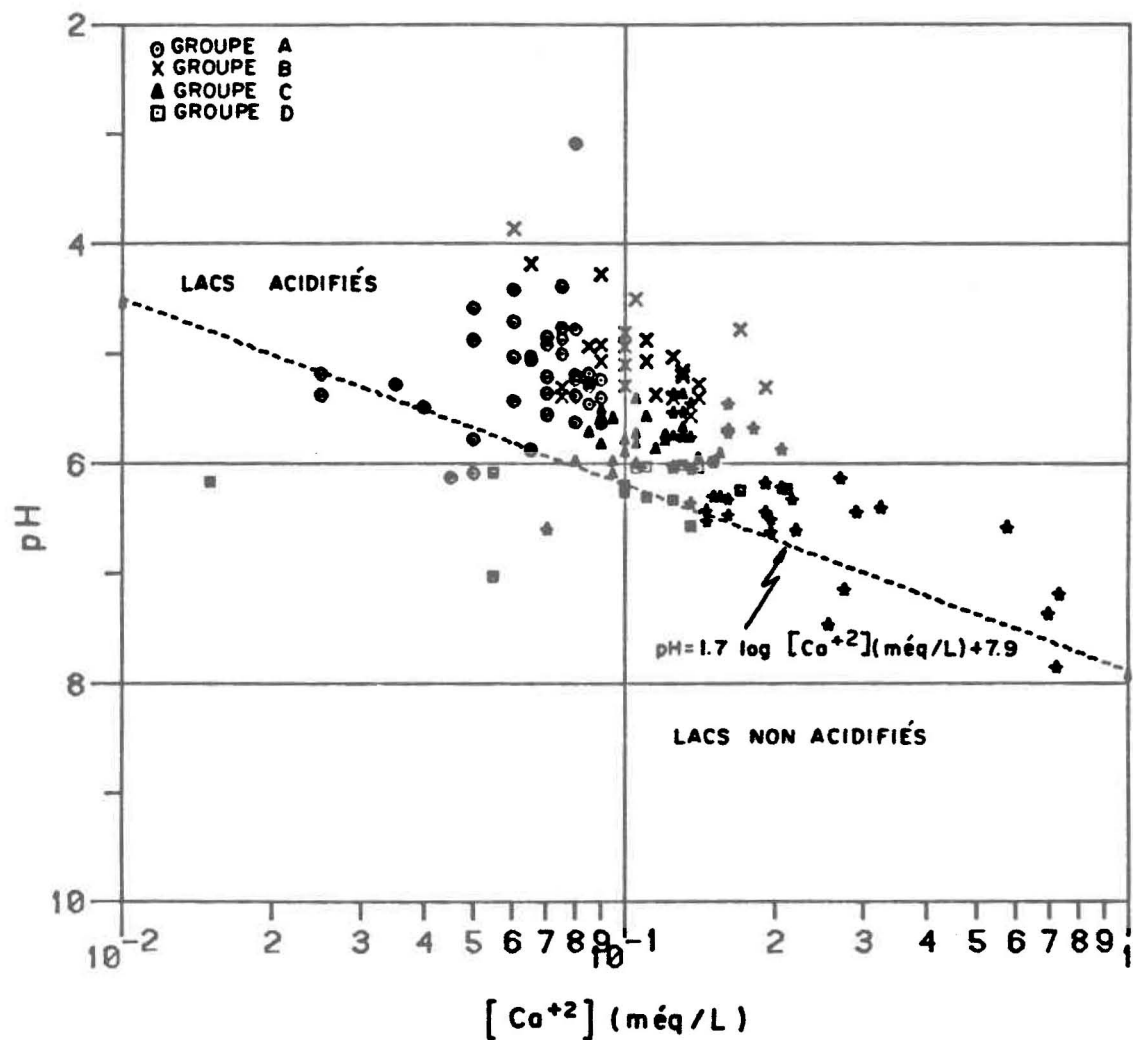


Figure 3.6 : Position des lacs du bouclier canadien par rapport à la droite empirique de Henriksen (1979)

bouclier. La constance des autres facteurs dans  $\alpha$ ,  $K$  et  $P_{CO_2}$ , a été discutée à la section 3.2.1.1. On voit donc qu'il est dangereux d'affirmer que la plupart des lacs du bouclier canadien sont acides si on utilise uniquement les résultats du modèle de Henriksen (1979).

La figure 3.7 montre ces mêmes lacs sur un graphique pH vs  $\sum z_i[M_i]$ . Sur cette figure sont tracées les droites (éq 2.10)

$$pH = \log \sum z_i [M_i] - \log K - \log P_{CO_2}$$

pour  $P_{CO_2} = 10^{-5}$ ,  $10^{-2.5}$  et  $10^{-3.5}$  atm

On a relevé pour ces lacs que la reconstitution de  $P_{CO_2}$  à partir de  $[Alc]$  et pH indiquait une valeur moyenne de  $10^{-2.5}$  atm. La majorité des lacs du bouclier canadien étant situés au-dessus de la droite correspondant à  $P_{CO_2} = 10^{-2.5}$  atm, ceci suggérerait donc qu'une source de  $H^+$ , autre que  $H_2CO_3$ , aurait contribué à l'altération des minéraux sur ces bassins versants (Kramer et Tessier, 1982).

#### b) Développement de Henriksen (1980)

Tel que suggéré par Henriksen, les lacs du bouclier canadien ont été positionnés sur un graphique ( $[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]$ ) vs  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  (figure 3.8). Il a été mentionné à la section 3.2.1.1 b) que les relations  $[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]$  vs  $[SO_4^{-2}]_{lacs}$  pour pH = 5.3 et pH = 4.7 établies pour les lacs du Québec (équations (3.4) et (3.5) n'étaient pas bien définies ( $r$  et  $n$  petits). On avait cependant calculé qu'elles pouvaient

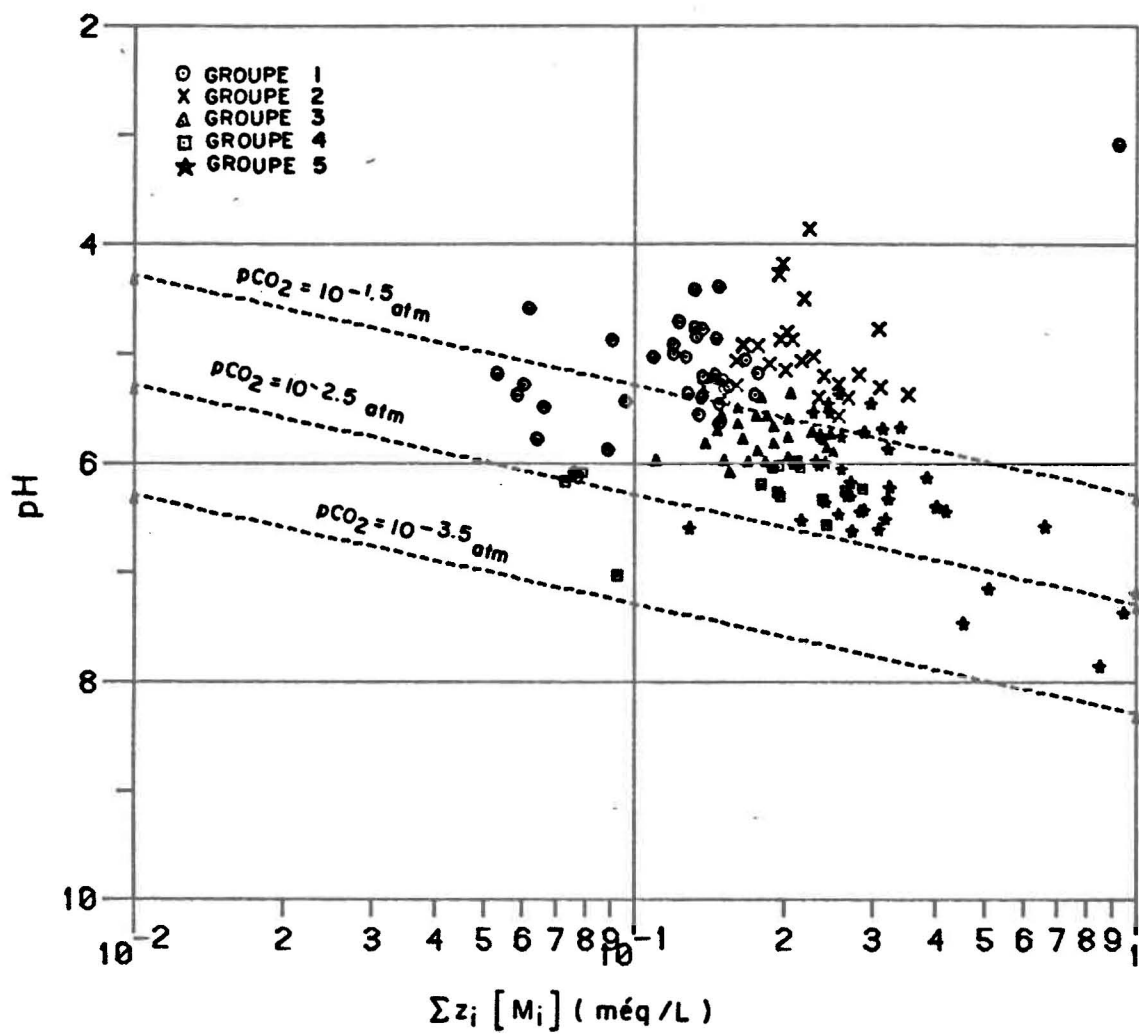


Figure 3.7 : Position des lacs du bouclier canadien par rapport à la droite  $pH = \log \Sigma z_i [M_i] - \log K - \log P_{CO_2}$



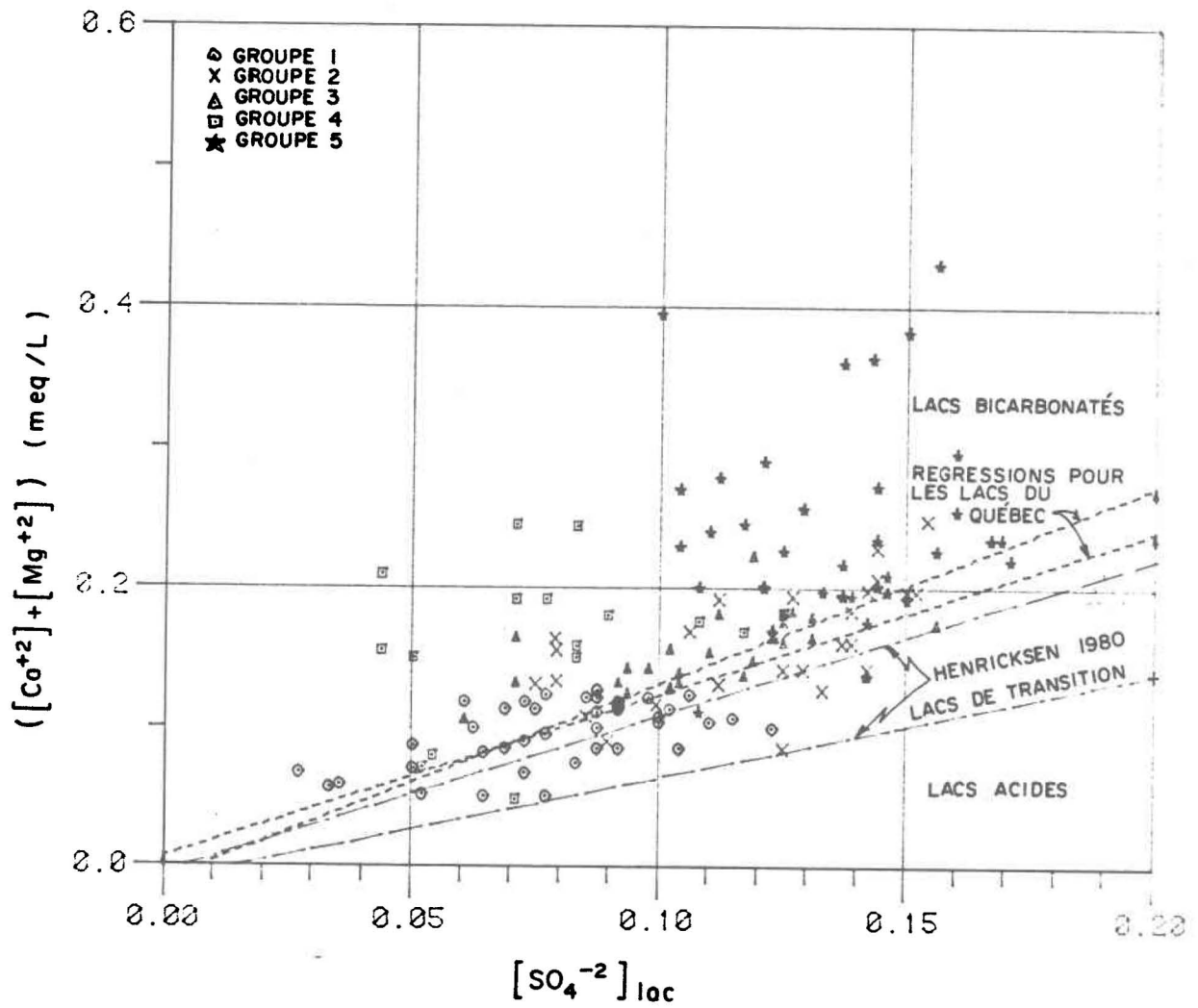


Figure 3.8 : Position des lacs du bouclier canadien sur le nomogramme de Henriksen (1980)

statistiquement être considérées comme étant équivalentes à celles établies par Henriksen (équations (3.6) et (3.7)) et ce, à un niveau de signification de 5 %. L'application de ce modèle, pour les lacs du bouclier canadien, a donc également été effectuée en utilisant les équations (3.6) et (3.7) pour distinguer les lacs bicarbonatés, les lacs de transition et les lacs acides. Le nomogramme de Henriksen (figure 3.8) suggérerait donc que la plupart des lacs du bouclier canadien sont bicarbonatés. Cependant les hypothèses, (H1) à (H8), sous-jacentes au développement de ce modèle sont discutables et les mêmes arguments que ceux présentés à la section 3.2.1.1 b) s'appliquent ici.

#### 3.2.2.2 Évaluation du degré d'acidification

Les équations (2.17), (2.21) et (2.22) ont été utilisées pour évaluer le degré d'acidification des cinq groupes de lacs du bouclier canadien. Les résultats sont montrés au tableau 3.6. Rappelons que (2.17) et (2.21) ne constituent que des estimations de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  et qu'elles ne sauraient remplacer la mesure de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  (équation (2.22)).

Les régressions  $[Alc] = a + 2b[Ca^{+2}]$  ont été calculées pour chacun des groupes du bouclier afin d'appliquer l'équation (2.17). Les résultats sont montrés à l'annexe 1. Les valeurs de "a" pour chacun des groupes sont indiquées au tableau 3.6. En présence de  $[SO_4^{-2}]$ , la valeur de "a" devrait être négative, ce qui n'est vérifié que pour le groupe 5. On doit donc en conclure que cette méthode n'est pas très

Tableau 3.6 : Évaluation du degré d'acidification des groupes de lacs du bouclier canadien; estimations de  $[SO_4^{-2}]$  (még/l)

Groupe	Modèle	$[SO_4^{-2}]^a_{\text{excès}}$	$DA^b = \sum z_i [M_i] - [Alc]$	Valeur de "a" dans $[Alc] = a + 2b[Ca^{+2}]^c$ avec intervalle de confiance à 95 %
1		0.08	0.13	0.02 ± 0.02
2		0.12	0.22	0.00 ± 0.01
3		0.11	0.16	0.04 ± 0.03
4		0.08	0.10	0.07 ± 0.04
5		0.14	0.20	-0.11 ± 0.02
TOTAL		0.11	0.17	-0.08 ± 0.02

a : calculé avec l'équation (2-22) et correspond à peu de chose près à  $[SO_4^{-2}]$  mesuré dans les lacs

b : calculé avec l'équation (2-21)

c : calculé avec l'équation (2-17)

fiable pour estimer les valeurs de  $[SO_4^{-2}]$  dans les eaux lacustres du bouclier canadien. Afin d'éliminer l'hypothèse (H3) de (2.17), on a également calculé les régressions  $[Alc] = a + b \sum z_i [M_i]$ . Ces résultats sont également inclus à l'annexe 1 et indiquent une ordonnée à l'origine de -0.12 (donc  $[SO_4^{-2}] = 0.12$  méq/l) en considérant le total des 149 lacs du bouclier canadien. On constate donc que cette valeur se rapproche d'avantage de  $[SO_4^{-2}]_{excès} = 0.11$  méq/l calculé avec l'équation (2.22), si on la compare à celle calculée en utilisant  $[Alc] = a + 2b [Ca^{+2}]$  (voir tableau 3.6). On remarque également au tableau 3.6, que l'application de l'équation (2.21) conduit à une surestimation de  $[SO_4^{-2}]_{excès}$  pour les lacs du bouclier canadien. La même constatation avait été faite pour les lacs du projet Réseau-lacs.

### 3.2.2.3 Modèles prévisionnels

Les résultats obtenus des modèles de Henriksen (1980) et de Thompson et Bennett (1980) sont indiqués au tableau 3.7. Comme il avait été fait pour les lacs du projet Réseau-lacs, on a calculé, avec ces deux modèles, les valeurs de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  qui serait enregistrées dans chacun des groupes de lacs du bouclier si leur pH median chutait à 5.3 et 4.7. Pour se faire, on s'est servi des équations (3.6) et (3.7) pour appliquer le modèle de Henriksen et de (2.24) dans le cas du modèle de Thompson et Bennett. À l'aide de l'équation (3.8), établie par Henriksen, on a ensuite calculé le pH des précipitations qui provoquerait cette augmentation de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  (ou cette baisse de  $pH_{lac}$ ).

Tableau 3.7: Prédiction d'après les modèles de Henriksen et de Thompson et Bennett, des valeurs de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  et de pH des précipitations correspondant à des valeurs de pH de 5.3 et 4.7 dans les eaux de surface : groupes du bouclier canadien

Groupe	$[SO_4^{-2}]_{actuel}$ (meq/l)	$[Alc]_{actuel}$ (meq/l)	pH actuel médian	pH pour $[SO_4^{-2}] = 0$	$[SO_4^{-2}]$ pour pH = 5.3 (meq/l)		$[SO_4^{-2}]$ pour pH = 4.7 (meq/l)	
				a) Thompson et Bennett, 1980	b) Henriksen (1981)	c) Thompson et Bennett, 1980	b) Henriksen 1980	c) Thompson et Bennett, 1980
1	0.08	0.01	5.25	6.20	0.09	0.08	0.14	—
2	0.12	0.00	5.10	6.71	d) (4.37)	(4.42)	(4.20)	—
3	0.11	0.03	5.80	6.48	0.15 (4.19)	0.12 (4.27)	0.23 (4.02)	—
4	0.08	0.09	6.25	6.51	0.14 (4.20)	0.13 (4.23)	0.22 (4.03)	—
5	0.14	0.18	6,32	6.57	0.15 (4.18)	0.16 (4.16)	0.23 (4.01)	—
					0.30 (3.90)	—	0.46 (3.73)	—
TOTAL	0.11	0.07	5.67	6.09	0.17 (4.13)	0.15 (4.19)	0.27 (3.96)	0.17 (4.14)

a) calculé à partir de (2.25)

b) calculé à partir des équations (3.6) et (3.7) établies par Henriksen (1980)

c) calculé à partir de l'équation (2.24).

d) les valeurs entre parenthèses dans le tableau sont les valeurs de pH des précipitations correspondants aux valeurs de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  prédites; elles ont été calculées à partir de l'équation (3.8).

Finalement, l'équation (2.25) a été utilisée, tel que suggéré par Thompson et Bennett (1980), pour calculer le pH (median) pré-acidification de chacun des groupes de lacs du bouclier.

Comme il avait été constaté pour les groupes de lacs du projet Réseau-lacs, les résultats du tableau 3.7 indiquent que les valeurs de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$ , correspondant à  $pH_{lac} = 5.3$  et  $pH_{lac} = 4.7$ , calculées par les modèles de Thompson et Bennett (équation (2.24)) et de Henriksen (équations (3.6) et (3.7)), sont semblables. C'est ainsi que le modèle de Henriksen (1980) suggère que des concentrations moyennes en  $SO_4^{-2}$  de 0.17 et 0.27 még/l seraient enregistrées dans l'ensemble des 149 lacs du bouclier si leur pH median chutait respectivement à 5.3 et 4.7. Pour ces mêmes valeurs de pH médian, le modèle de Thompson et Bennett suggérerait que des valeurs de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  de 0.15 et 0.17 méq/l. Ces concentrations en  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  seraient provoquées par des précipitations de pH variant entre 4.0 et 4.2. De plus, les valeurs de pH pré-acidification (pour  $[SO_4^{-2}]_{lac} = 0$ ), indiqueraient qu'une baisse de 0.4 unité de pH aurait été causée par les pluies acides.

Si, on compare ces résultats avec ceux obtenus pour les groupes de lacs du projet Réseau-lacs, on constate que :

- i) Les valeurs de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  correspondant à  $pH_{lac} = 5.3$  et  $pH_{lac} = 4.7$  sont plus faibles pour les lacs du bouclier.
- ii) Le pH des précipitations nécessaires pour provoquer ces valeurs de

$[SO_4^{-2}]_{lac}$  est plus élevé pour les lacs du bouclier canadien.

iii) Sur le territoire du bouclier, une baisse de  $pH_{lac}$  plus importante aurait été causée par les pluies acides.

Cependant ces interprétations suggérées par Henriksen (1980) et Thompson et Bennett (1980) doivent être nuancées. Pour se faire, les mêmes arguments que ceux émis à la section 3.2.1.3 s'appliquent ici.

### 3.3 Discussion

L'impossibilité de vérifier toutes les hypothèses reliées à chacun des modèles présentés dans ce chapitre rend dangereux d'en interpréter les résultats sans les nuancer. De l'application des trois principaux types de modèle, on retient les points suivants :

#### . Modèles de classification

Il est difficile d'affirmer qu'un lac est acide ou non ou encore que l'acidification d'un lac a été causée par des pluies acides en utilisant les modèles présentés dans ce chapitre.

#### . Modèles d'évaluation du degré d'acidification

Si on considère les expressions (2.17), (2.21) et (2.22), elles donnent toutes accès à la concentration de sulfates, soit directement

(équation (2.22)), soit indirectement (équations (2.17) et (2.21)). Les deux derniers modèles ne sont que des substituts à l'équation (2.22) lorsque les données de  $[SO_4^{-2}]$  ne sont pas disponibles. Dans tous les cas, il faut cependant que (H5) soit vérifiée.

De plus, si des modèles régressifs, comme (2.17) sont employés, il faut prendre en considération les hypothèses statistiques qui sont à la base de leur développement. L'intervalle de confiance et certains tests statistiques appropriés permettent une meilleure interprétation des résultats.

#### . Modèles prévisionnels

L'application des modèles de Thompson et Bennett (1980) et de Henriksen (1980) conduit à des résultats similaires lorsque l'on estime les valeurs de  $[SO_4^{-2}]_{lac}$  correspondant à  $pH_{lac}$  5.3 et  $pH_{lac}$  4.7. Il faut toutefois noter que plusieurs hypothèses, (H1) à (H8), sont sous-jacentes à l'élaboration de ces modèles et que le modèle de Henriksen (1980) a été développé en utilisant des caractéristiques morphométriques et physiographiques de lacs et bassins versants d'Europe du Nord. On doit donc tenir compte de ce fait dans l'interprétation des résultats qui en sont obtenus.



## 4. ASPECTS STATISTIQUES DE LA MODELISATION

### 4.1 Introduction

Les relations établies entre les paramètres caractéristiques des précipitations acides sont, comme nous l'avons mentionné dans les chapitres précédents, déduites de considérations chimiques. Les considérations statistiques y sont absentes malgré leur importance. De manière plus précise, les hypothèses qui sous-tendent les modèles de régression linéaire ne sont ni mentionnés ni vérifiés dans la plupart des cas. Dans le chapitre 3, nous avons déterminé dans le calcul des équations de droites de régression, les intervalles de confiance autour de ces droites, ce qui permet de mieux représenter l'information disponible et de donner les limites de précision que l'on peut espérer lors de prédiction. De la même manière, on peut remarquer que les travaux effectués n'utilisent pas en général les tests statistiques sur les coefficients de régression; ces tests pourraient être envisagés, afin d'examiner l'adéquation de données existantes à un modèle théorique pré-établi.

Dans ce chapitre, on a pour objectif de s'interroger sur la validité des hypothèses statistiques de base des modèles linéaires qui peuvent être utilisés pour relier les paramètres physico-chimiques caractéristiques des précipitations acides.

On considère, en particulier, la théorie plus générale des modèles linéaires fonctionnels et structurels qui comprend comme cas particu-

lier la régression linéaire simple. En effet, lorsque l'on considère des variables physico-chimiques, la régression linéaire simple présuppose que la variable indépendante est connue sans erreur, ce qui, en pratique, n'est jamais le cas. La théorie générale (modèles fonctionnel et structurel) qui est présentée permet de tenir compte de l'erreur sur la variable indépendante. Ces modèles semblent donc à priori, sur un plan théorique, plus conformes à la réalité. Nous examinerons comment cette théorie plus générale a une influence sur la détermination des coefficients des modèles et si, bien que justifiée théoriquement, elle conduit en pratique à des modifications importantes. Ceci sera examiné en considérant en particulier la relation  $[Alc]$  vs  $\sum z_i [M_i]$ .

#### 4.2 Théorie générale des modèles linéaires à 2 variables

Cette section résume les principaux résultats concernant cette théorie présentée par Bobée (1981). Le modèle général décrivant une relation linéaire entre deux variables théoriques  $\xi_j$  et  $\eta_j$  peut se formuler de la façon suivante:

$$\eta_j = \alpha_0 + \alpha_1 \xi_j + u_j \quad (4-1)$$

où  $\alpha_0$  et  $\alpha_1$  sont les paramètres de la relation et  $u_j$  est une variable aléatoire de moyenne nulle et distribuée normalement.

Si  $x_i$  et  $y_i$  sont les observations des valeurs théoriques  $\xi_i$  et  $\eta_i$  qui sont inconnues, on peut poser:

$$x_i = \xi_i + \delta_i \quad (4-2)$$

$$y_i = \eta_i + \varepsilon_i \quad (4-3)$$

Quatre cas peuvent être étudiés:

CAS 1 -  $\xi_i$  fixe et  $u_i = 0$

CAS 2 -  $\xi_i$  fixe et  $u_i \neq 0$

CAS 3 -  $\xi_i$  stochastique et  $u_i = 0$

CAS 4 -  $\xi_i$  stochastique et  $u_i \neq 0$

Lorsque  $\xi_i$  est fixe (CAS 1 et 2), (4-1) représente un modèle fonctionnel et si  $\xi_i$  est stochastique (CAS 3 et 4), on a un modèle structurel.

On peut donc voir que dans le modèle fonctionnel, à une valeur de  $\xi_i$  correspond une valeur ou une distribution de  $\eta_i$  (suivant que  $u_i$  égale ou non zéro) alors que dans le modèle structurel, la relation est calculée à partir de distributions conjointes de  $\xi_i$  et  $\eta_i$ . Dans cette

section de l'étude, on se limitera à la théorie à la base du modèle fonctionnel qui permet, dans une première étape, d'examiner l'influence de l'introduction de l'erreur  $\delta_i$  sur la variable indépendante  $x_i$ ; dans les cas 1 et 3, lorsque  $\delta_i = 0$ , on retrouve le cas de la régression linéaire simple de  $y$  sur  $x$ .

Avant de présenter un bref aperçu de la théorie générale, il est bon de souligner les trois principales hypothèses qui sont à la base du développement des modèles fonctionnels. On suppose que les erreurs  $\delta_i$ ,  $\epsilon_i$  et  $u_i$  sont des variables aléatoires:

- a) distribuées normalement avec une moyenne nulle
- b) mutuellement indépendantes
- c) indépendantes des valeurs théoriques de  $\eta_i$  et  $\xi_i$

#### 4.2.1 Modèle fonctionnel: $u_i = 0$

Le modèle général (4.1) s'écrit alors:

$$\eta_i = \alpha_0 + \alpha_1 \xi_i$$

Dans ce cas  $\eta_i$  sera également fixe puisque  $\xi_i$  est fixe et que  $u_i = 0$ .

Les paramètres inconnus reliés au modèle général sont  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\sigma_\varepsilon^2$ ,  $\sigma_\delta^2$  et  $\xi_i$ . La détermination des paramètres est effectuée par la méthode du maximum de vraisemblance en utilisant la fonction de densité jointe de  $\varepsilon$  et  $\sigma$  qui suivent une loi normale (Bobée, 1981).

On montre que l'estimation n'est possible que si l'on connaît la quantité  $\lambda^2$  telle que:

$$\lambda^2 = \frac{\sigma_\varepsilon^2}{\sigma_\delta^2} \quad (4-4)$$

L'estimation des paramètres inconnus est alors donnée par les relations:

$$\hat{\alpha}_1 = \frac{(\hat{\alpha}_1 s_y^2 + \lambda^2 s_{xy}) (\hat{\alpha}_1^2 + \lambda^2)}{\hat{\alpha}_1^2 s_y^2 + \lambda^4 s_x^2 + 2\hat{\alpha}_1 \lambda^2 s_{xy}} \quad (4-5)$$

$$\hat{\alpha}_0 = \bar{y} - \hat{\alpha}_1 \bar{x} \quad (4-6)$$

$$\xi_i = \frac{\lambda^2 x_i + \hat{\alpha}_1 y_i - \hat{\alpha}_0 \hat{\alpha}_1}{\hat{\alpha}_1^2 + \lambda^2} ; \text{ avec } \bar{\xi} = \bar{x} \quad (4-7)$$

$$\hat{\sigma}_\varepsilon^2 = \frac{\lambda^2}{2(\lambda^2 + \hat{\alpha}_1^2)} [s_y^2 - 2\hat{\alpha}_1 s_{xy} + \hat{\alpha}_1^2 s_x^2] \quad (4-8)$$

$$\sigma_\delta^2 = \sigma_\varepsilon^2 / \lambda^2 \quad (4-9)$$

Dans les expressions (4-5) à (4-9) les quantités suivantes, déterminées à partir des valeurs observées de l'échantillon, interviennent:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

$$s_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$$

$$s_{xy} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

L'expression (4-5) peut s'écrire:

$$\alpha_1 = \theta \pm \sqrt{\lambda^2 + \theta^2} \quad (4-10)$$

où

$$\theta = \frac{s_y^2 - \lambda^2 s_x^2}{2s_{xy}}$$

Le signe du radical de (4-10) sera déterminé par le signe de  $s_{xy}$ .

On peut également démontrer que  $\sigma_\varepsilon^2$  n'est pas un estimateur consistant de  $\sigma_\varepsilon^2$  et qu'il est préférable d'utiliser  $\frac{2N}{N-2} \hat{\sigma}_\varepsilon^2$  pour estimer la variance de  $\varepsilon$ .

Il est intéressant d'examiner l'effet du facteur  $\lambda^2$  sur l'estimation des paramètres de la régression. Ainsi,

• Si  $\lambda^2 = \infty$ , on peut déduire :

$$1- \text{ de (4-4): } \sigma_\delta^2 = 0 \text{ donc } \xi_i = x_i$$

$$2- \text{ de (4-5): } \hat{\alpha}_1 = \frac{s_{xy}}{s_x^2}$$

$$3- \hat{\alpha}_0 = \bar{y} - \hat{\alpha}_1 \bar{x}$$

$$4- \text{ de (4-8) en le multipliant par } \frac{2N}{N-2} :$$

$$\hat{\sigma}_\varepsilon^2 = \frac{Ns^2y}{N-2} \left( 1 - \frac{s^2_{xy}}{s_x^2 s_y^2} \right)$$

ce qui peut également s'écrire:

$$\hat{\sigma}_\varepsilon^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{N-2} (1 - r^2) = \frac{\sum (y_i - \eta_i)^2}{N-2}$$

où  $r$  est le coefficient de corrélation usuel.

On voit donc que la dernière équation représente l'hypothèse d'homocédasticité classique de la régression linéaire simple;  $\sigma_\varepsilon^2$  est constant et égal à la variance  $\sigma^2$  de  $y_i$  pour  $\xi_i$  (ou  $x_i$ ) fixé. De plus, si  $\sigma_\varepsilon^2$  est équivalent à  $\sigma^2$  on peut donc dire que les  $y_i$  sont distribués normalement pour un  $x_i$  donné. Donc, pour  $\lambda^2 = \infty$ , on retrouve les résultats classiques de la régression linéaire de  $y$  sur  $x$ .

• Si  $\lambda^2 = 0$ , on aura:

1- de (4-4)  $\sigma_\varepsilon^2 = 0$  donc  $y_i = \eta_i$

2- de (4-5)  $\alpha_1 = \frac{s^2_y}{s_{xy}}$

3- de (4-7)  $\xi_i = \bar{x} + \frac{s_{xy}}{s^2_y} (y_i - \bar{y})$

Les trois dernières équations sont identiques à celles obtenues par la méthode des moindres carrés dans le cas de  $x = f(y)$ . On retrouve le cas usuel de la régression de  $x$  sur  $y$  ( $y$  jouant le rôle de la variable indépendante).



. Si  $\lambda^2 = 1$

On suppose alors que les variances des erreurs liées à  $\varepsilon_i$  et  $\eta_i$  sont égales. La méthode des moindres carrés peut être utilisée non pas en minimisant  $\sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2$  ou  $\sum_{i=1}^N \delta_i^2$  comme dans les cas précédents, mais en minimisant  $\sum_{i=1}^N (\varepsilon_i^2 + \delta_i^2)$ . On retrouve alors le cas usuel de la régression orthogonale, qui consiste à minimiser la somme des carrés des distances des points expérimentaux à la droite de régression.

. Si  $\lambda^2 = s_y^2/s_x^2$

On a alors à partir de (4-10):  $\hat{\alpha}_1 = \pm \sqrt{\lambda^2}$

$\hat{\alpha}_1$  a le signe de  $s_{xy}$

$\alpha_1$  représente dans ce cas la moyenne géométrique des pentes des régressions linéaires simples  $y = f(x)$  et  $x = f(y)$  car

$$\lambda^2 = \frac{s_y^2}{s_x^2} = \left( \frac{s_{xy}}{s_x^2} \right) \left( \frac{s_y^2}{s_{xy}} \right)$$

#### 4.2.2 Modèle fonctionnel avec $u_i \neq 0$

Le modèle général (4.1) peut alors s'écrire:

$$\eta_i = \alpha_0 + \alpha_1 \xi_i + u_i$$

$\eta_i$  est alors stochastique puisque  $u_i \neq 0$ . On aura donc:

$$x_i = \xi_i + \delta_i$$

$$y_i = \alpha_0 + \alpha_1 \xi_i + u_i + \varepsilon_i$$

On se retrouve avec six inconnues dans le modèle général:  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\xi_i$ ,  $\sigma_\delta^2$ ,  $\sigma_\varepsilon^2$  et  $\sigma_{u_i}^2$ . On peut cependant simplifier le problème en posant:

$$w_i = u_i + \varepsilon_i$$

On aura ainsi:

$$\sigma_w^2 = \sigma_u^2 + \sigma_\varepsilon^2$$

La détermination des inconnues est possible si l'on pose:

$$\lambda^2 = \frac{\sigma_w^2}{\sigma_\delta^2}$$

On se ramène ainsi au cas du modèle fonctionnel et les mêmes cas particuliers en fonction de la valeur et  $\lambda^2$  peuvent être considérées. Si on ne fait pas d'hypothèse a priori sur  $\lambda^2$ , on doit alors estimer  $\sigma_\delta^2$ . On pose:

$$\sigma_\delta^2 = \delta_0$$

et les inconnues du modèle général peuvent être estimées par la méthode du maximum de vraisemblance en utilisant la fonction de densité de la distribution jointe de  $w_i$  et  $\delta_i$  qui suivent une loi normale:

-  $\hat{\alpha}_1$  est solution de:

$$\hat{\alpha}_1^3 \hat{\sigma}_\delta^2 s_x^2 + \hat{\alpha}_1^2 s_{xy} (2\hat{\sigma}_\delta^2 - s_x^2) + \hat{\alpha}_1 [s_{xy}^2 + s_y^2 (s_x^2 - \hat{\sigma}_\delta^2)] - s_y^2 s_{xy} = 0 \quad (4-11)$$

$$- \hat{\alpha}_0 = \bar{y} - \hat{\alpha}_1 \bar{x} \quad (4-12)$$

$$- \varepsilon_i = \bar{x} + \frac{(x_i - \bar{x}) (s_y^2 - \hat{\alpha}_1 s_{xy} - \hat{\alpha}_1^2 \hat{\sigma}_\delta^2) + \hat{\alpha}_1 \hat{\sigma}_\delta^2 (y_i - \bar{y})}{s_y^2 - \hat{\alpha}_1 s_{xy} - \hat{\alpha}_1^2 \hat{\sigma}_\delta^2 + \hat{\alpha}_1^2 \hat{\sigma}_\delta^2} \quad (4-13)$$

$$- \hat{\sigma}_w^2 = s_y^2 - \hat{\alpha}_1 s_{xy} - \hat{\alpha}_1^2 \hat{\sigma}_\delta^2 \quad (4-14)$$

- si  $\sigma_\varepsilon^2$  est connue a priori, on aura:

$$\sigma_u^2 = \sigma_w^2 - \sigma_\varepsilon^2 \quad (4-15)$$

Sinon, on ne peut qu'estimer:

$$\sigma_w^2 = \sigma_u^2 + \sigma_\varepsilon^2 \quad (4-16)$$

Un cas particulier intéressant est celui où  $\delta_0 = 0$ ; on se retrouve alors dans le cas de la régression linéaire simple car:

$$1- \hat{\alpha}_1 = s_{xy}/s_x^2$$

$$2- \hat{\xi}_i = x_i$$

$$3- \hat{\sigma}_w^2 = s_y^2 - s_{xy}^2/s_x^2$$

#### 4.3 Application du modèle fonctionnel avec $u_i = 0$ à la relation

$$\underline{[A1c] \text{ vs } \sum z_i [M_i]}$$

Pour l'application qui va suivre, on a choisi d'utiliser le modèle fonctionnel en considérant seulement le cas  $u_i = 0$ , c'est-à-dire qu'à une valeur de  $\xi_i$  correspond une valeur de  $\eta_i$  ( $\xi_i$  et  $\eta_i$  fixes). Ce choix est justifié par le fait que la relation étudiée

$$[A1c] \text{ vs } \sum z_i [M_i]$$

est une fonction linéaire qui existe théoriquement. On verra comment la variation du rapport  $\lambda^2 = \frac{\sigma_E^2}{\sigma_\delta^2}$  peut influencer les résultats obtenus pour cette relation linéaire. Pour ce faire, on considérera les cas particuliers  $\lambda^2 = 0; 1; s_y^2/s_x^2; \infty$ . Les tableaux 4.1 et 4.2 montrent les résultats des ajustements de  $[Alc]$  vs  $\sum z_i [M_i]$  pour les groupes de lacs du projet Réseau-Lacs et pour ceux du bouclier canadien. Les graphiques se rapportant à ces relations sont également inclus à l'annexe 2.

#### 4.4 Discussion des résultats

Sur une base théorique, il est probable que les modèles étudiés pour  $\lambda^2 = 0$  et  $\lambda^2 = \infty$  ne soient pas acceptables puisque les deux variables,  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  ont été mesurées avec erreur. Les cas  $\lambda^2 = 1$  et  $\lambda^2 = s_y^2/s_x^2$  doivent donc mieux correspondre à la réalité puisqu'ils permettent de prendre en considération une erreur sur ces deux variables.

En pratique, on n'a cependant pas de données suffisantes permettant d'estimer  $\lambda^2$ . Pour tenter de discerner le meilleur ajustement parmi ceux qui ont été étudiés, on devrait s'attendre à retrouver à partir de considérations théoriques une pente voisine de l'unité pour cette relation. Mais encore-là faut-il que le bilan ionique soit nul et/ou que de grandes erreurs sur les mesures de paramètres n'aient pas

Tableau 4.1: Relations linéaires  $[Alc] = \alpha_0 + \alpha_1 \sum z_i [M_i]$ ;  
 projet Réseau/lacs

Groupe	$\lambda^2$	$\alpha_0$	$\alpha_1$	r	n
A	$\frac{s_y^2}{s_x^2}$	0.04	-0.07	0.08	17
	1	0.12	-0.95		
	0	0.08	-0.52		
		1.20	-12.21		
B	$\frac{s_y^2}{s_x^2}$	-0.00	0.24	0.24	21
	1	-0.17	1.04		
	0	-0.20	1.19		
		-0.90	4.40		
C	$\frac{s_y^2}{s_x^2}$	-0.00	0.72	0.83	15
	1	-0.08	0.87		
	0	-0.07	0.84		
		-0.19	1.04		
D	$\frac{s_y^2}{s_x^2}$	-0.05	0.92	0.92	12
	1	-0.17	1.00		
	0	-0.17	1.00		
		-0.30	1.10		
Total	$\frac{s_y^2}{s_x^2}$	-0.11	0.94	0.97	65
	1	-0.12	0.96		
	0	-0.12	0.96		
		-0.13	0.99		

Tableau 4.2: Relations linéaires  $[Alc] = \alpha_0 + \alpha_1 \sum z_i [M_i]$ :  
Lacs du bouclier canadien

Groupe	$\lambda^2$	$\alpha_0$	$\alpha_1$	r	n
1	$\frac{\infty}{s_y^2/s_x^2}$ 1 0	0.01 0.02 0.01 0.07	-0.02 -0.10 -0.02 -0.44	0.22	39
2	$\frac{\infty}{s_y^2/s_x^2}$ 1 0	-0.00 -0.01 -0.00 -0.09	0.01 0.07 0.01 0.41	0.18	27
3	$\frac{\infty}{s_y^2/s_x^2}$ 1 0	0.05 0.10 0.05 0.30	-0.09 -0.37 -0.11 -1.45	0.26	27
4	$\frac{\infty}{s_y^2/s_x^2}$ 1 0	0.06 -0.01 0.05 -0.23	0.17 0.53 0.22 1.68	0.32	16
5	$\frac{\infty}{s_y^2/s_x^2}$ 1 0	-0.21 -0.22 -0.22 -0.23	1.02 1.04 1.04 1.07	0.98	40
Total	$\frac{\infty}{s_y^2/s_x^2}$ 1 0	-0.12 -0.14 -0.14 -0.17	0.78 0.89 0.88 1.03	0.87	149

été commises lors des campagnes d'échantillonnage, ce qui aurait pour effet de fausser la relation  $[Alc]$  vs  $\sum z_i [M_i]$  par rapport à celle qui était prévue (pente unitaire).

Les résultats des tableaux 4.1 et 4.2 montrent cependant qu'il est important de considérer la relation fonctionnelle puisque les coefficients de régression varient en considérant différentes valeurs de  $\lambda^2$ . On remarque que plus la dispersion est grande ( $r$  petit), plus les valeurs des coefficients varient avec  $\lambda^2$ . Avec la régression linéaire classique, il est alors difficile de choisir le meilleur ajustement entre les cas extrêmes de  $x$  sur  $y$  ( $\lambda^2 = 0$ ) ou de  $y$  sur  $x$  ( $\lambda^2 = \infty$ ). Toutefois, le fait que les coefficients de régression soient différents en considérant uniquement des erreurs soit sur  $x$  soit sur  $y$ , nous indique que des erreurs sont probablement reliées aux deux variables  $x$  et  $y$ . L'avantage du modèle fonctionnel est qu'il permet justement de tenir compte des erreurs simultanées sur  $x$  et  $y$  et permet ainsi d'établir une relation plus réaliste entre ces deux variables.

On remarque également à partir des résultats montrés aux tableaux 4.1 et 4.2 que pour les cas où la relation est bien définie ( $r$  grand), la variation de  $\lambda^2$  influence très peu les valeurs des coefficients.

De ces résultats, on peut donc en conclure qu'il est avantageux, sur le plan pratique et sur le plan théorique, de considérer le modèle



fonctionnel lorsque la dispersion est grande. Lorsque la relation est bien définie, la variation  $\lambda^2$  influence peu les valeurs des coefficients obtenus avec les régressions linéaires classiques de  $x$  sur  $y$  ou de  $y$  sur  $x$ .

## CONCLUSION

Une présentation des équations chimiques, qui sont à la base de l'élaboration des modèles relatifs à l'acidification des eaux lacustres qui ont été appliqués dans cette étude, a permis de faire ressortir les hypothèses simplificatrices qui sont sous-jacentes à ces modèles. Cette présentation a permis une étude critique des résultats qui en ont été obtenus. On a, en particulier, mis en évidence l'intérêt limité de ces modèles et le danger d'affirmer, à partir de ces modèles, qu'un lac est acide ou non, ou encore qu'un lac a effectivement été acidifié par des pluies acides. On a également vu que les modèles, visant à évaluer le degré d'acidification ou à prévoir la variation des conditions d'acidité d'une eau lacustre, ont certaines lacunes et qu'il est important de tenir compte des hypothèses qui leur sont liées avant d'en interpréter les résultats.

L'utilisation de considérations statistiques telles que l'intervalle de confiance ou tests a permis de préciser et de mieux connaître les limites d'application des modèles régressifs étudiés. De plus, la présentation d'une théorie générale de la relation linéaire entre deux variables qui permet de tenir compte de l'erreur sur la variable indépendante, a permis de considérer des modèles mieux adaptés aux données utilisées.

L'application de cette théorie a en particulier montré qu'il pouvait être avantageux, en pratique, de considérer des erreurs non pas reliées seulement à la variable dépendante, comme c'est le cas dans la régression linéaire classique, mais aux deux variables, dépendante et indépendante.

Cette étude a donc consisté en une analyse critique des modèles, tant sur l'aspect chimique par l'examen des hypothèses de base que sur l'aspect statistique par l'amélioration des équations de prédiction. Les étapes ultérieures devraient porter sur des travaux de recherches permettant le développement de modèles qui seraient plus fiables et mieux adaptés aux caractéristiques du territoire québécois.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALTSHULLER, A. P. et G. A. MCREAN (1979).  
Le transport des polluants atmosphériques sur de grandes distances en Amérique du Nord : un examen préliminaire. Préparé par le Groupe consultatif de recherche États-Unis - Canada sur le transport des polluants atmosphériques sur de grandes distances. Environnement Canada, 46 p.
- ALTSHULLER, A. P. et G. A. MCBEAN (1980).  
Deuxième rapport du groupe consultatif de recherche États-Unis - Canada sur le transport à grande distance de polluants atmosphériques. Environnement Canada, 39 p.
- BOBÉE, B. (1982).  
Relations linéaires entre deux variables. INRS-Eau, rapport interne n°78, 41 p., 7 annexes.
- BOBÉE, B., Y. GRIMARD, M. LACHANCE et A. TESSIER (1982).  
Nature et étendue de l'acidification des lacs du Québec, INRS-Eau, Rapport scientifique n° 140, 239 p., 3 annexes
- DICKSON, W. (1975).  
The acidification of Swedish lakes. Inst. Freshwater Res. Drottningholm, Sweden, Report n° 54, pp. 8-20.
- DILLON, P. J., N. D. YAN, W. A. SCHEIDER et N. CONROY (1979).  
Acidic lakes in Ontario, Canada : characterization, extent and responses to base and nutrient additions. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., 13 : 317-336.
- GJESSING, E. T., A. HENRIKSEN, M. JOHANNESSEN et R.F. WRIGHT (1976).  
Effects of acid precipitation on freshwater chemistry. Dans : Brakke, F. H. (ed.), Impact of acid precipitation on freshwater ecosystems in Norway, pp. 64-85, SNSF-Project.
- GRIMARD, Y. (1981)  
Contribution à l'étude de la vulnérabilité des eaux lacustres québécoises face à l'acidification des précipitations. Ministère de l'Environnement du Québec, Service de la qualité des eaux, rapport interne n° 81-6, 38 p.
- HARVEY, H. M., R. C. PIERCE, P. J. DILLON, J. R. KRAMER et D. M. WHELPDALE (1981).  
Acidification in the Canadian aquatic environment - Scientific criteria for assessing the effects of acidic deposition on aquatic ecosystems. Publication NRCC n° 18475, 369 p.

HENRIKSEN, A. (1979)

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

HENRIKSEN, A. (1980)

Acidification of freshwater - a large scale titration. Dans : Drablos, D. et A. Tollan (eds). *Ecological impact of acid precipitation*, pp. 68-74, SNSF-project.

JAMBU, M. (1976)

Sur l'interprétation mutuelle d'une classification hiérarchique et d'une analyse des correspondances. *Revue Statist. Appl.*, 24 : 45-73.

JONES, H. G., M. OUELLET et D. F. BRAKKE (1980)

The evolution of acidity in surface waters of Laurentides Park (Québec, Canada) over a period of 40 years. Dans : Drablos, D. et A. Tollan (eds). *Ecological impact of acid precipitation*, pp. 226-227, SNSF-project.

KRAMER, J. R. et A. Tessier (1982)

Acidification of aquatic systems : a critique of chemical approaches. *Environmental Science and Technology*, 16(11) : 606A-615A.

LACHANCE, M. (1979)

L'acidification des précipitations : nature et étendue du problème. Colloque sur le traitement des eaux usées. AQTE - Env. Canada, Montréal, 5-6 nov.

MALMER, N. (1974)

On the effects on water, soil and vegetation of an increasing atmospheric supply of sulphur. National Swedish Environment Protection Board, Solna, Sweden. PM 402E, pp. 57-60.

SNSF (1980)

Acid precipitation - effects on forest and fish. Final report of the SNSF - project 1972-1980. Overrein, L.N., H.M. Seip et A. Tollan (eds), Norway, 175 p.

STUMM, W. A. et J. J. MORGAN (1981)

*Aquatic chemistry*. Wiley, New York, 780 p.

TESSIER, A. (1980)

*Chimie des eaux naturelles : aspects physiques et inorganiques*. INRS-Eau, notes de cours.

THOMPSON, M.E. (1980)

Acidic atmospheric precipitation : evolution of its impact on some canadian surface waters. National Water Research Institute, Burlington, Ontario, Unpublished manuscript, 28 p.

THOMPSON, M. E. et E. B. BENNETT (1980)  
Variations in the degree of acidification of river waters observed in Atlantic Canada. Proc. OECDP-EPA Symp. on lake protection and restoration, Portland, Maine, 19 p.

VIGNEAULT, Y. (1979)  
Conférence prononcée le 22 novembre 1979 à l'Association québécoise des techniques de l'eau, région de la Mauricie. Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, région de Québec, 24 p.

VIGNEAULT, Y. et G. ROBITAILLE (1979)  
Les effets des pluies acides sur les écosystèmes aquatiques et forestiers. Conférence prononcée le 27 octobre 1979 au congrès de l'Association des biologistes du Québec à Montréal, 13 p.

WATT, W. D., D. SCOTT et S. Ray (1979)  
Acidification and other chemical changes in Halifax Country lakes after 21 years. *Limnol. Oceanogr.*, 24(6) : 1154-1161.

WETZEL, R. G. (1975)  
*Limnology*. Saunders Compagny, New York, 743 p.

ANNEXE 1

RÉSULTATS DES RÉGRESSIONS LINÉAIRES  
SIMPLES POUR LES GROUPES DE LACS DU PROJET  
RÉSEAU-LACS ET DU BOUCLIER CANADIEN

i)  $[Alc] = a + 2b [Ca^{+2}]$

ii)  $[Alc] = a + b \sum z_j [M_j]$

## ANNEXE 1 - LISTE DES FIGURES

- Figure A1.1 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe A du projet Réseau-lacs
- Figure A1.2 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe B du projet Réseau-lacs
- Figure A1.3 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe C du projet Réseau-lacs
- Figure A1.4 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe D du projet Réseau-lacs
- Figure A1.5 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les 65 lacs du projet Réseau-lacs
- Figure A1.6 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe 1 du bouclier canadien
- Figure A1.7 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe 2 du bouclier canadien
- Figure A1.8 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe 3 du bouclier canadien
- Figure A1.9 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe 4 du bouclier canadien
- Figure A1.10 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe 5 du bouclier canadien
- Figure A1.11 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les 149 lacs du bouclier canadien
- Figure A1.12 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum Z_j[M_j]$  pour les lacs du groupe A du projet Réseau-lacs
- Figure A1.13 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum Z_j[M_j]$  pour les lacs du groupe B du projet Réseau-lacs
- Figure A1.14 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum Z_j[M_j]$  pour les lacs du groupe C du projet Réseau-lacs
- Figure A1.15 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum Z_j[M_j]$  pour les lacs du groupe D du projet Réseau-lacs
- Figure A1.16 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_j[M_j]$  pour les 65 lacs du projet Réseau-lacs



- Figure A1.17 : Régression linéaire entre [Alc] et  $\sum Z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 1 du bouclier canadien
- Figure A1.18 : Régression linéaire entre [Alc] et  $\sum Z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 2 du bouclier canadien
- Figure A1.19 : Régression linéaire entre [Alc] et  $\sum Z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 3 du bouclier canadien
- Figure A1.20 : Régression linéaire entre [Alc] et  $\sum Z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 4 du bouclier canadien
- Figure A1.21 : Régression linéaire entre [Alc] et  $\sum Z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 5 du bouclier canadien
- Figure A1.22 : Régression linéaire entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les 149 lacs du bouclier canadien

## ANNEXE 1 - LISTE DES TABLEAUX

Tableau A1.1 : Résultats des régressions linéaires simples  
 $[Alc] = a + 2 b [Ca^{+2}]$  pour les groupes de lacs du projet Réseau-lacs et du bouclier canadien

Tableau A1.2 : Régressions linéaires simples  $[Alc] = a + b \sum [z_i [M_i]]$   
pour les groupes de lacs du projet Réseau-lacs et du bouclier canadien

Tableau A1.1 : Résultats des régressions linéaires simples  $[Alc] = a + 2b [Ca^{+2}]$  pour les groupes de lacs du projet Réseau-lacs et du bouclier canadien

Groupe		Projet Réseau-lacs					Bouclier canadien					
		A (fig. A1.1)	B (fig. A1.2)	C (fig. A1.3)	D (fig. A1.4)	TOTAL (fig. A1.5)	1 (fig. A1.6)	2 (fig. A1.7)	3 (fig. A1.8)	4 (fig. A1.9)	5 (fig. A1.10)	TOTAL (fig. A1.11)
Paramètre												
a		0.03	- 0.07	0.07	0.05	- 0.04	0.02	0.00	0.04	0.07	- 0.11	- 0.08
b		0.15	1.02	0.82	1.02	1.08	- 0.19	0.02	- 0.07	0.15	1.13	1.06
r		0.09	0.63	0.82	0.96	0.98	0.25	0.13	0.10	0.22	0.97	0.95
n		17	21	15	12	65	39	27	27	16	40	149
Test statistique (5%)	* $\alpha = 0$	accepté	accepté	accepté	accepté	refusé	refusé	accepté	refusé	refusé	refusé	refusé

\* Correspond à  $\alpha$  dans l'expression  $\eta = \alpha + \beta x$

Tableau A1.2 : Régressions linéaires simples  $[A1c] = a + b \sum [Zi [Mi]]$  pour les groupes de lacs du projet Réseau-lacs et du bouclier canadien

Groupe		Projet Réseau-lacs					Bouclier canadien					
		A (fig. A1.12)	B (fig. A1.13)	C (fig. A1.14)	D (fig. A1.15)	TOTAL (fig. A1.16)	1 (fig. A1.17)	2 (fig. A1.18)	3 (fig. A1.19)	4 (fig. A1.20)	5 (fig. A1.21)	TOTAL (fig. A1.22)
Paramètre												
a		0.04	- 0.00	- 0.00	- 0.05	- 0.11	0.01	- 0.00	0.05	0.06	- 0.21	- 0.12
b		- 0.07	0.25	0.72	0.92	0.94	- 0.02	0.01	- 0.09	0.17	1.02	0.78
r		0.08	0.24	0.83	0.92	0.97	0.23	0.18	0.26	0.32	0.98	0.87
n		17	21	15	12	65	39	27	27	16	40	149
Tests statistiques (5%)	* $\alpha = 0$	accepté	accepté	accepté	accepté	refusé	refusé	accepté	refusé	refusé	refusé	refusé
	* $\beta = 1$	accepté	refusé	accepté	accepté	refusé	refusé	refusé	refusé	refusé	accepté	refusé

\* Correspond à  $\alpha$  et  $\beta$  dans l'expression  $\eta = \beta x$

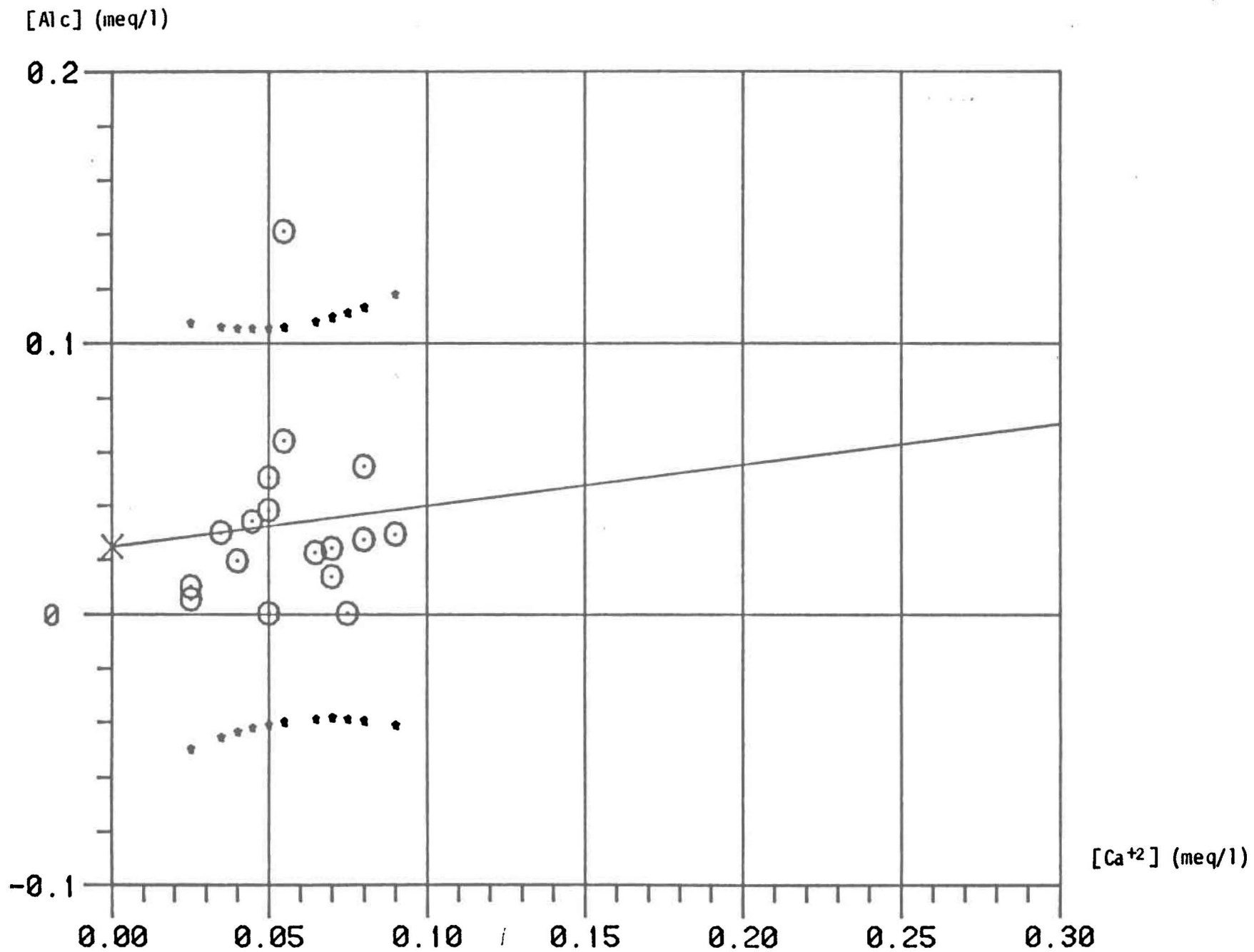


Figure A1.1 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe A du projet Réseau-lacs; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

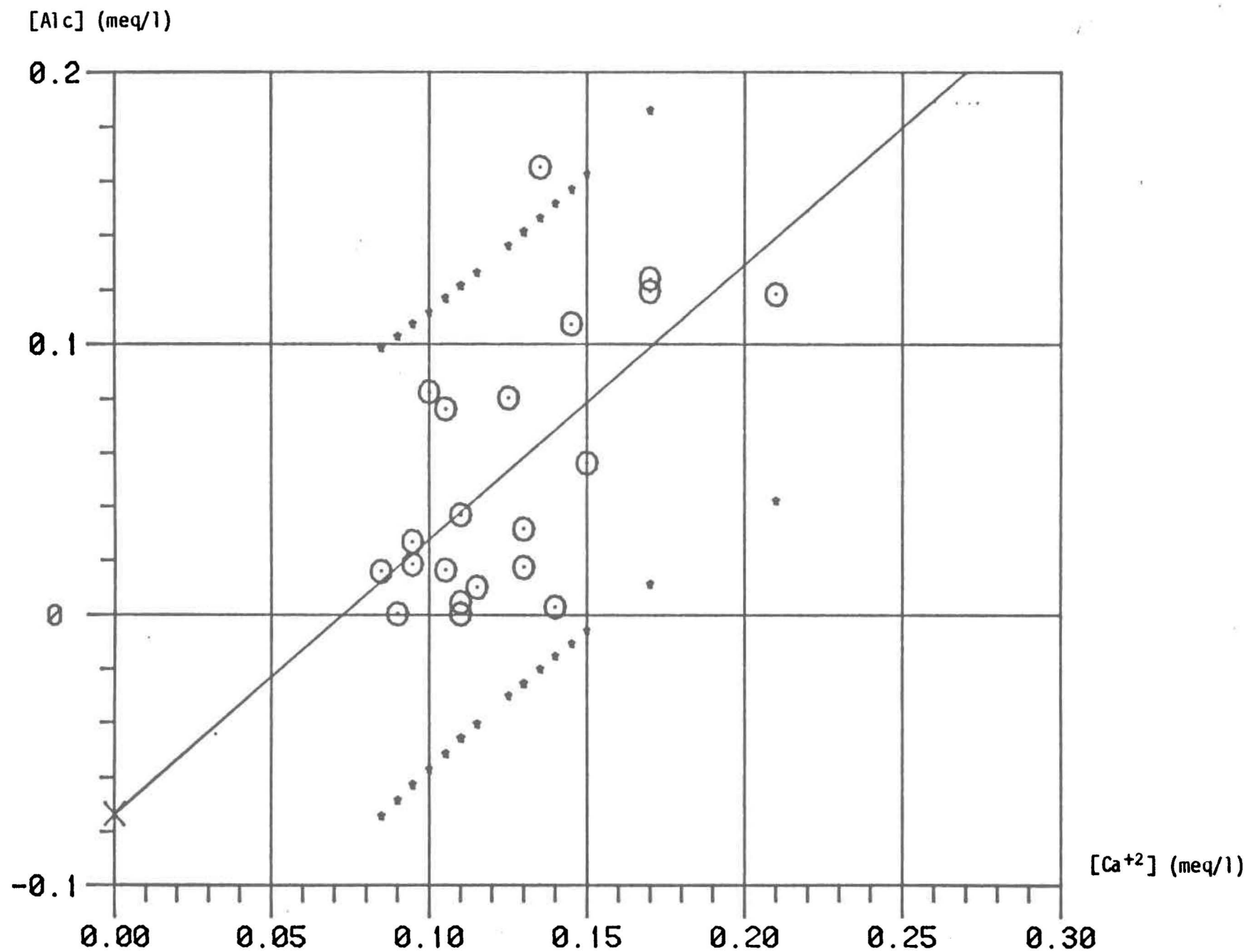


Figure A1.2 : Régression linéaire entre [Alc] et [Ca<sup>2+</sup>] pour les lacs du groupe B du projet Réseau-lacs; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

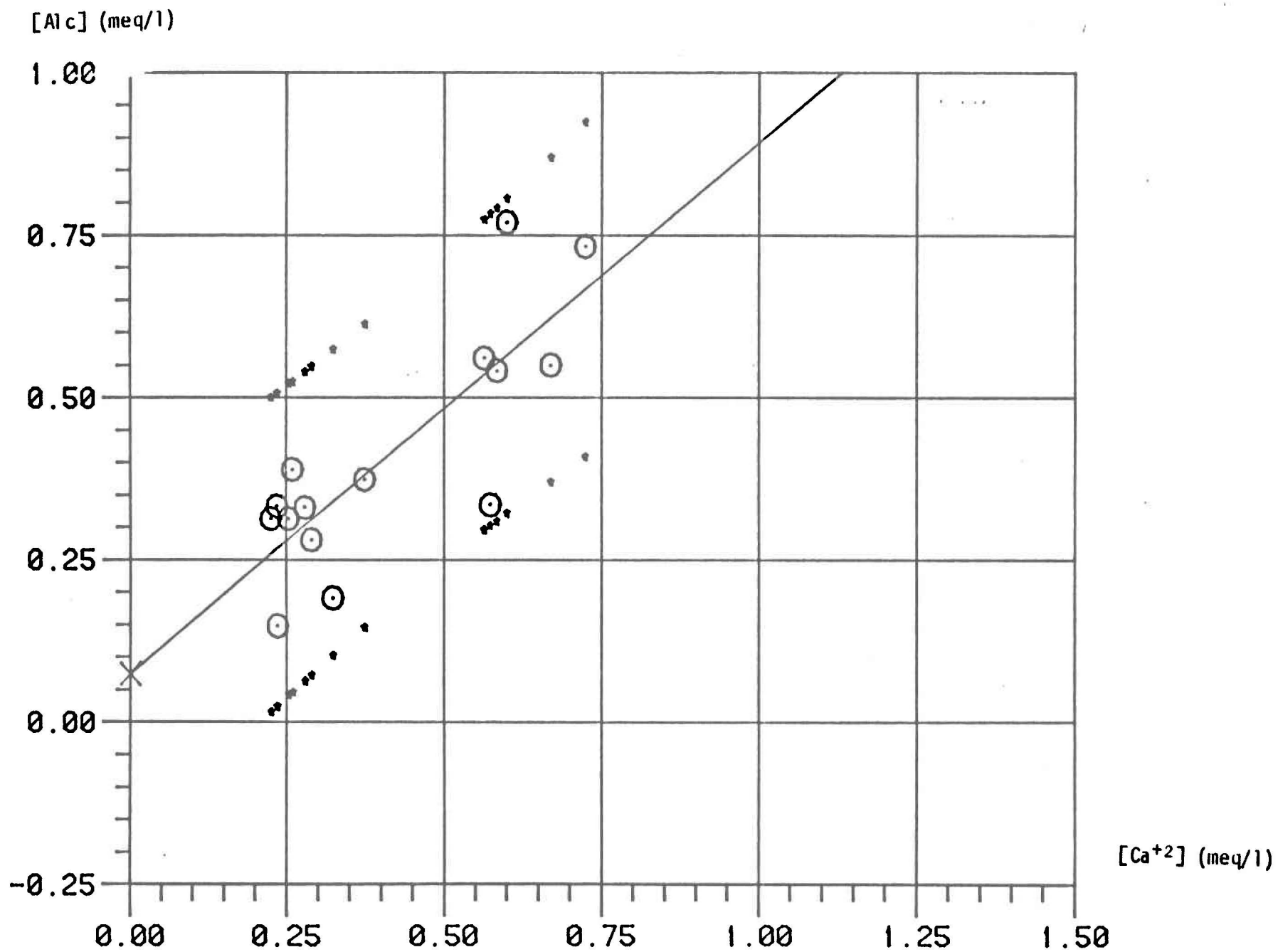


Figure A1.3 : Régression linéaire entre [Alc] et [Ca<sup>2+</sup>] pour les lacs du groupe C du projet Réseau-lacs; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

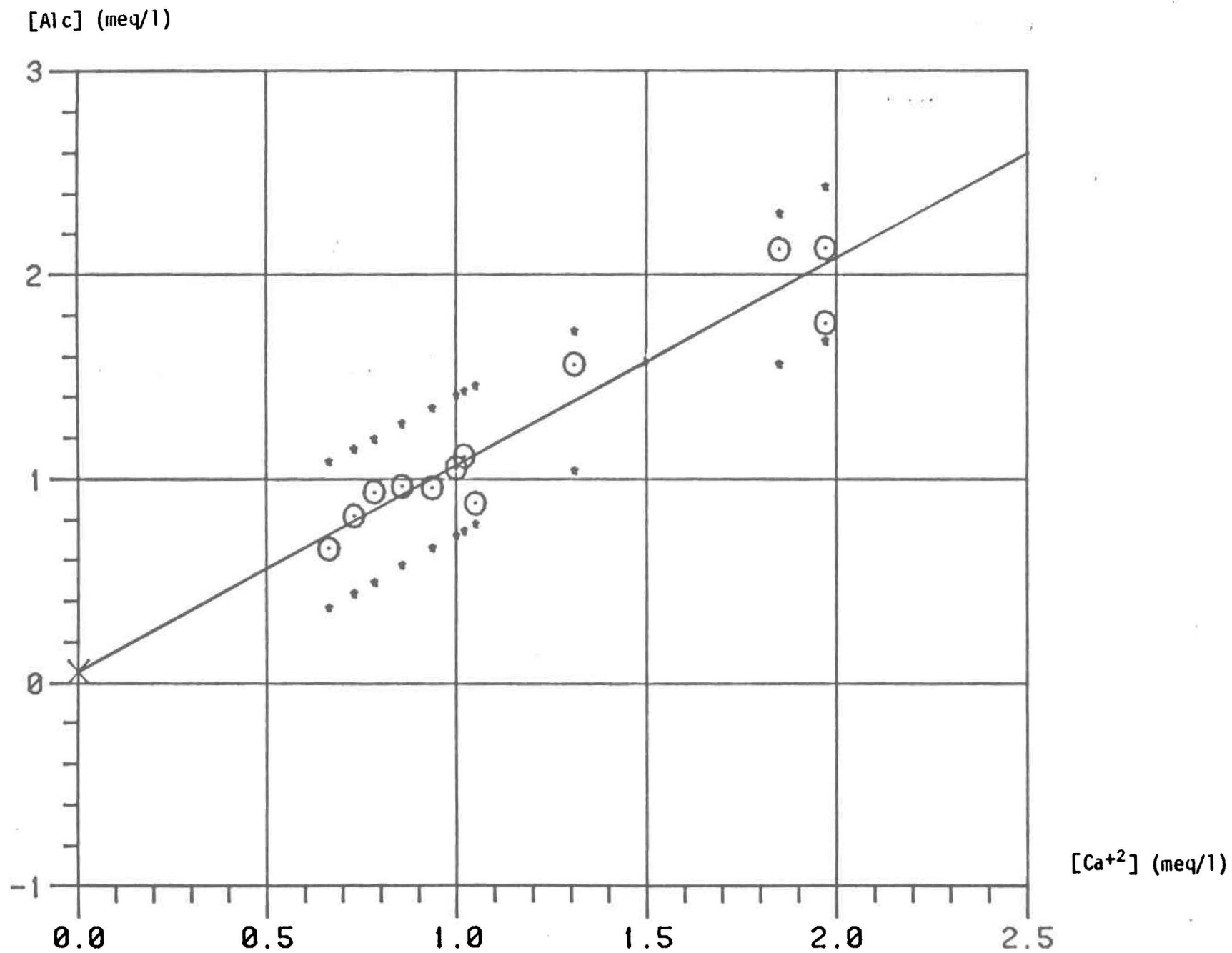


Figure A1.4 : Régression linéaire entre [Alc] et [Ca<sup>2+</sup>] pour les lacs du groupe D du projet Réseau-lacs; (O) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%



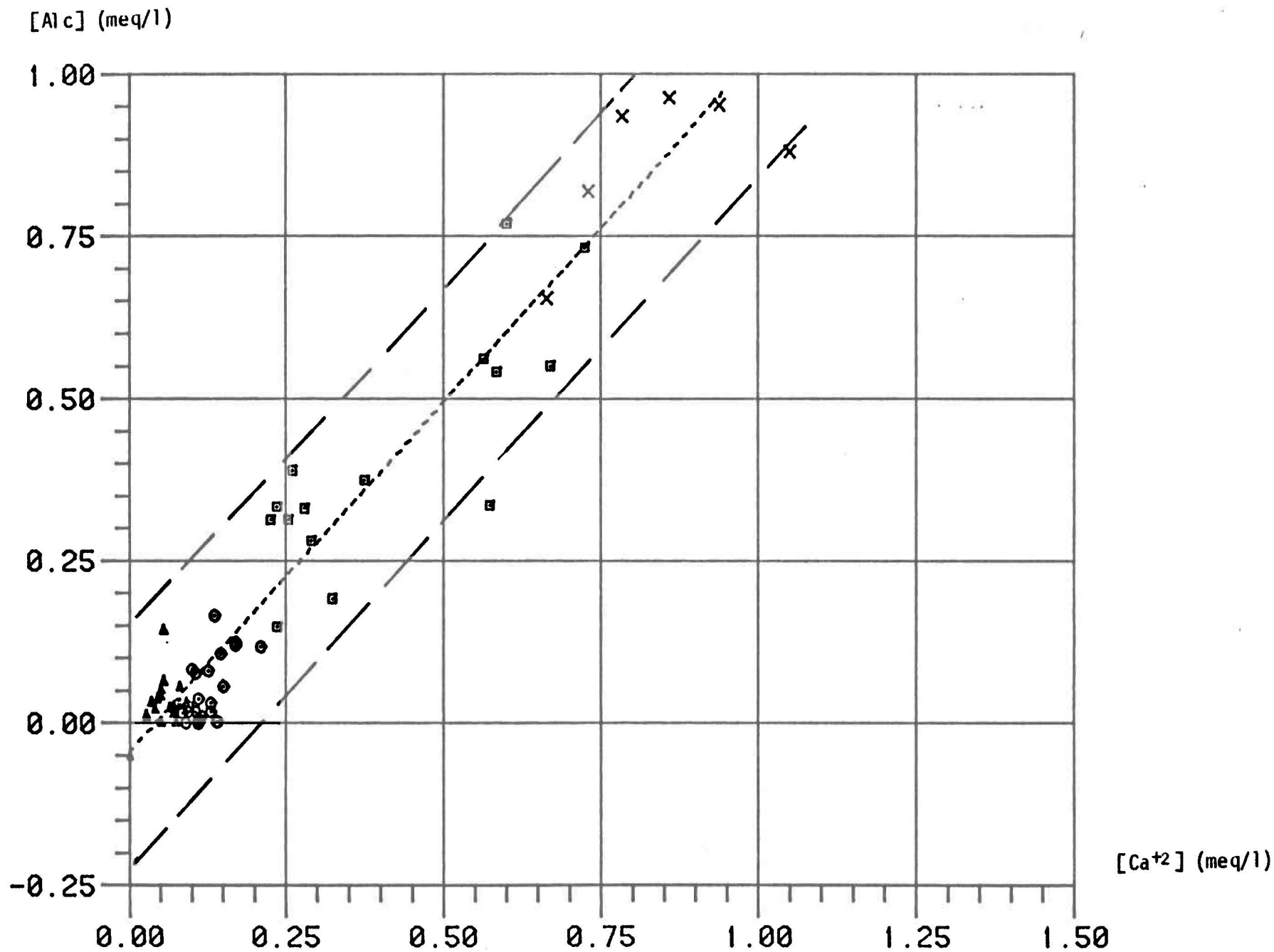


Figure A1.5 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les 65 lacs du projet Réseau-lacs; ( $\Delta$ ) : observations du groupe A; ( $\circ$ ) : groupe B; ( $\square$ ) : groupe C; ( $\times$ ) : groupe D; (--) : intervalle de confiance à 95%

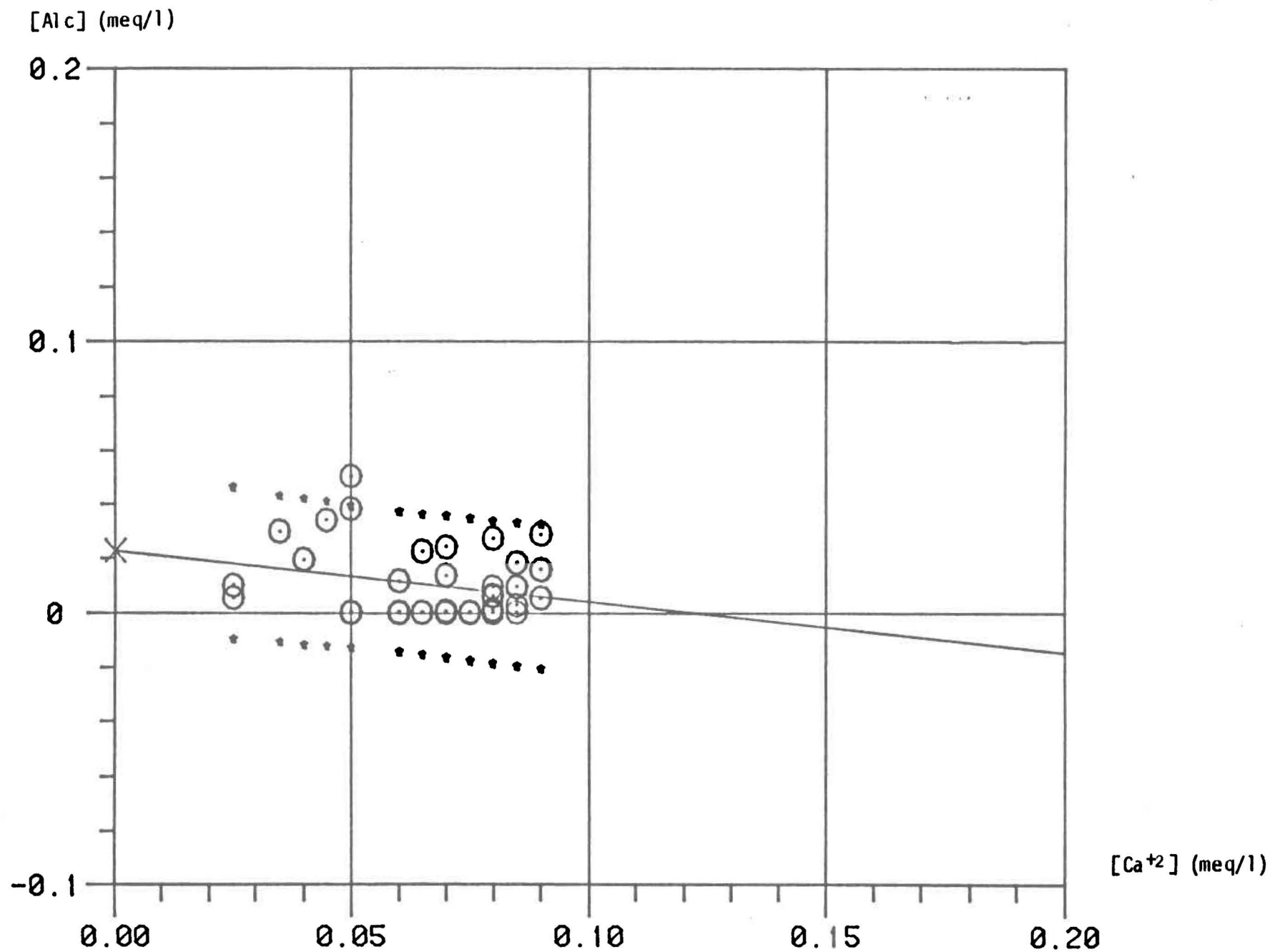


Figure A1.6 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  pour les lacs du groupe 1 du bouclier canadien; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

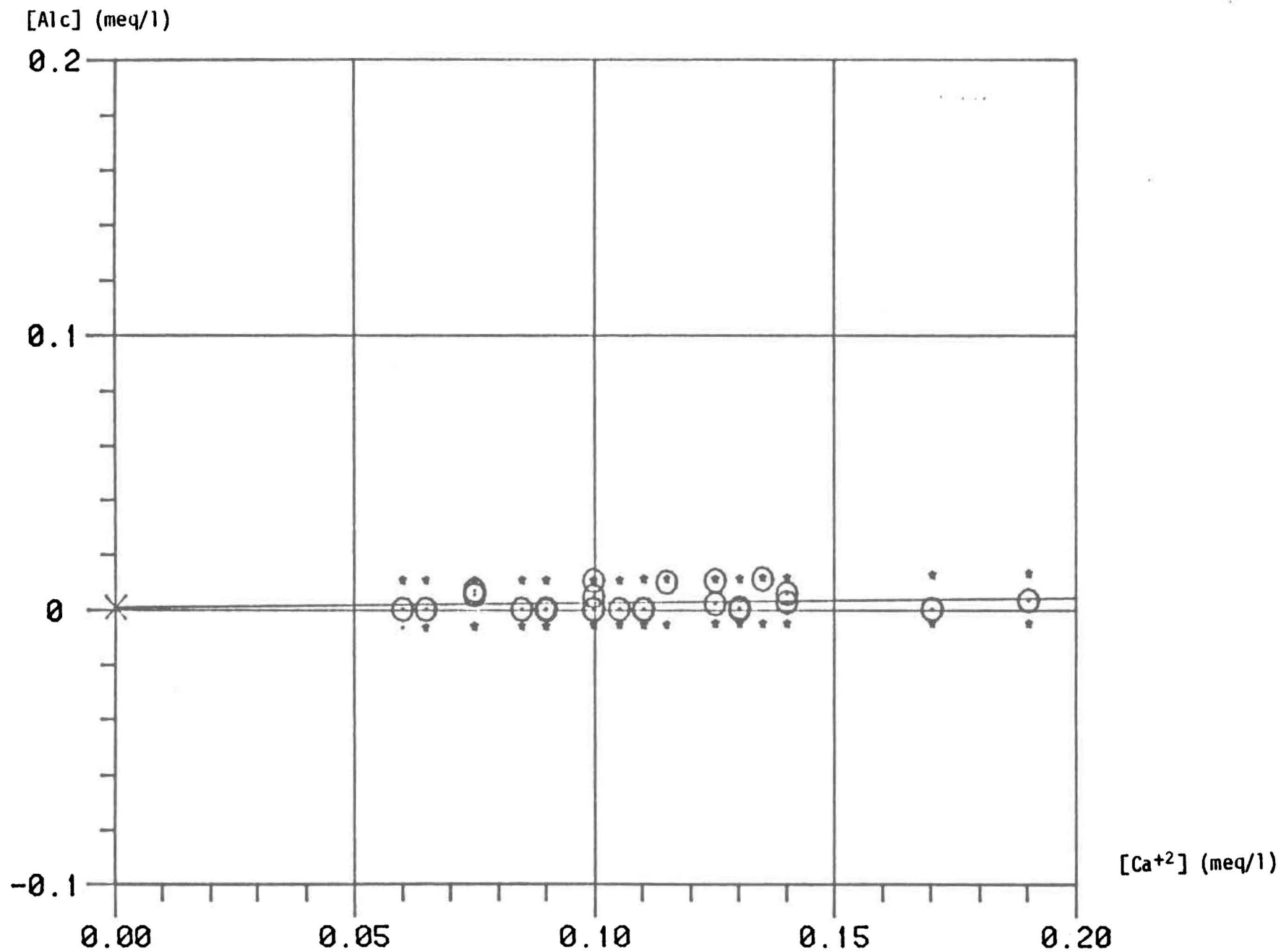


Figure A1.7 : Régression linéaire entre [Alc] et [Ca<sup>2+</sup>] pour les lacs du groupe 2 du bouclier canadien; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

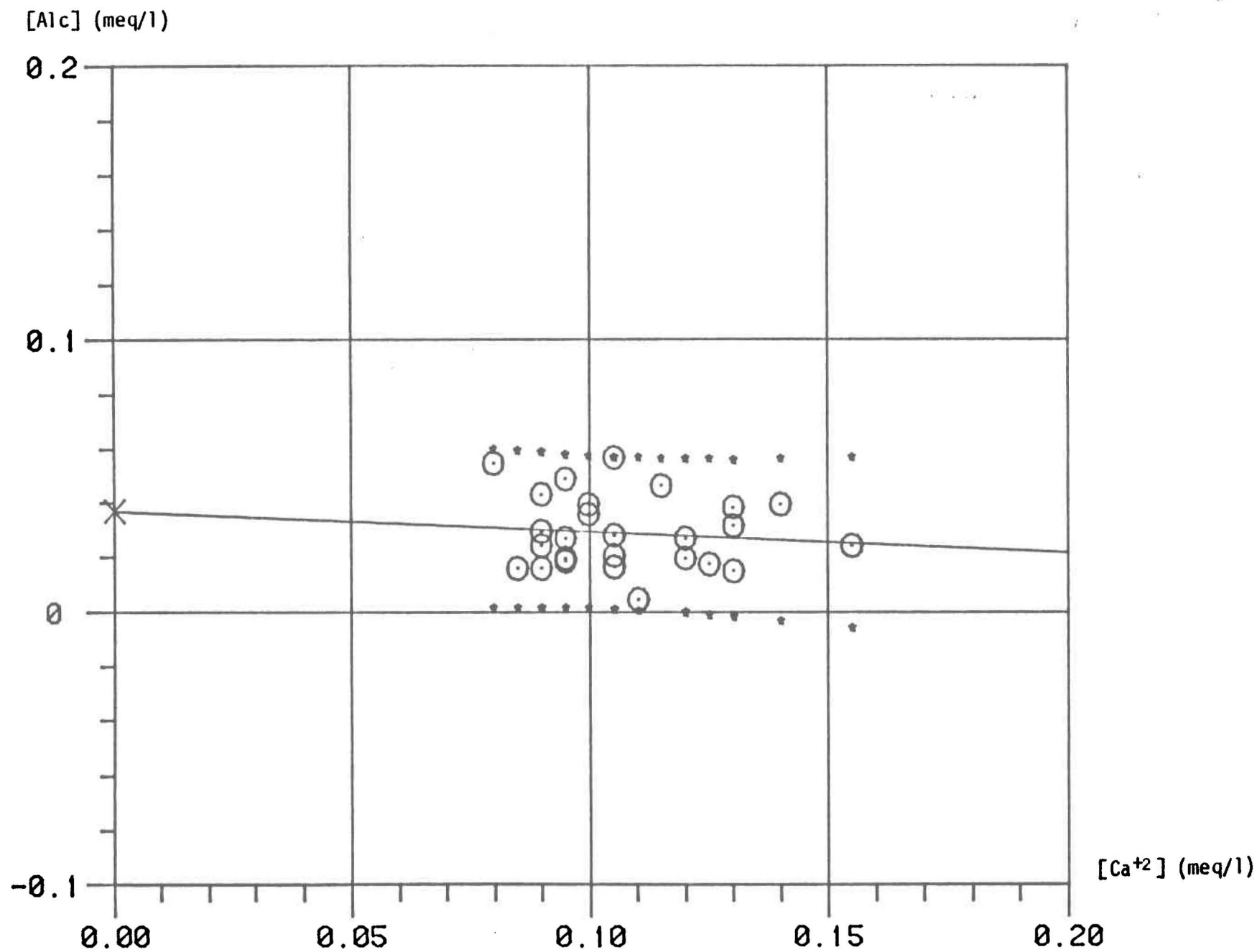


Figure A1.8 : Régression linéaire entre [Alc] et [Ca<sup>+2</sup>] pour les lacs du groupe 3 du bouclier canadien; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

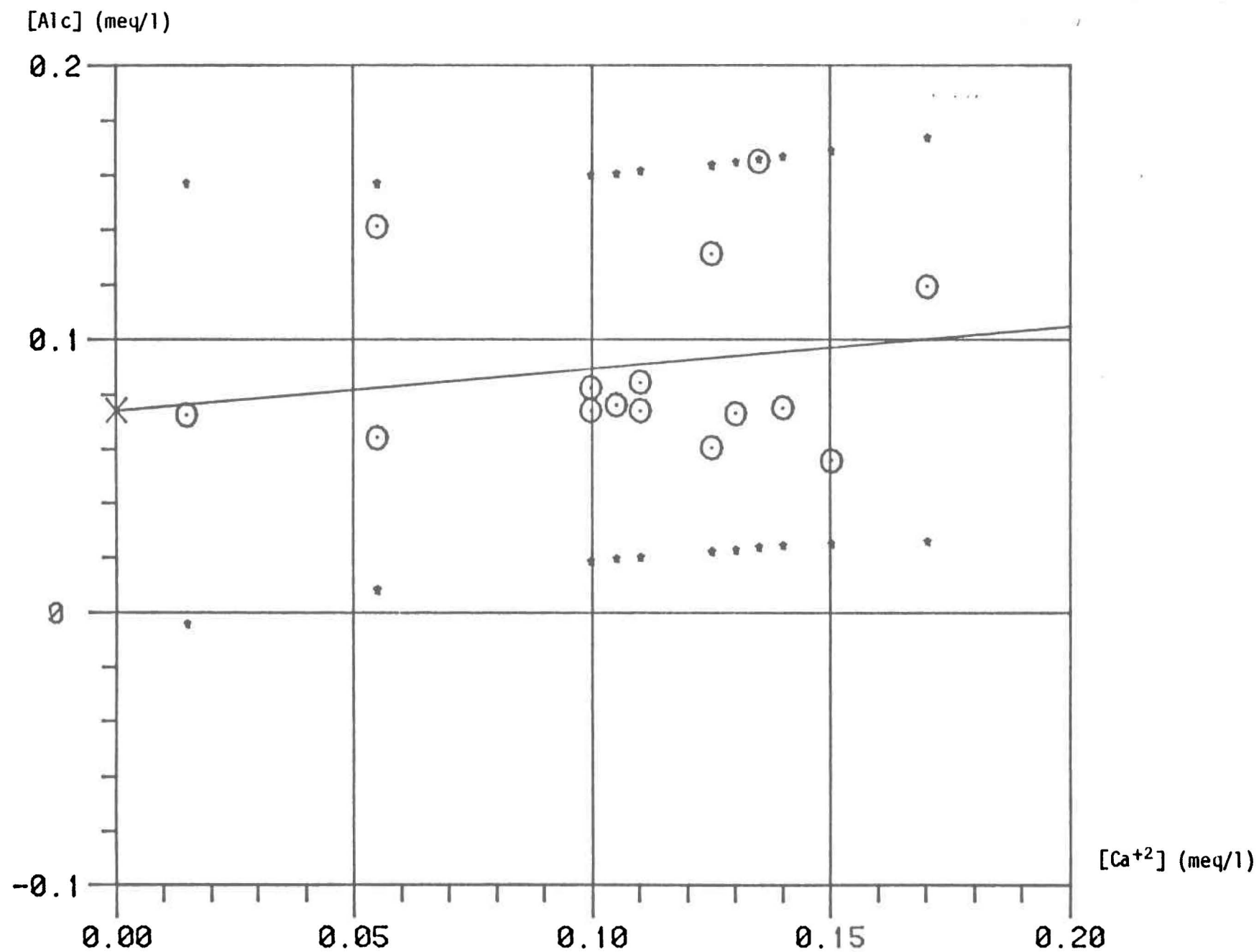


Figure A1.9 : Régression linéaire entre [Alc] et [Ca<sup>2+</sup>] pour les lacs du groupe 4 du bouclier canadien; (O) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

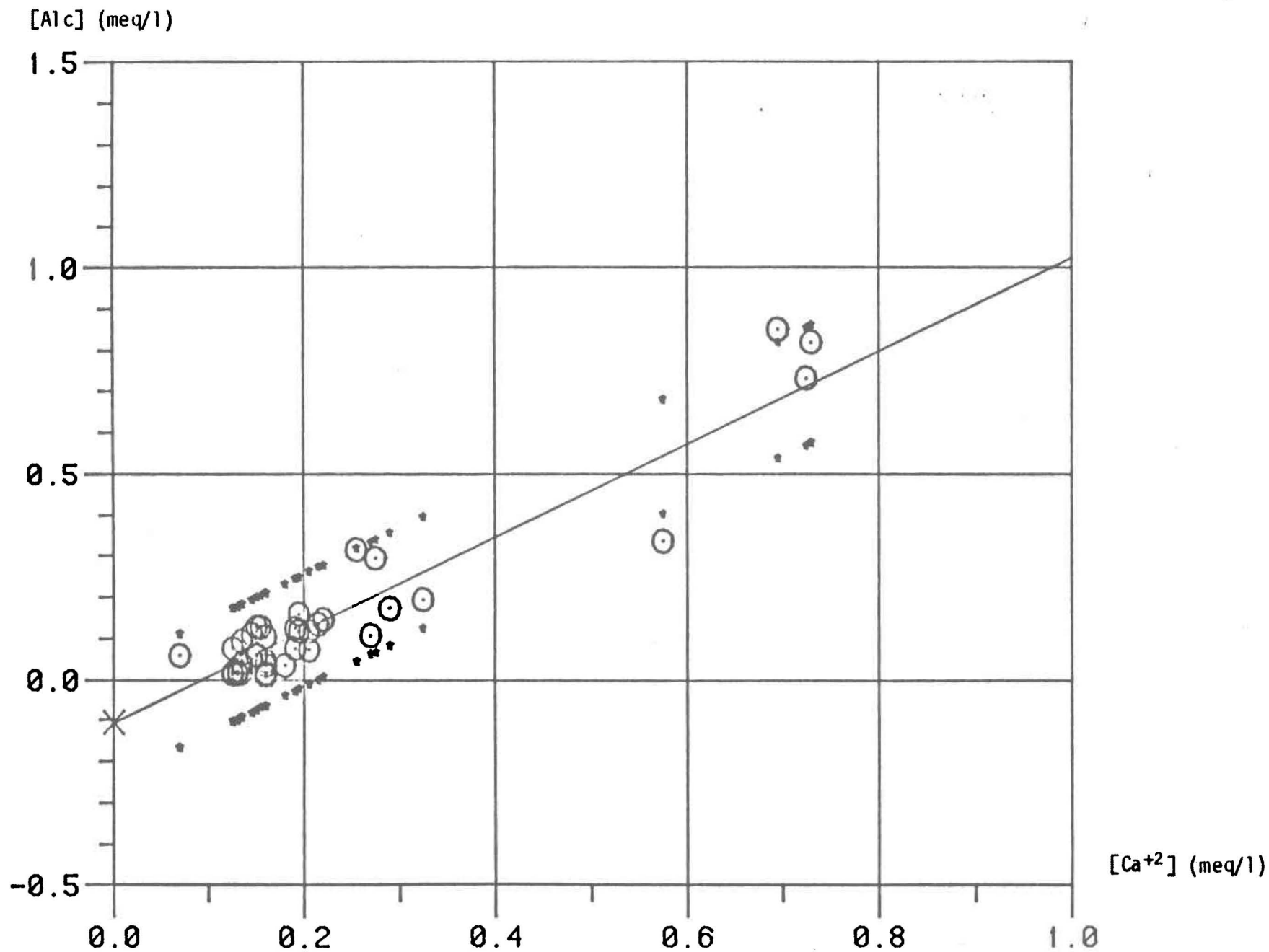


Figure A1.10 : Régression linéaire entre [Alc] et [Ca<sup>2+</sup>] pour les lacs du groupe 5 du bouclier canadien; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

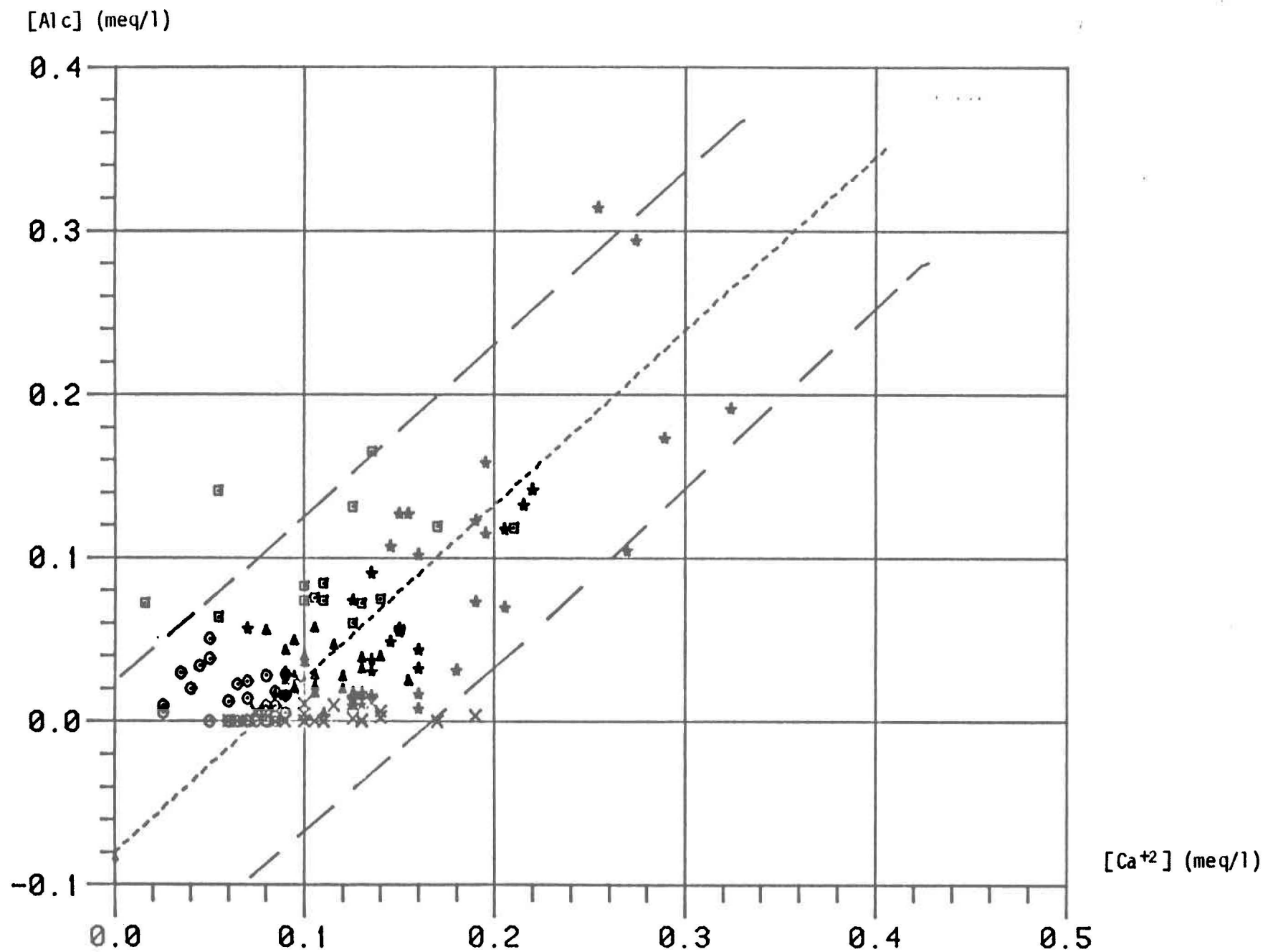


Figure A1.11 : Régression linéaire entre [Alc] et [Ca<sup>+2</sup>] pour les 149 lacs du bouclier canadien; (○) : observations du groupe 1; (x) : groupe 2; (Δ) : groupe 3; (◻) : groupe 4; (\*) : groupe 5; (--) : intervalle de confiance à 95%

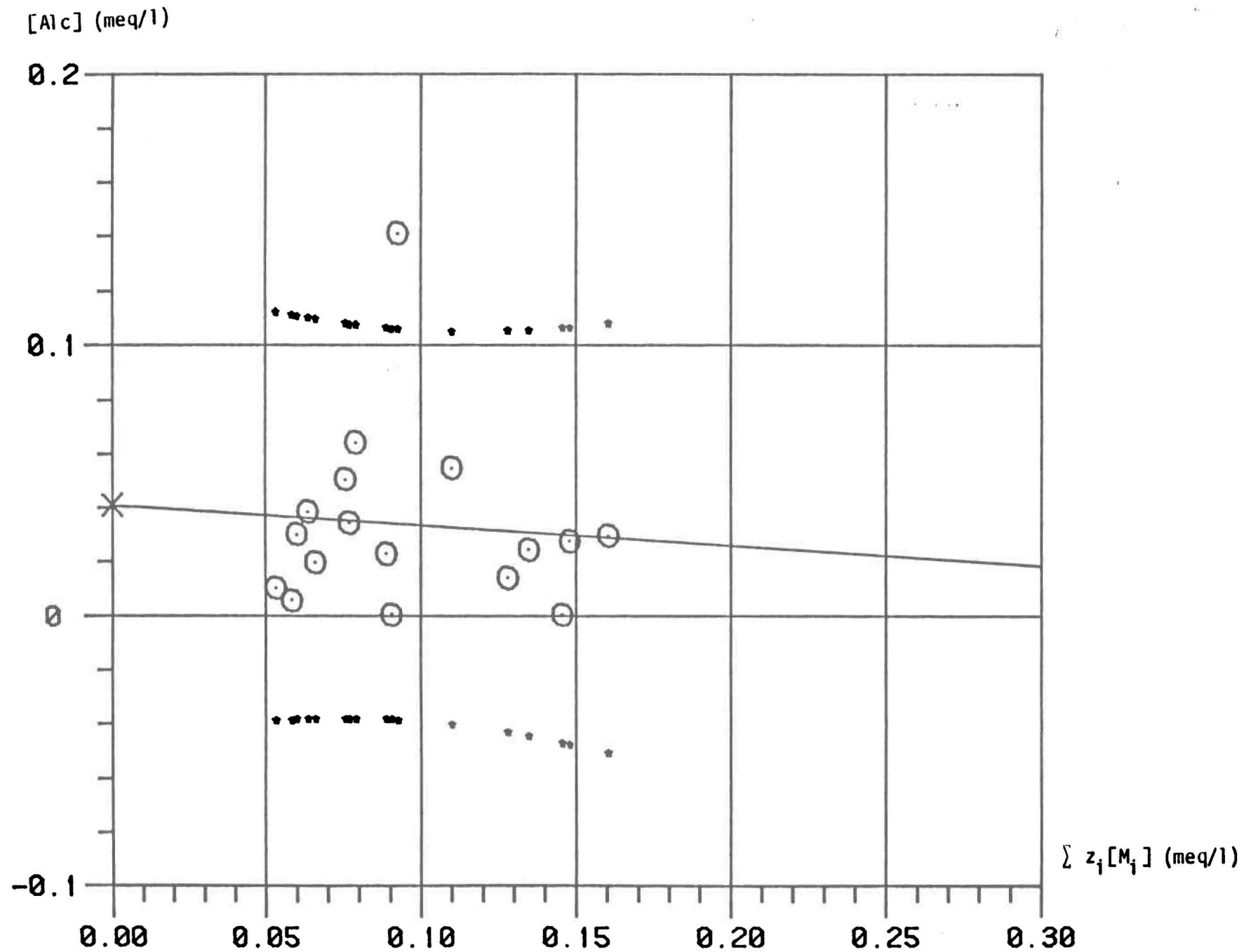


Figure A1.12 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe A du projet Réseau-lacs; (O) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%



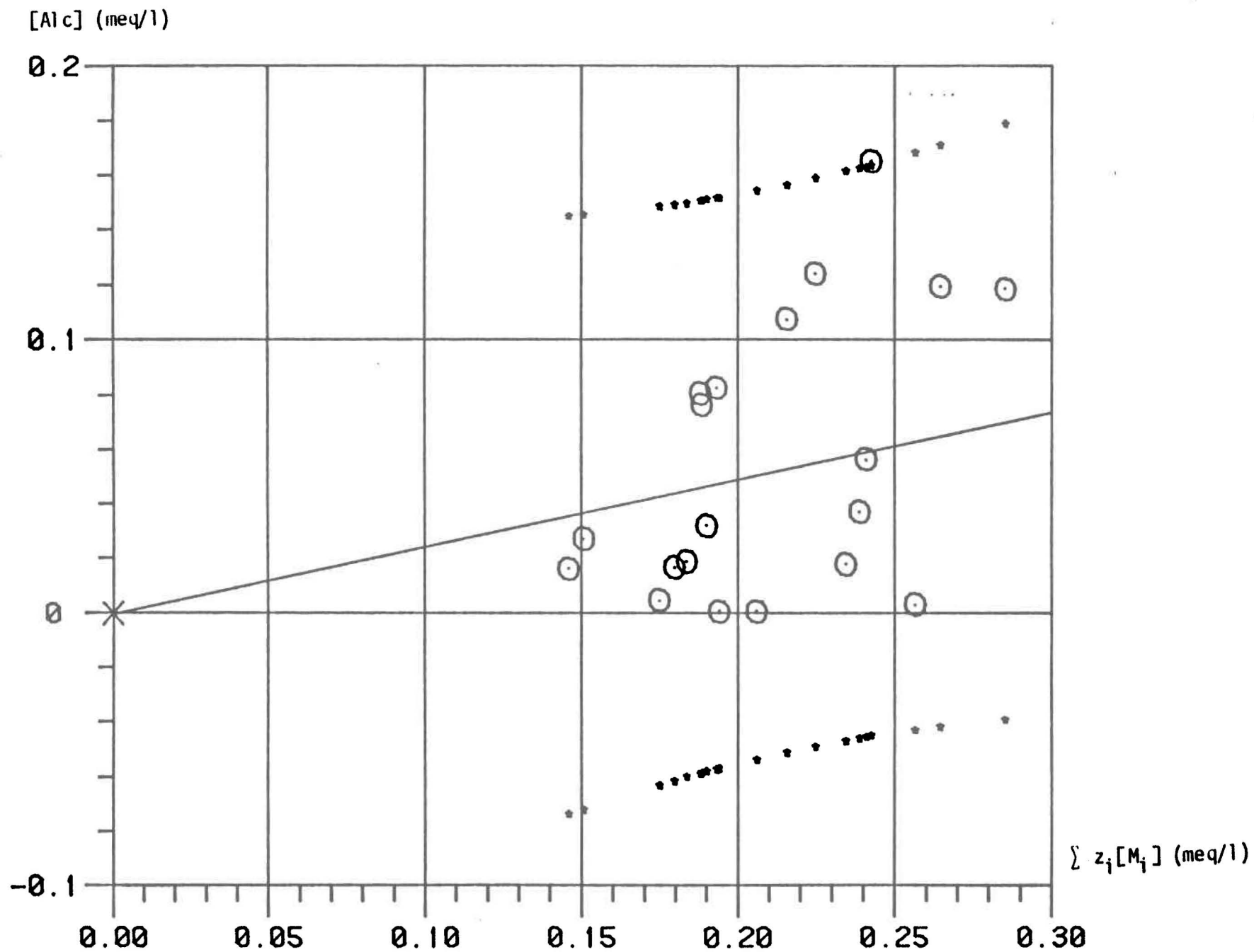


Figure A1.13 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe B du projet Réseau-lacs; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

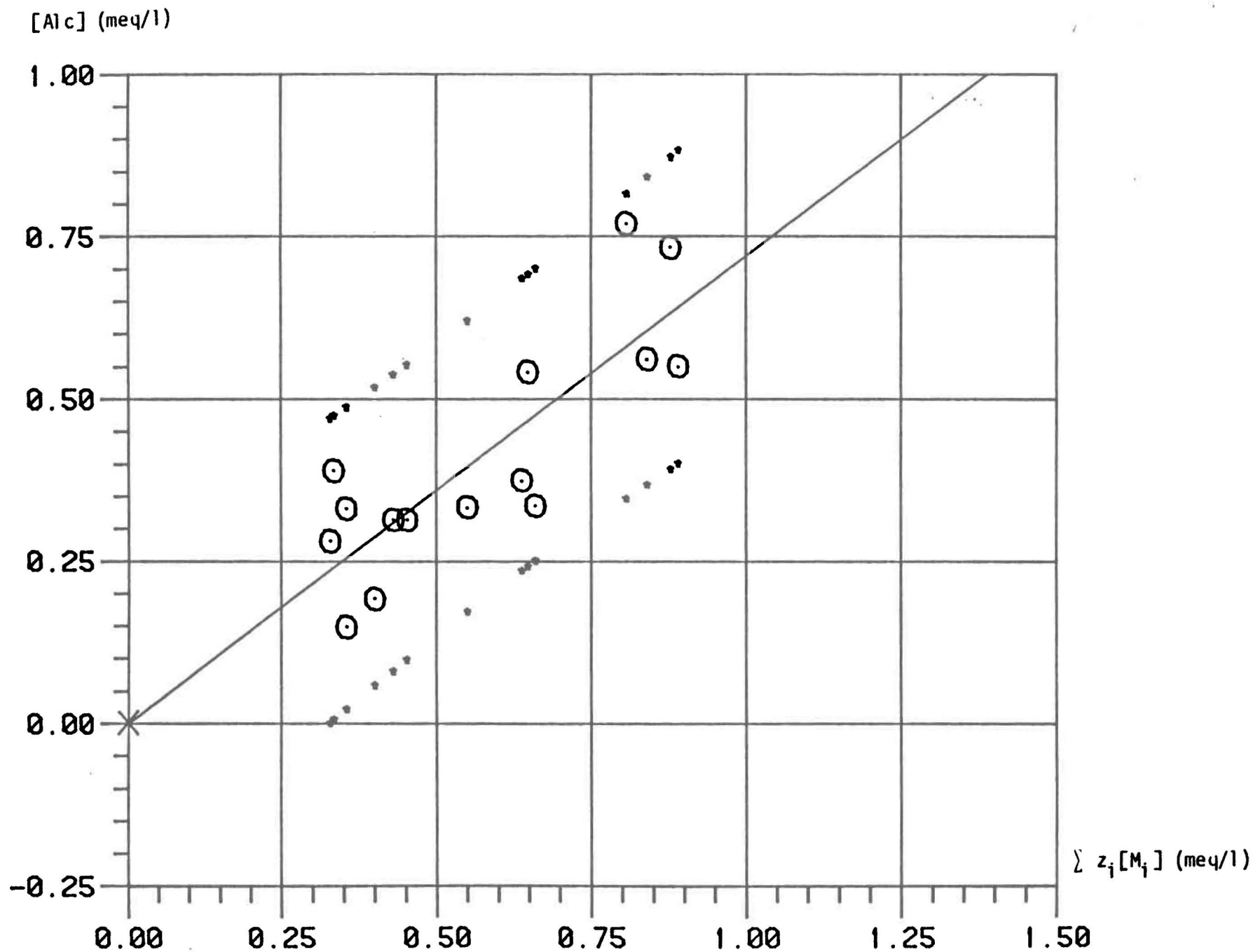


Figure A1.14 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe C du projet Réseau-lacs; (O) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

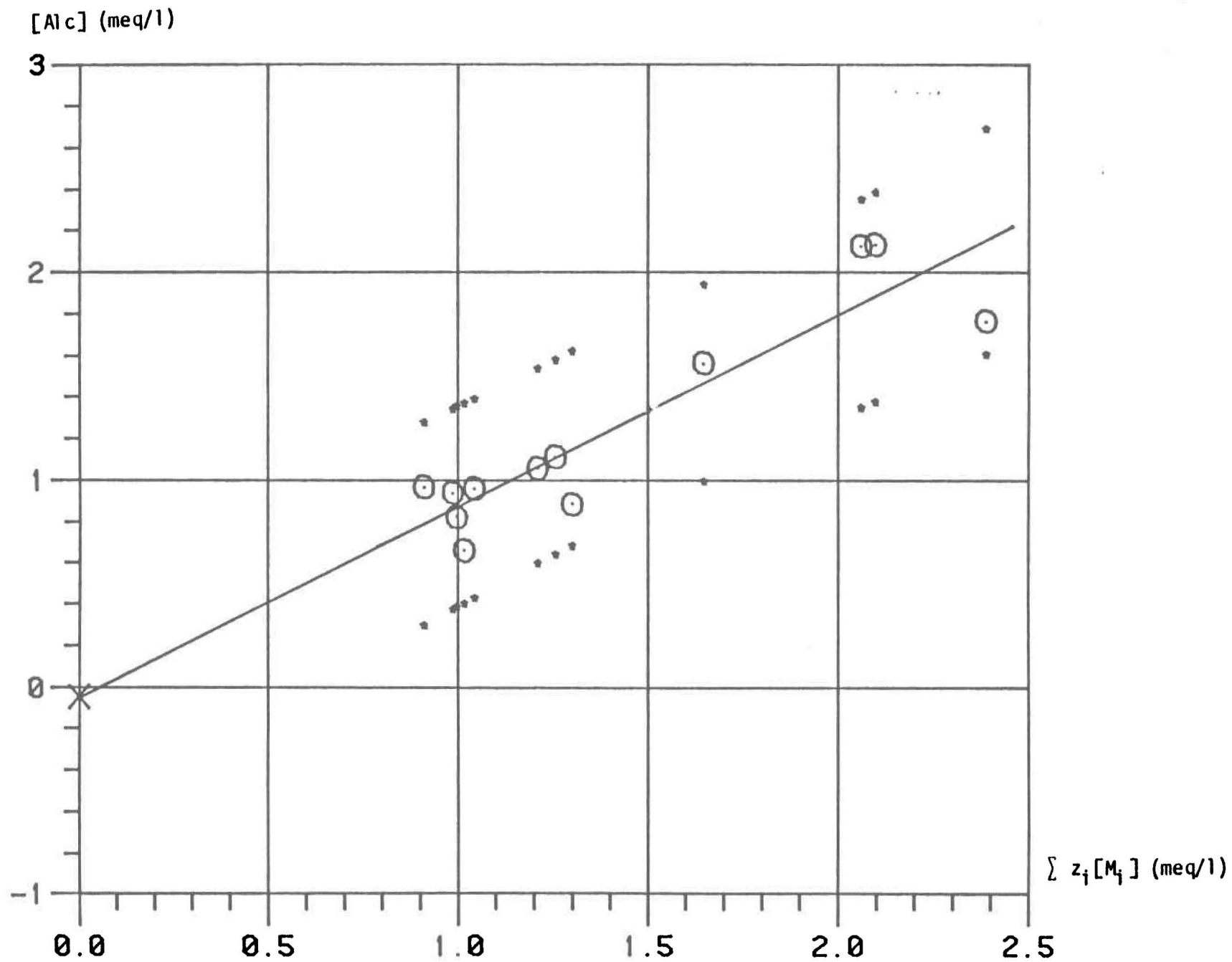


Figure A1.15 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe D du projet Réseau-lacs; (o) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

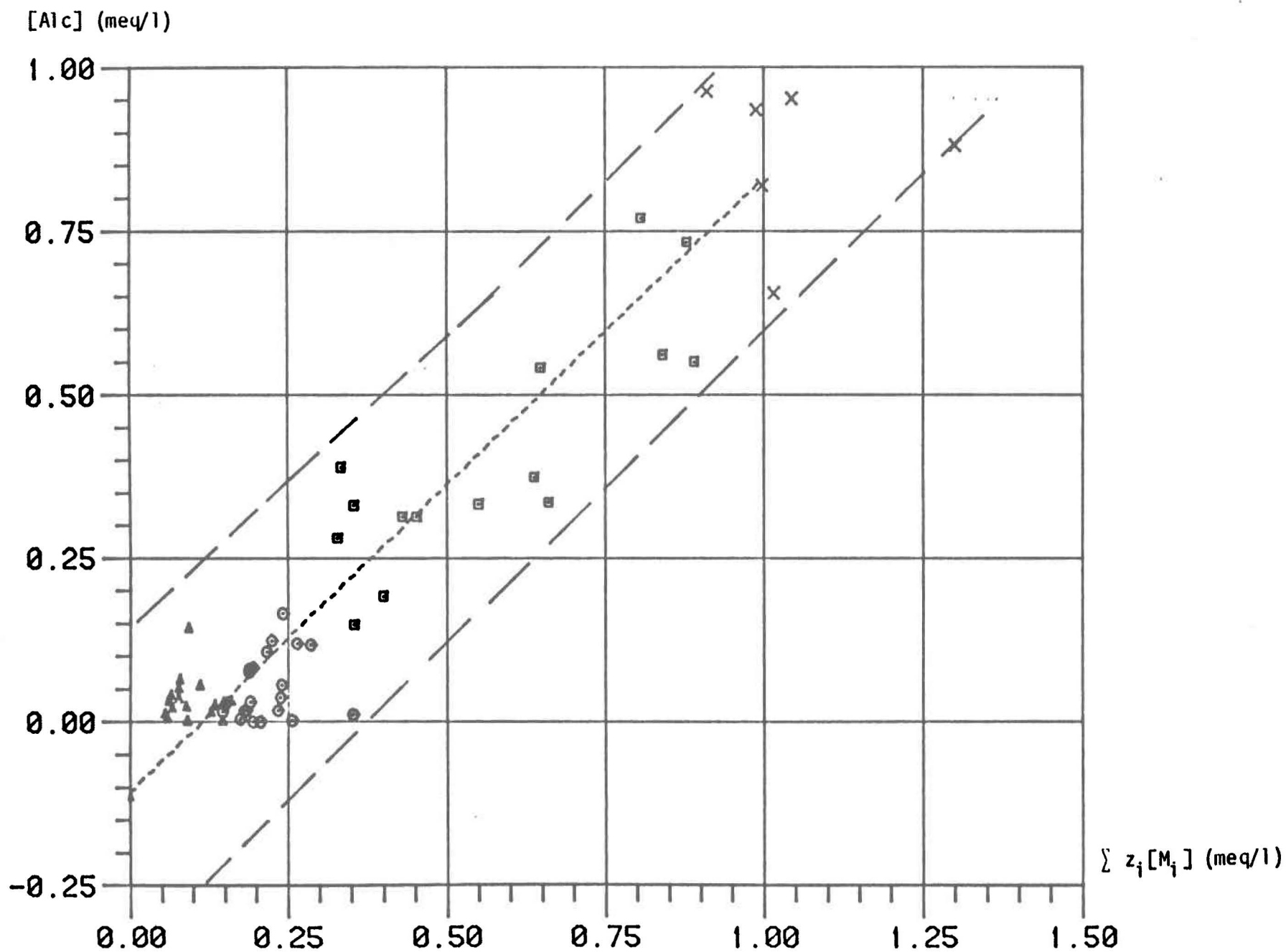


Figure A1.16 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i[M_i]$  pour les 65 lacs du projet Réseau-lacs; ( $\Delta$ ) : observations du groupe A; ( $\odot$ ) : groupe B; ( $\square$ ) : groupe C; ( $\times$ ) : groupe D; (--) : intervalle de confiance à 95%

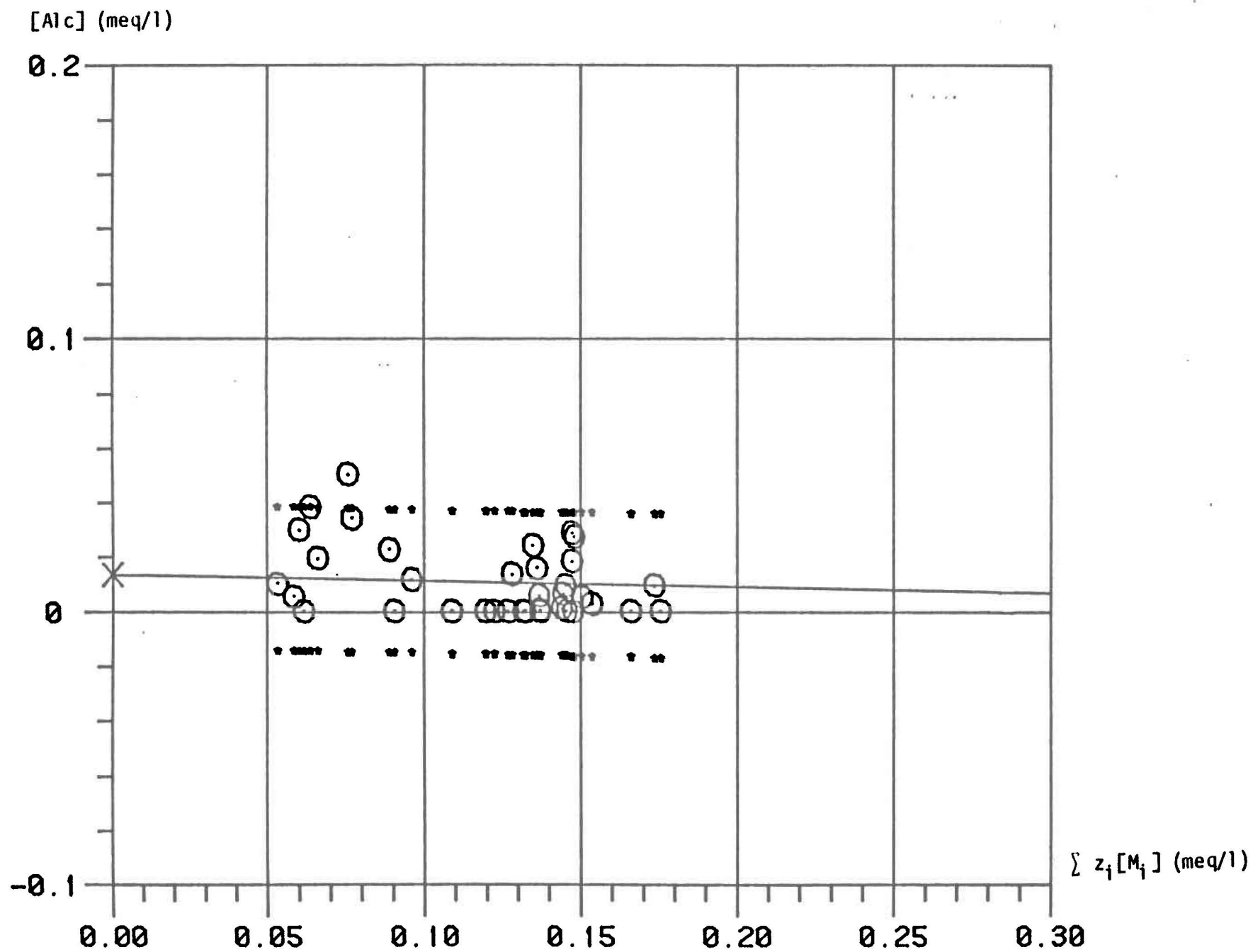


Figure A1.17 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe 1 du bouclier canadien; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

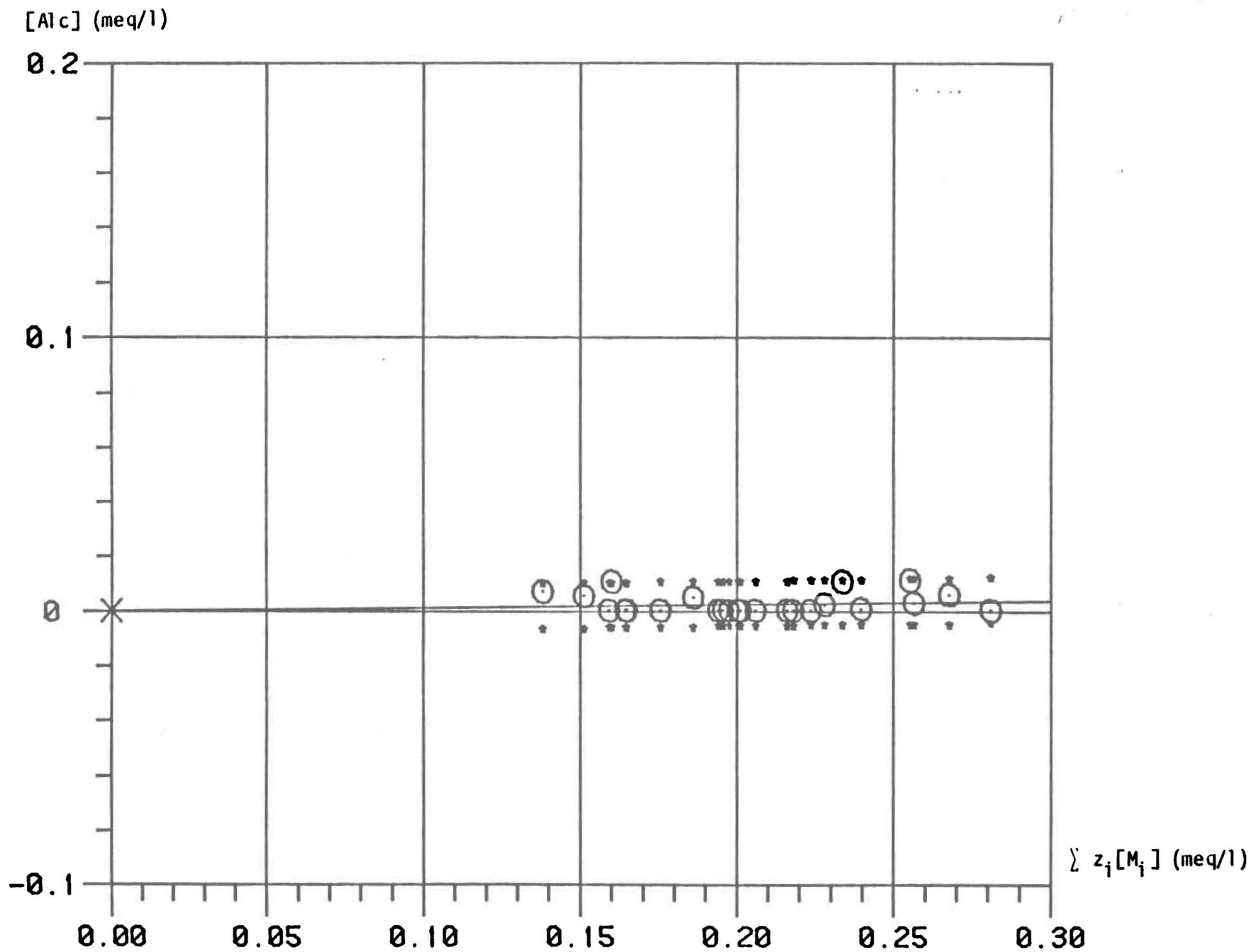


Figure A1.18 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 2 du bouclier canadien; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

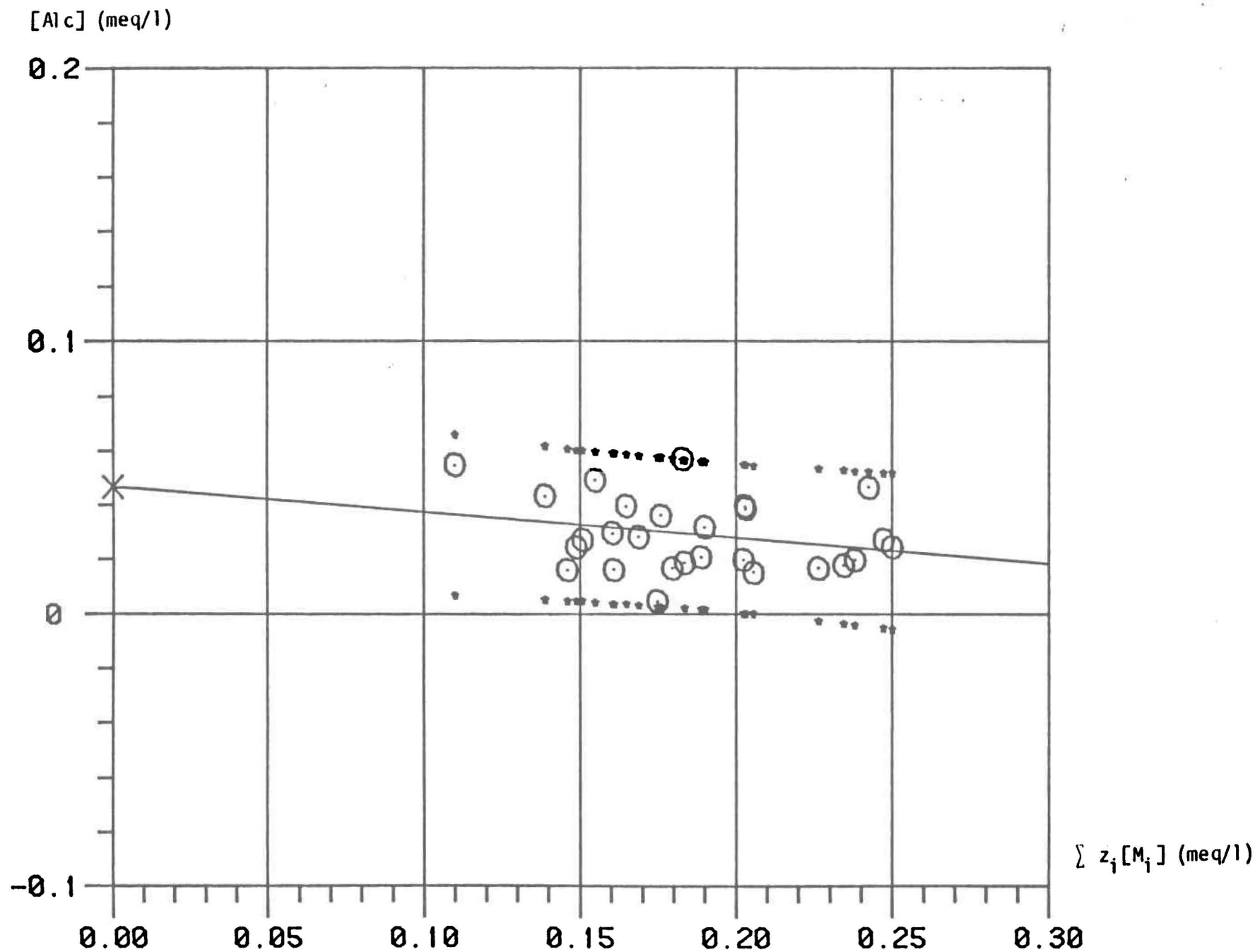


Figure A1.19 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe 3 du bouclier canadien; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

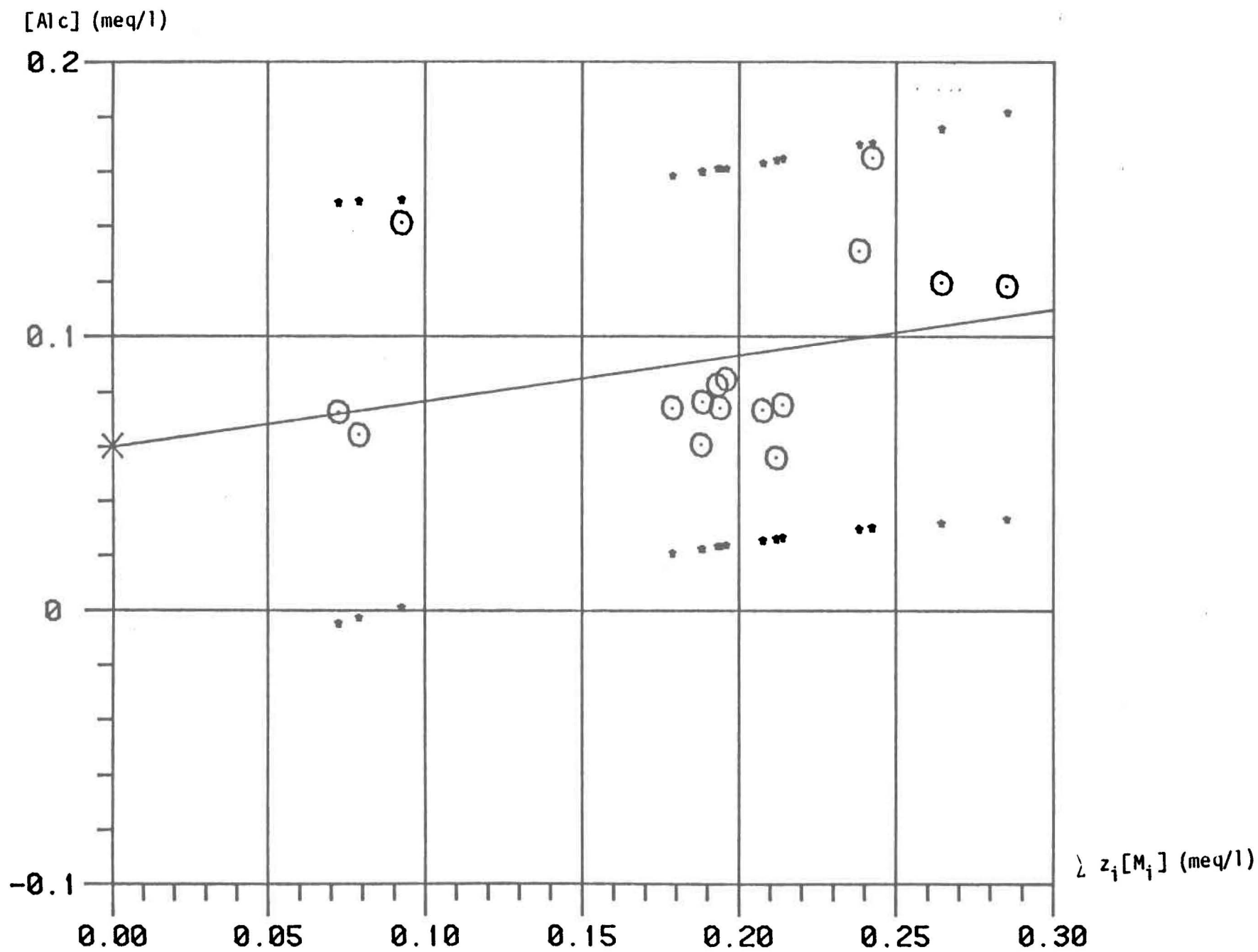


Figure A1.20 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe 4 du bouclier canadien; (○) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%



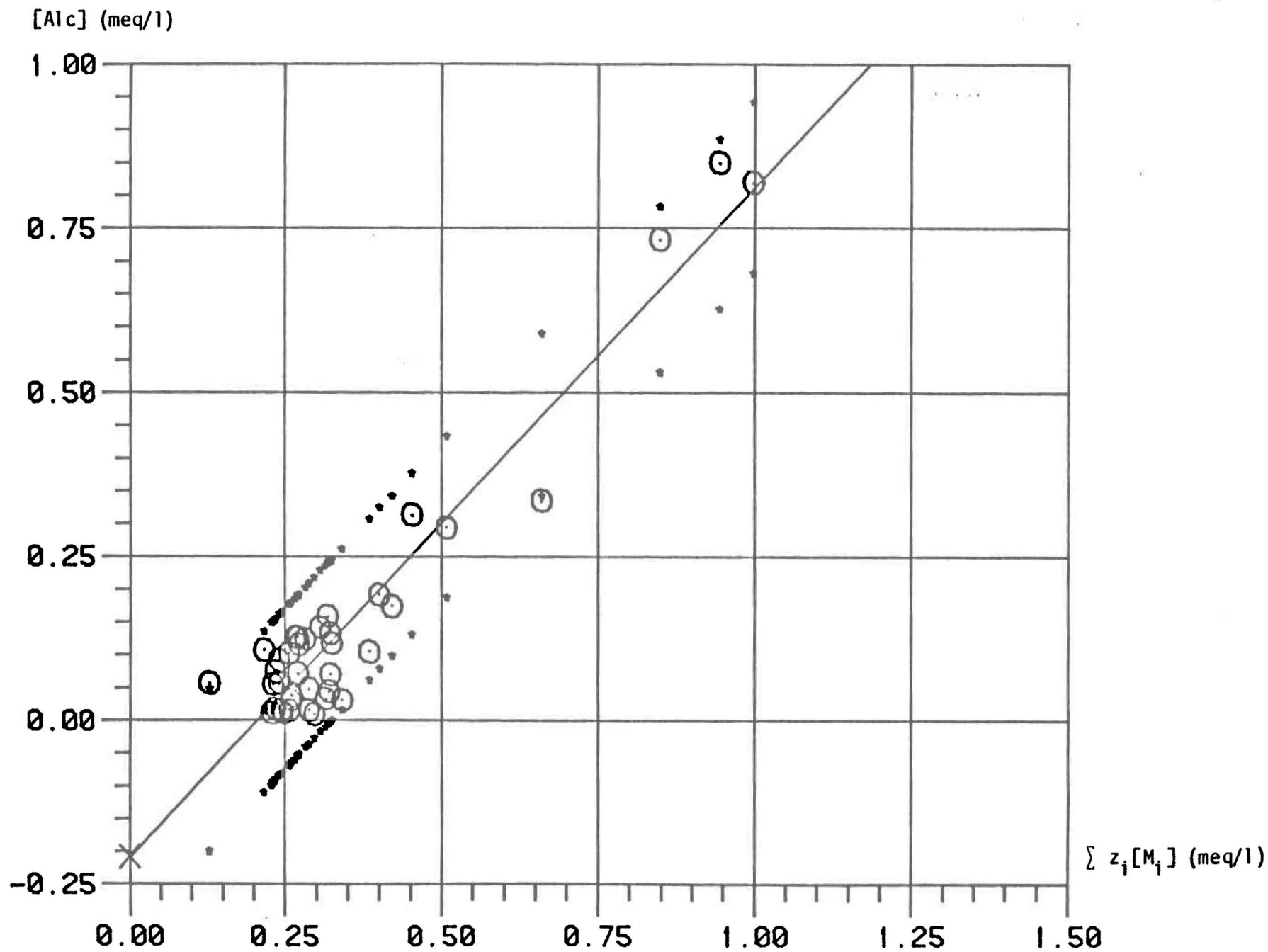


Figure A1.21 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe 5 du bouclier canadien; (⊙) : observations; (\*) : intervalle de confiance à 95%

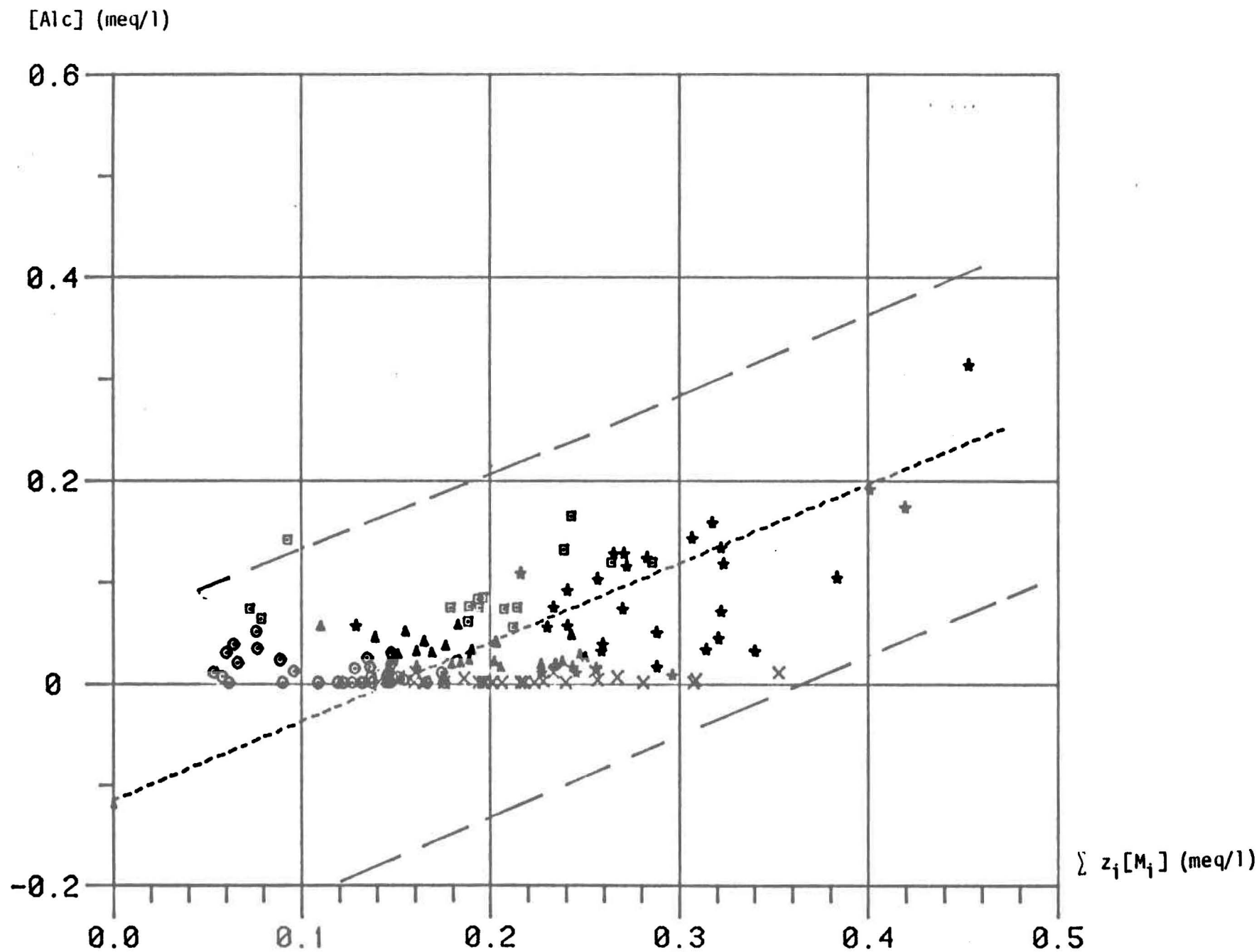


Figure A1.22 : Régression linéaire entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i[M_i]$  pour les 149 lacs du bouclier canadien; (○) : observations du groupe 1; (x) : groupe 2; (△) : groupe 3; (◻) : groupe 4; (\*) : groupe 5; (--) : intervalle de confiance à 95%

ANNEXE 2

RELATIONS LINÉAIRES  $[A]c = \alpha_0 + \alpha_1 (\sum z_j [M_j])$   
POUR LES GROUPES DE LACS DU PROJET RESEAU-LACS  
ET DU BOUCLIER CANADIEN ( $\lambda^2 = 0; 1; \frac{s^2_y}{s^2_x}; \infty$ )

## ANNEXE 2 - LISTE DES FIGURES

- Figure A2.1 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe A du projet Réseau-lacs
- Figure A2.2 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe B du projet Réseau-lacs
- Figure A2.3 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe C du projet Réseau-lacs
- Figure A2.4 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe D du projet Réseau-lacs
- Figure A2.5 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les 65 lacs du projet Réseau-lacs
- Figure A2.6 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 1 du bouclier canadien
- Figure A2.7 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 2 du bouclier canadien
- Figure A2.8 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 3 du bouclier canadien
- Figure A2.9 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 4 du bouclier canadien
- Figure A2.10 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe 5 du bouclier canadien
- Figure A2.11 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les 149 lacs du bouclier canadien

## ANNEXE 2 - LISTE DES TABLEAUX

Tableau A2.1 : Relations linéaires  $[Alc] = \alpha_0 + \alpha_1 \sum z_i[M_i]$  : projet Réseau/lacs

Tableau A2.2 : Relations linéaires  $[Alc] = \alpha_0 + \alpha_1 \sum z_i[M_i]$  : Lacs du bouclier canadien

Tableau A2.1 : Relations linéaires  $[Alc] = \alpha_0 + \alpha_1 \sum z_i [M_i]$ :  
 projet Réseau/lacs

Groupe	$\lambda^2$	$\alpha_0$	$\alpha_1$	r	n
A (Figure A2.1)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	0.04 0.12 0.08 1.20	-0.07 -0.95 -0.52 -12.21	0.08	17
B (Figure A2.2)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	-0.00 -0.17 -0.20 -0.90	0.24 1.04 1.19 4.40	0.24	21
C (Figure A2.3)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	-0.00 -0.08 -0.07 -0.19	0.72 0.87 0.84 1.04	0.83	15
D (Figure A2.4)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	-0.05 -0.17 -0.17 -0.30	0.92 1.00 1.00 1.10	0.92	12
Total (Figure A2.5)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	-0.11 -0.12 -0.12 -0.13	0.94 0.96 0.96 0.99	0.97	65

Tableau A2.2 : Relations linéaires  $[Alc] = \alpha_0 + \alpha_1 \sum z_i [M_i]$ :  
Lacs du bouclier canadien

Groupe	$\lambda^2$	$\alpha_0$	$\alpha_1$	r	n
1 (Figure A2.6)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	0.01 0.02 0.01 0.07	-0.02 -0.10 -0.02 -0.44	0.22	39
2 (Figure A2.7)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	-0.00 -0.01 -0.00 -0.09	0.01 0.07 0.01 0.41	0.18	27
3 (Figure A2.8)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	0.05 0.10 0.05 0.30	-0.09 -0.37 -0.11 -1.45	0.26	27
4 (Figure A2.9)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	0.06 -0.01 0.05 -0.23	0.17 0.53 0.22 1.68	0.32	16
5 (Figure A2.10)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	-0.21 -0.22 -0.22 -0.23	1.02 1.04 1.04 1.07	0.98	40
Total (Figure A2.11)	$\infty$ $s_y^2/s_x^2$ 1 0	-0.12 -0.14 -0.14 -0.17	0.78 0.89 0.88 1.03	0.87	149

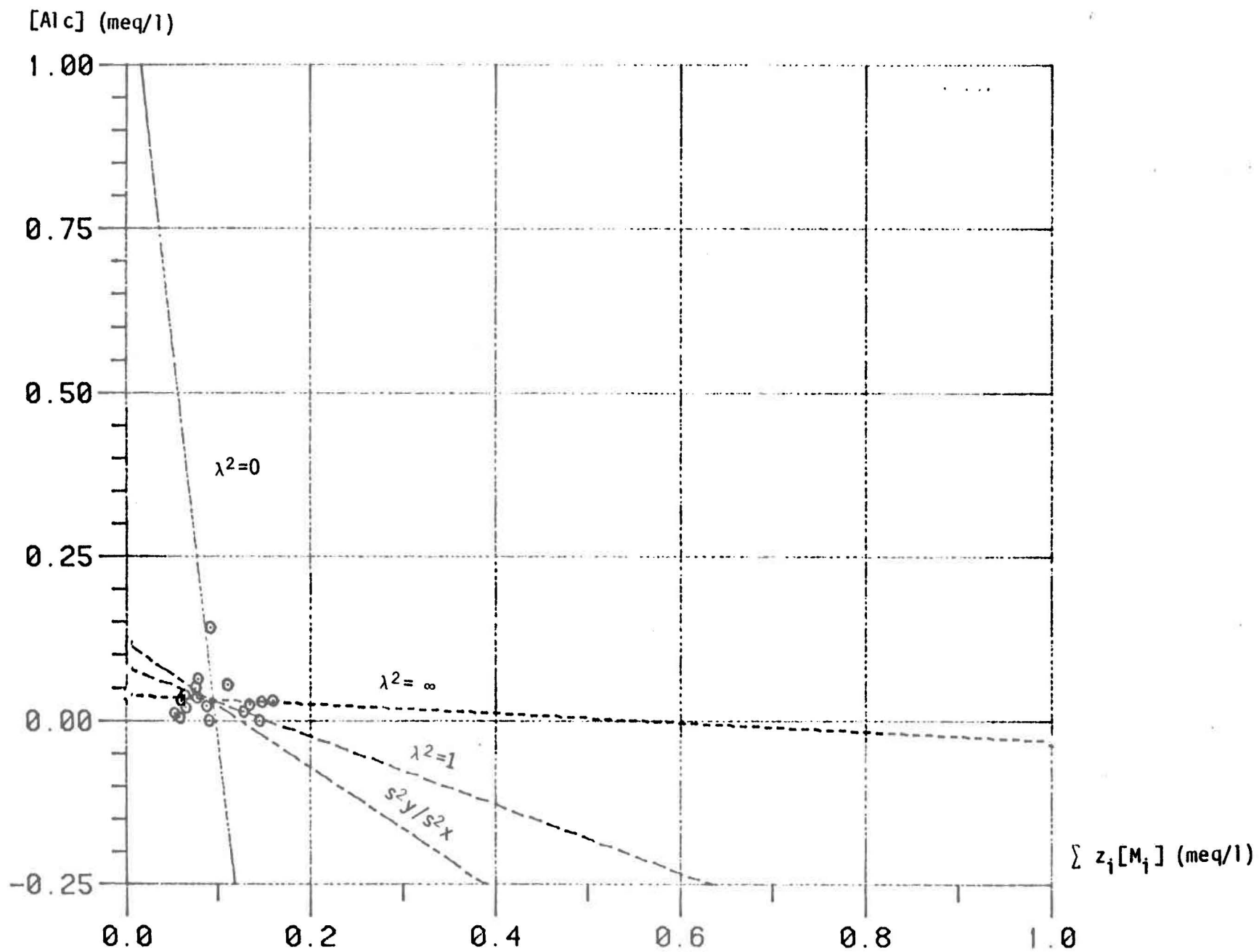


Figure A2.1 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe A du projet Réseau-lacs; (○) : observations



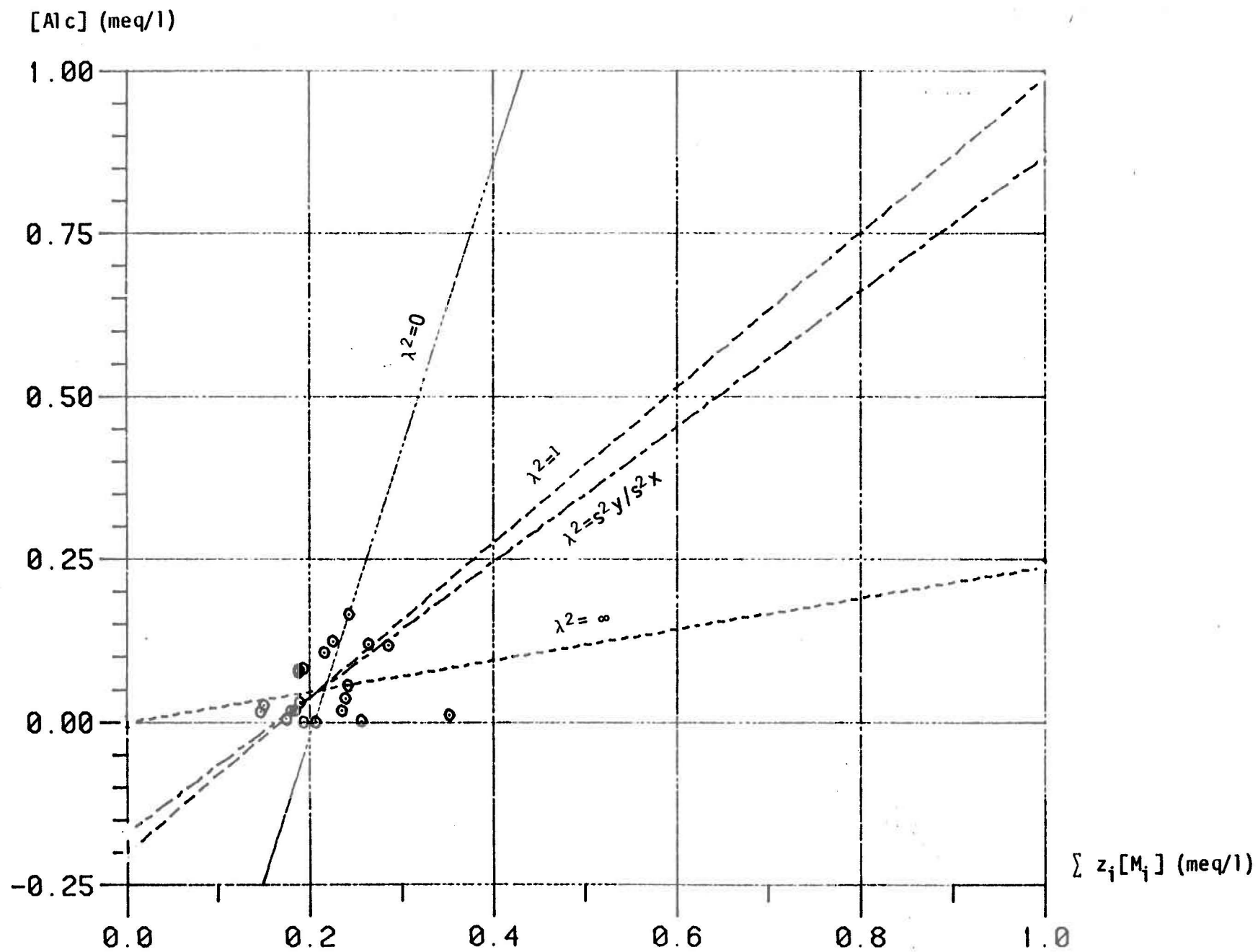


Figure A2.2 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i[M_i]$  pour les lacs du groupe B du projet Réseau-lacs; (○) : observations

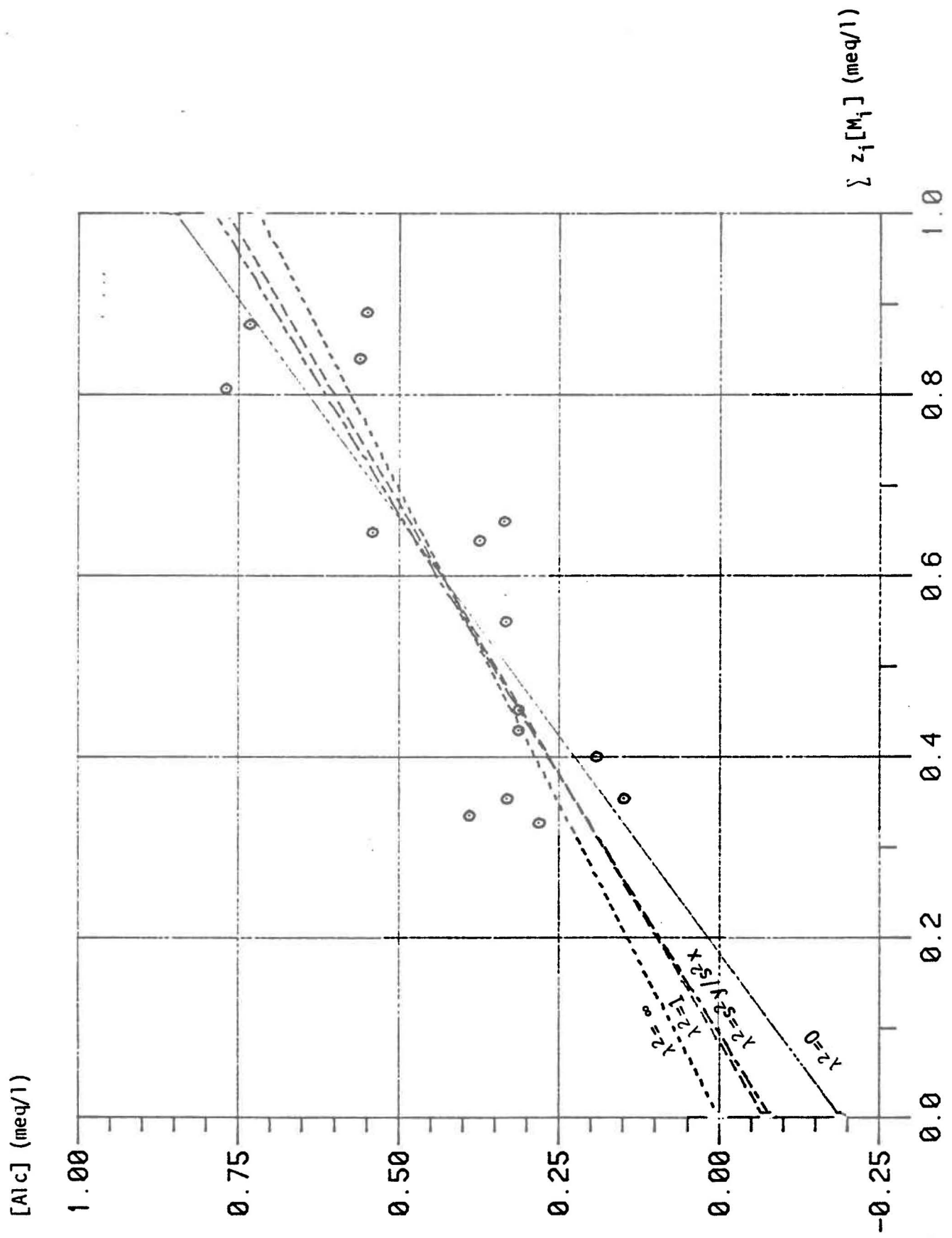


Figure A2.3 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe C du projet Réseau-lacs; (○) : observations

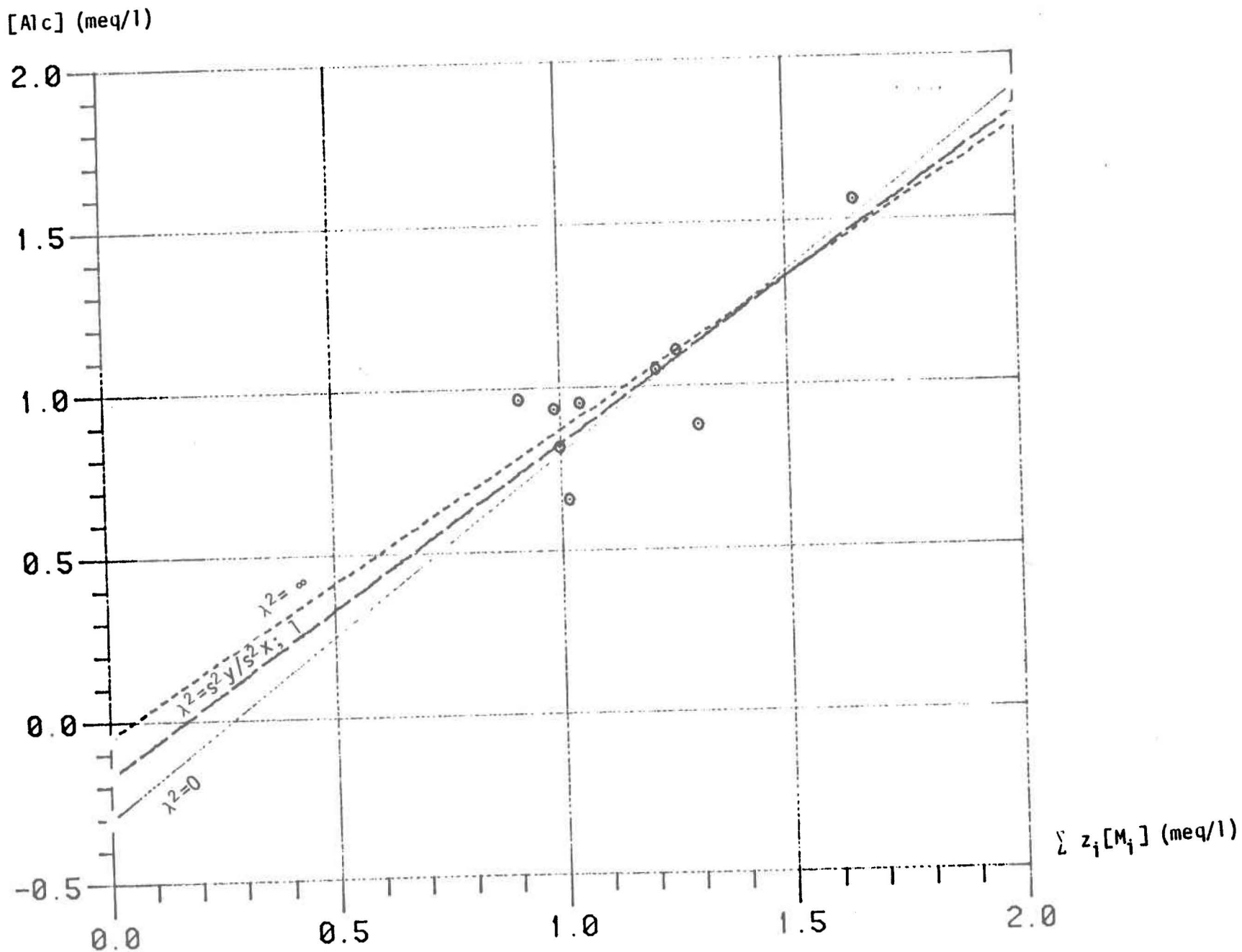


Figure A2.4 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe D du projet Réseau-lacs; (⊙) : observations

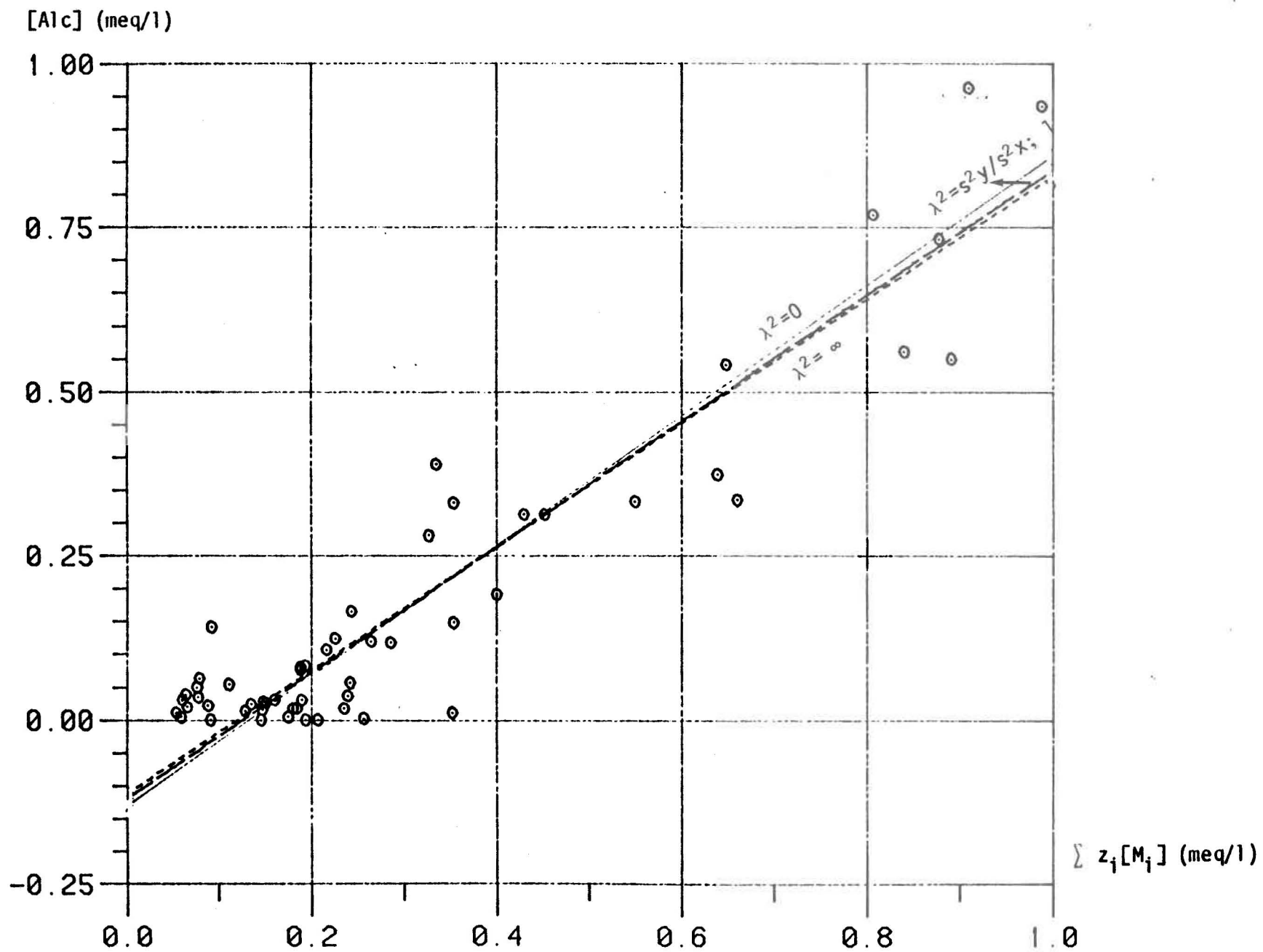


Figure A2.5 : Relations linéaires entre [Alc] et  $\sum z_i[M_i]$  pour les 65 lacs du projet Réseau-lacs; (○) : observations

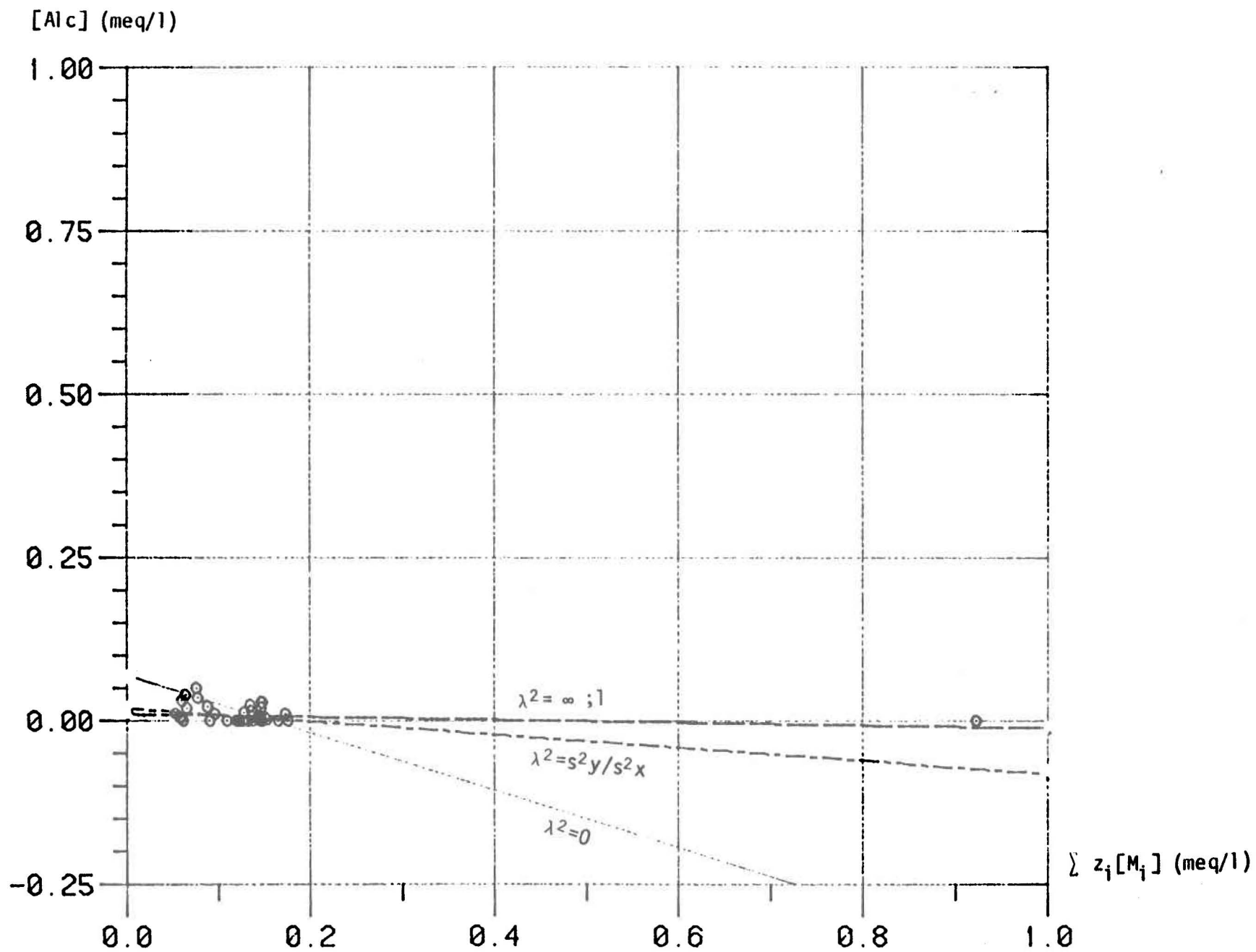


Figure A2.6 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe 1 du bouclier canadien; (○) : observations

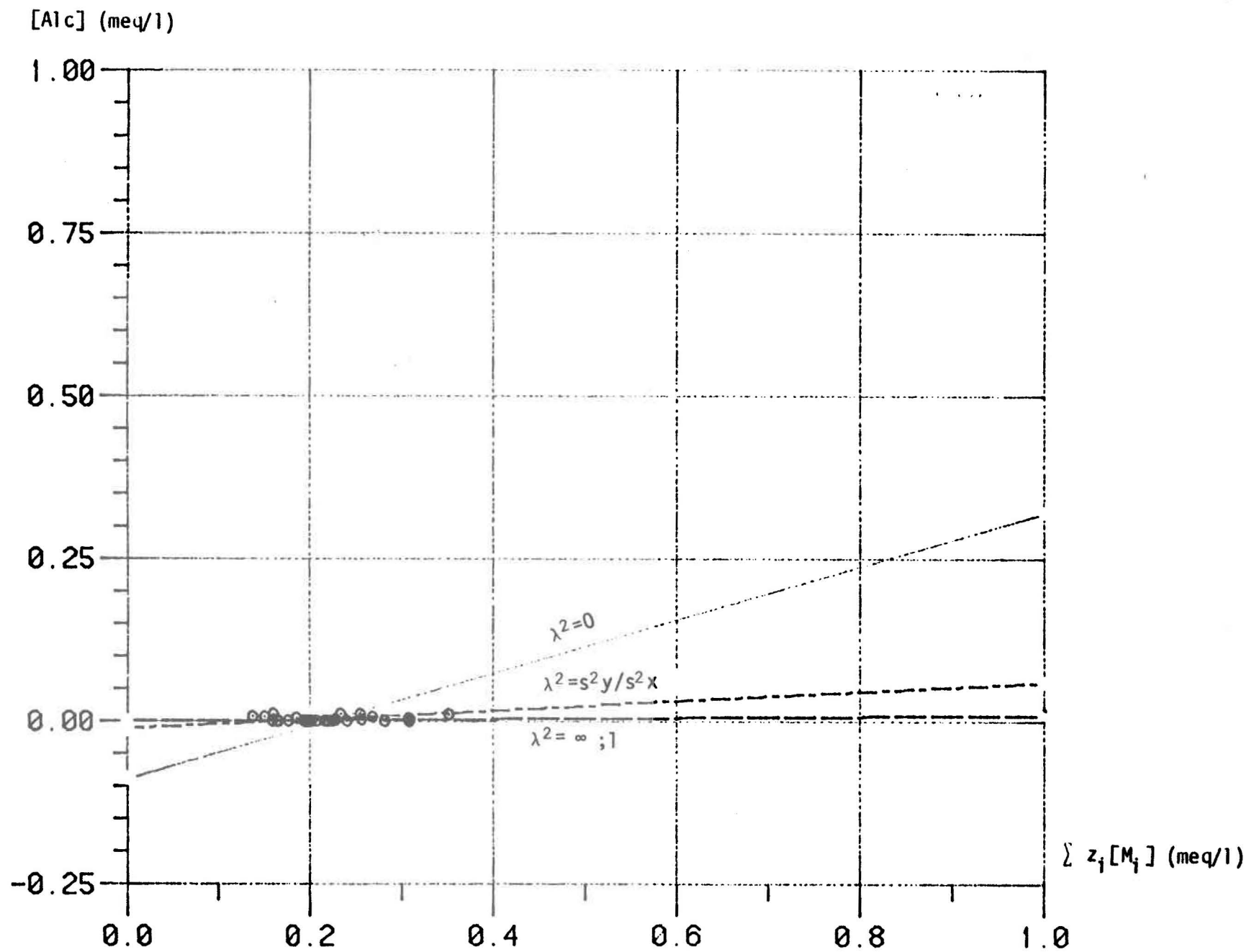


Figure A2.7 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_j [M_j]$  pour les lacs du groupe 2 du bouclier canadien; (o) : observations

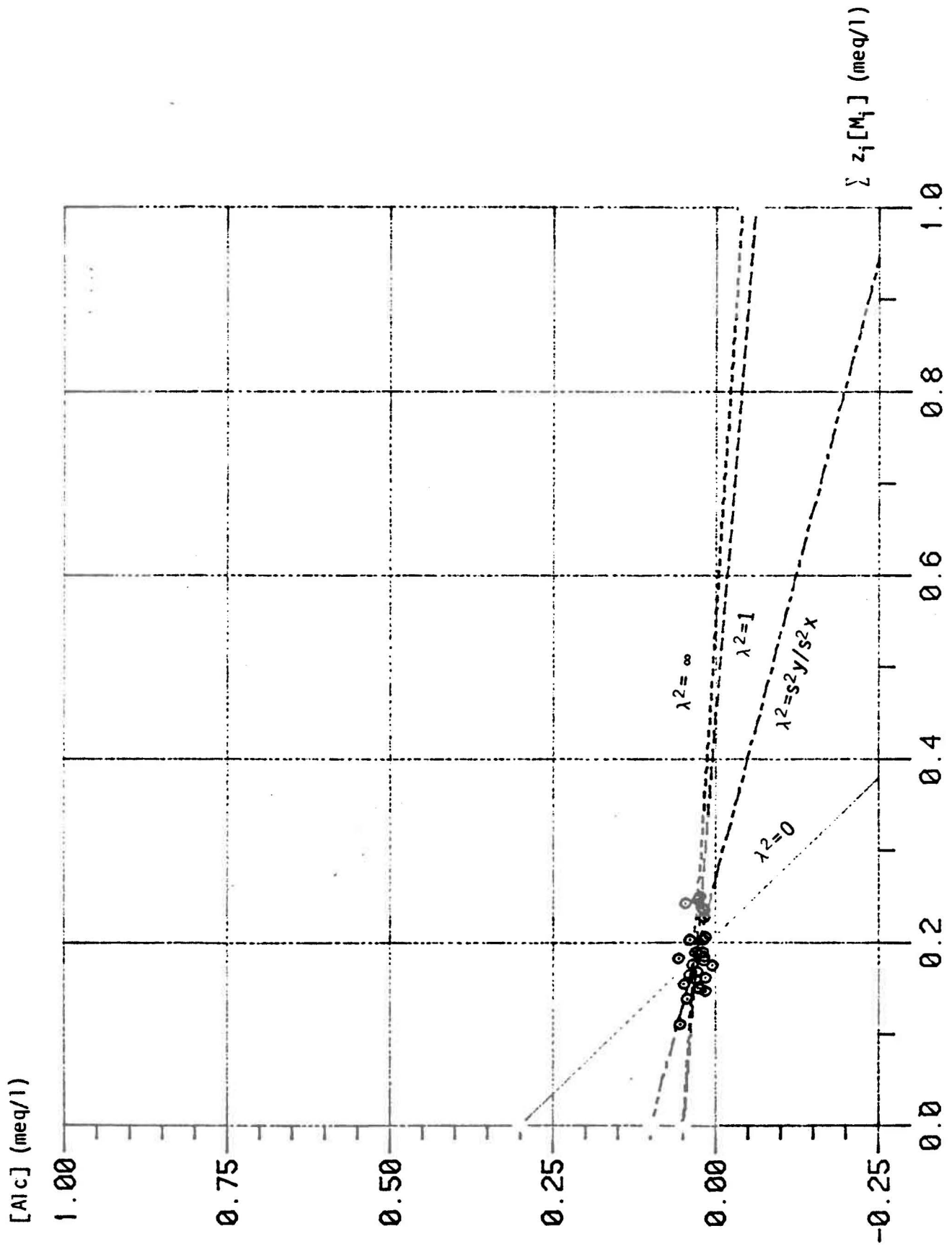


Figure A2.8 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe 3 du bouclier canadien; (○) : observations

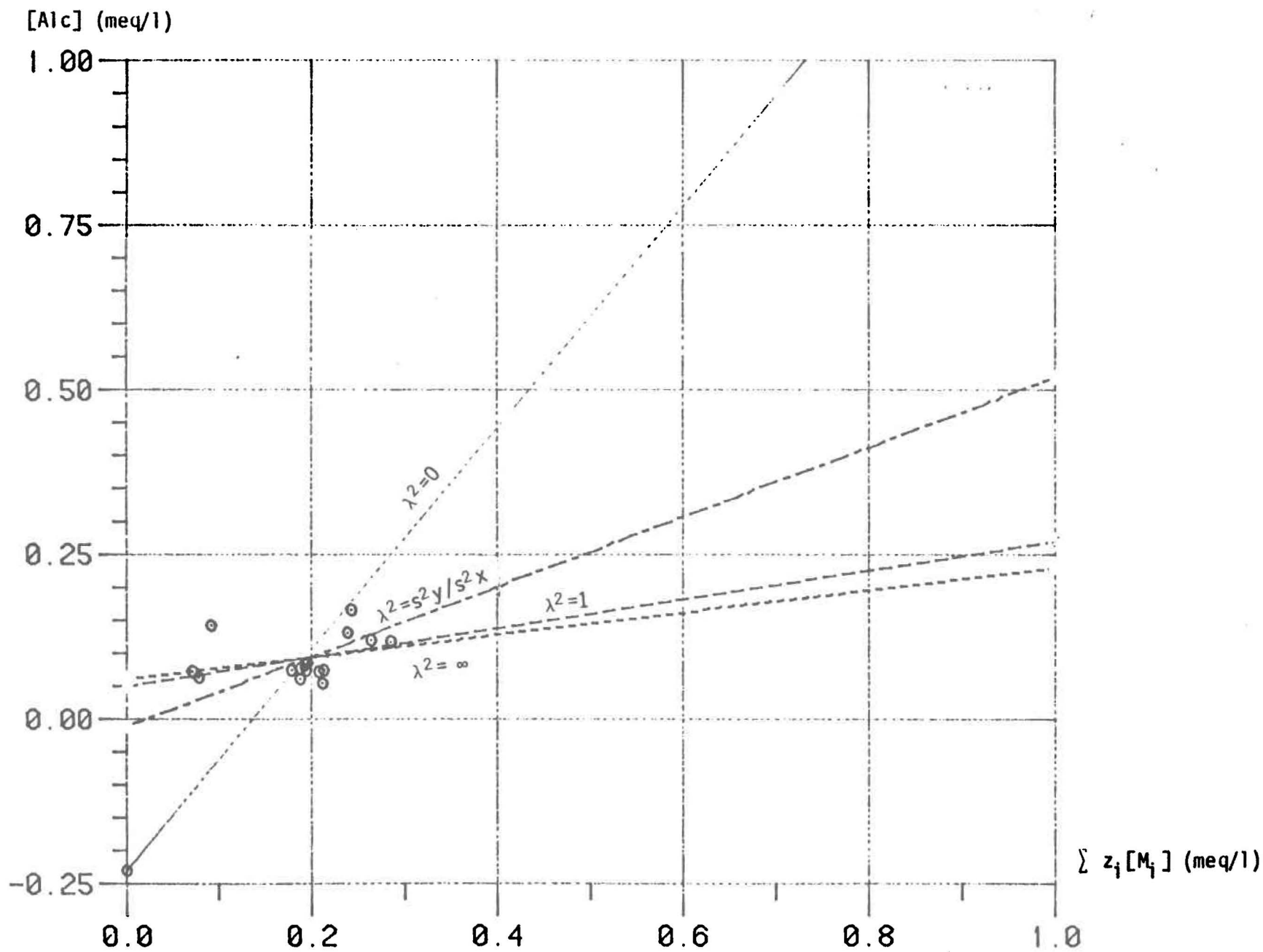


Figure A2.9 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe 4 du bouclier canadien; ( $\odot$ ) : observations



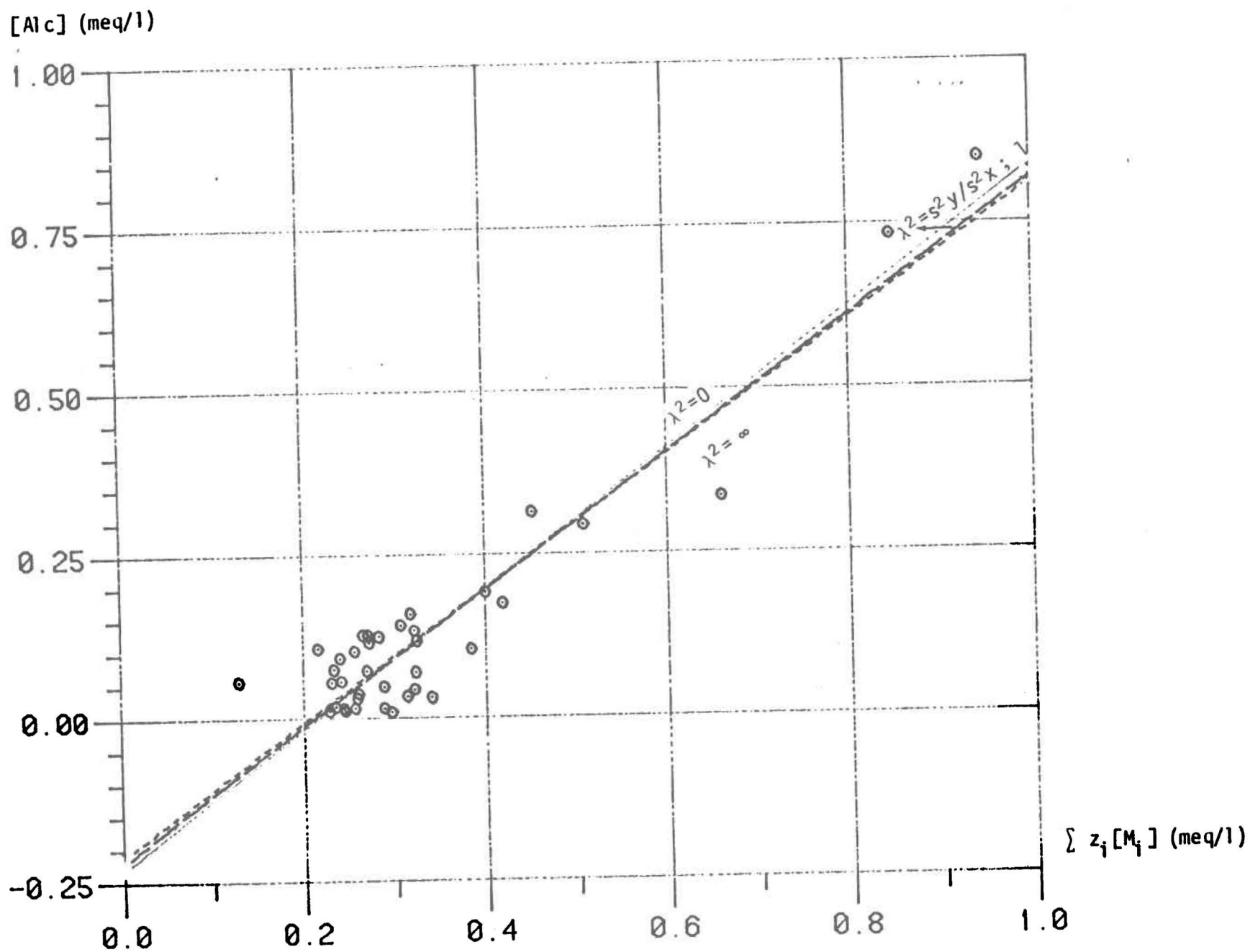


Figure A2.10 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les lacs du groupe 5 du bouclier canadien; (○) : observations

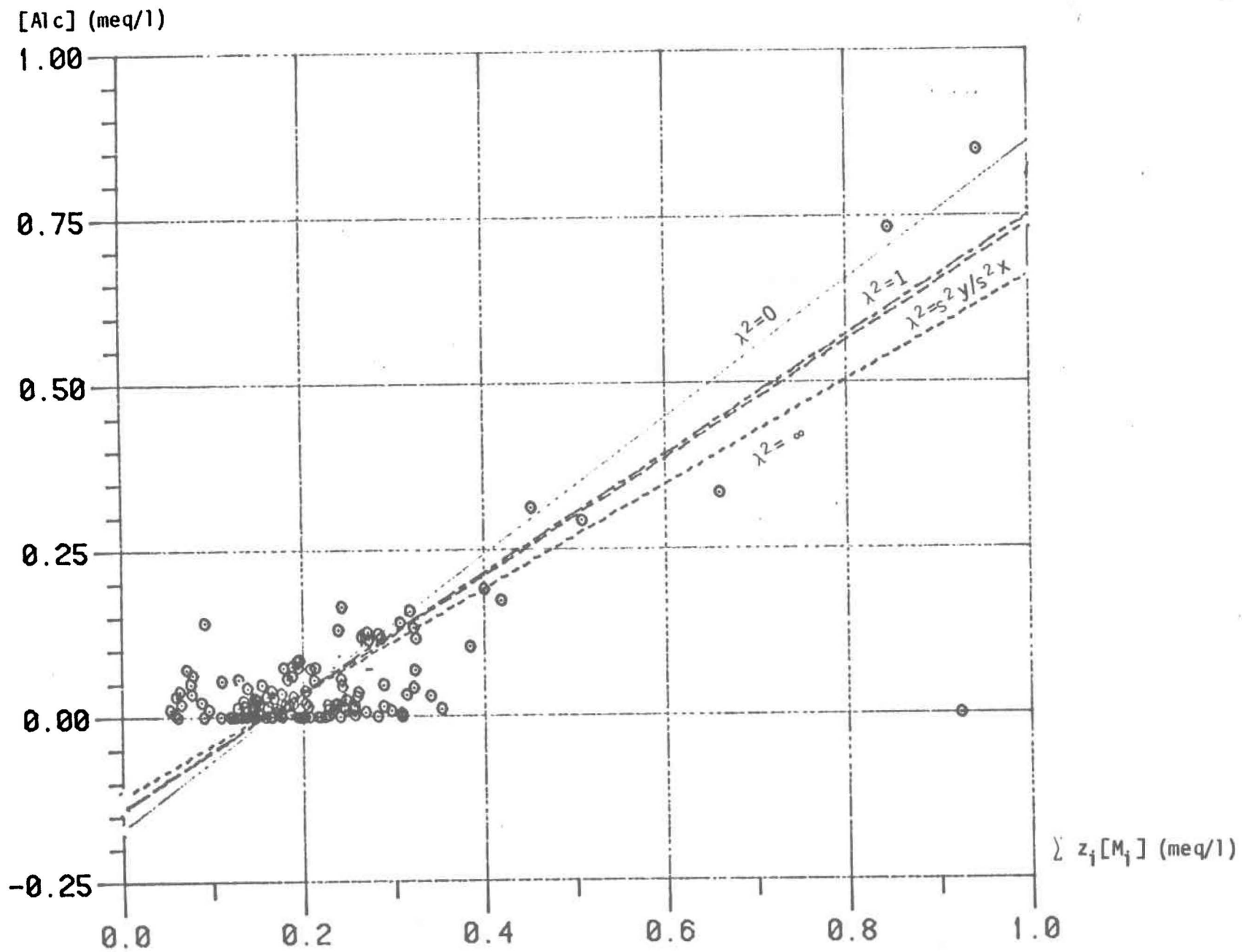


Figure A2.11 : Relations linéaires entre  $[Alc]$  et  $\sum z_i [M_i]$  pour les 149 lacs du bouclier canadien; (○) : observations