

Rapport scientifique No 140  
pour  
le ministère de l'Environnement du Québec,  
Service de la qualité des eaux

par

Bernard Bobée\*, Yves Grimard\*\*, Marius Lachance\*  
et André Tessier\*

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

NATURE ET ETENDUE DE L'ACIDIFICATION  
DES LACS DU QUEBEC

Janvier 1982

\* INRS-Eau  
\*\* MENQ-SQE



## PREFACE

En décembre 1979, les Services de protection de l'environnement (maintenant devenu le ministère de l'Environnement), créaient un groupe de travail interministériel dans le but d'élaborer un programme d'études sur les effets des précipitations acides sur les écosystèmes du territoire québécois.

Ce programme devait servir à l'évaluation de ce problème en vue d'établir des stratégies d'intervention ainsi que de participer aux négociations avec les autres gouvernements impliqués tels que ceux des États-Unis, du Canada, de l'Ontario et des Provinces maritimes.

Les organismes suivants furent invités par les SPEQ à nommer un représentant sur le groupe de travail; il s'agit

- du ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche (Québec)
- du ministère de l'Énergie et des Ressources(Québec)
- du ministère des Richesses naturelles, Direction générale des eaux (maintenant devenu le ministère de l'Environnement du Québec)
- d'Environnement Canada, région de Québec.

Ce groupe de travail convint d'accorder la priorité, dans un premier temps, à l'étude des effets des précipitations acides sur les écosystèmes aquatiques, compte tenu, d'une part, que la littérature contient plusieurs exemples d'effets de l'acidification sur les organismes aquatiques et que d'autre part, le nombre important de variables rend difficiles les études de causalités sur les écosystèmes terrestres.

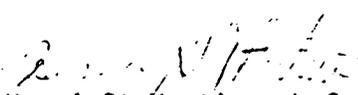
Un programme d'étude fut donc établi et le présent rapport constitue un des projets qui ont été mis de l'avant par le groupe de travail,

et dont l'objet était d'évaluer l'effet des précipitations acides sur l'état et le niveau d'acidification des lacs du Québec ainsi que l'étendue territoriale des effets.

Pour accélérer les travaux et pour opérer à l'intérieur des enveloppes budgétaires régulières des organismes impliqués, nous avons utilisé les données physico-chimiques recueillies dans le cadre de projets existants:

- . opération sauterelle, ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche
- . faune avienne, Service canadien de la faune  
Environnement Canada
- . réseau-lacs, Service de la qualité des eaux  
ministère de l'Environnement du Québec.

Bien que nous étions conscients que l'hétérogénéité des données pourrait rendre difficile l'atteinte complète de notre objectif, nous avons tout de même octroyé une subvention de recherche à l'Institut national de la recherche scientifique de l'université du Québec, pour analyser en détail les données et en tirer les conclusions en ce qui a trait au niveau et à l'étendue de l'acidification des lacs du Québec.

  
Henri St-Martin, chef  
Service de la qualité des eaux

## LISTE DES PARTICIPANTS

### Auteurs

#### INRS-Eau:

Bernard Bobée (coordonnateur)

Aspects statistiques

Marius Lachance

Aspects chimiques, statistiques et informatiques

André Tessier

Aspects chimiques

#### Ministère de l'Environnement du Québec:

Yves Grimard

Aspects chimiques, statistiques et informatiques

### Collaborateurs

Jean Lacroix

Cartographie

André Parent

Graphisme

Johanne Parrot

Secrétariat

## REMERCIEMENTS

Nous désirons témoigner notre reconnaissance aux scientifiques qui ont bien voulu accepter de commenter la version préliminaire de cette étude. Leurs commentaires formulés ont conduit à des discussions fructueuses et bénéfiques à l'ensemble du rapport. Nous tenons à souligner plus particulièrement la collaboration de:

- Monsieur James R. Kramer du département de géologie de l'Université McMaster (Hamilton, Ontario);
- Monsieur Paul Potvin du Service de la qualité des eaux (MENQ);

qui se sont penchés attentivement sur l'ensemble du rapport. Nous tenons aussi à remercier pour leurs commentaires:

- Monsieur Jean-Christian Auclair de l'INRS-Eau;
- Monsieur Henri St-Martin du Service de la qualité des eaux (MENQ);
- Monsieur Lévis Talbot du Service de la qualité des eaux (MENQ).

Enfin, il faut aussi souligner la contribution de Madame Martine Gagné (linguiste au MENQ) à la normalisation du texte.

## RESUME

Les données physico-chimiques de 256 lacs du Québec, échantillonnés durant le printemps et/ou l'été 1980 par le ministère de l'Environnement, le ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche et le Service canadien de la faune, sont analysées en vue de déterminer l'impact des précipitations acides sur les eaux lacustres du Québec.

Une revue des aspects chimiques du processus d'acidification ainsi qu'une discussion sur les méthodes connues pour déterminer, classifier ou prédire l'état d'acidification des lacs sont présentées. Les données disponibles font aussi l'objet d'une discussion quant à leur pertinence et leur validité.

La comparaison des données de printemps avec celles d'été met en évidence une acidification printanière dans des lacs du sud du bouclier canadien. L'examen de la variation spatiale des paramètres physico-chimiques, la comparaison avec des données provenant d'autres milieux affectés par les précipitations acides, ainsi que l'utilisation de méthodes statistiques descriptives et multivariées, permettent de distinguer des zones du Québec qui sont fortement vulnérables à l'apport d'acide par les précipitations. Ces mêmes méthodes ont aussi permis de circonscrire des régions où des lacs sont dangereusement agressés par les précipitations acides, et accusent des baisses importantes dans leur capacité naturelle à neutraliser les acides. L'application de modèles décrivant le processus d'acidification des eaux lacustres permet d'obtenir des indices indiquant la nature, la gravité et l'évolution de l'acidification des lacs et laisse croire qu'une grande partie du Québec présente déjà des symptômes évidents d'une acidification du milieu aquatique attribuable à l'action des précipitations acides.

Mots-clés: Acidification/sensibilité/lacs/inventaire/physico-chimie/précipitations acides/analyse statistique/modèles/Québec.

### Référence à citer:

BOBEE, B., Y GRIMARD, M. LACHANCE et A. TESSIER (1982). Nature et étendue de l'acidification des lacs du Québec. INRS-Eau, rapport scientifique no 140, 242 p., 3 annexes.

## SUMMARY

Physico chemical data from 256 lakes were collected during spring and summer 1980 by the following governmental agencies: the ministère de l'Environnement, the ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche and the Service canadien de la Faune. These data were examined in order to study the impact of acid precipitation on Quebec lakes.

The chemical aspects of the acidification process and the recent methodologies used to determine, classify and predict the state of acidification of lakes are reviewed. The pertinence and validity of the available data are also discussed.

The comparison of spring with summer data demonstrated the effect of spring conditions on acidification of lakes on the southern slope of the Canadian Shield. Through the use of statistical description and multivariate techniques, a thorough study of the spatial variation of various physico chemical parameters was undertaken, which allowed sensitivity mapping of certain region of Quebec. These methods have also facilitated the identification of regions particularly threatened by acid precipitation. The lakes of these regions exhibit an important decrease in their buffering capacities to acid inputs. The application of models describing the acidification process of lakes has proven useful for defining the nature, the importance and the evolution of lake acidification in Quebec. The results obtained by the use of these models suggest that a large portion of Quebec territory is presently stressed by acid precipitation.

Key-words: Acidification/sensitivity/lakes/survey/physico chemistry/  
acid precipitation/statistical analysis/models/Quebec.

### Reference:

BOBEE, B., Y GRIMARD, M. LACHANCE et A. TESSIER (1982). Nature et étendue de l'acidification des lacs du Québec. INRS-Eau, rapport scientifique no 140, 242 p., 3 annexes.

## TABLE DES MATIERES

	Page
PREFACE .....	i
LISTE DES PARTICIPANTS .....	iii
REMERCIEMENTS .....	iv
RESUME .....	v
SUMMARY .....	vi
TABLE DES MATIERES .....	vii
LISTE DES TABLEAUX .....	xi
LISTE DES FIGURES .....	xv
AVANT-PROPOS .....	xxi
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....	1
1. INTRODUCTION .....	21
1.1 Les précipitations acides: un problème d'envergure ....	21
1.2 Les précipitations acides: un problème prioritaire au Canada .....	23
1.3 Les précipitations acides: une grave menace pour le Québec .....	24
1.4 Cadre général de l'étude .....	26
2. OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE .....	27
2.1 Objectifs de l'étude .....	27
2.2 Plan de l'étude .....	28
3. ACIDIFICATION DES EAUX DE SURFACE PAR LES PRECIPITATIONS: ASPECTS GEOCHIMIQUES ET MODELISATION .....	31
3.1 Aspects géochimiques .....	31
3.1.1 Solubilité du carbone inorganique .....	32
3.1.2 Alcalinité totale .....	38

3.1.3	Altération chimique des minéraux .....	42
3.1.4	Indice de saturation calcique .....	46
3.2	Modèles chimiques de l'acidification .....	47
3.2.1	Hypothèses générales .....	47
3.2.2	Mesures directes du degré d'acidification .....	49
3.2.3	Estimation du degré d'acidification .....	53
3.2.4	Processus d'acidification .....	58
3.2.5	Prévisions du degré d'acidification .....	62
4.	ORIGINE ET MISE EN FORME DES DONNEES .....	71
4.1	Provenance des données .....	71
4.1.1	Description des projets .....	71
4.1.2	Paramètres mesurés pertinents à cette étude .....	81
4.1.3	Détermination analytique des paramètres physico- chimiques .....	84
4.2	Mise en forme des données .....	86
4.2.1	Comparaison de paramètres .....	86
4.2.2	Validation des données .....	100
4.2.3	Corrections pour les sels marins .....	110
4.3	Conclusions générales découlant de l'examen des données	115
5.	ANALYSE DESCRIPTIVE DE LA VARIATION DES PARAMETRES CHIMIQUES RELIES A L'ACIDIFICATION DES EAUX LACUSTRES .....	119
5.1	Comparaison printemps-été .....	119
5.1.1	Importance de la fonte des neiges dans le proces- sus d'acidification .....	120
5.1.2	Données considérées .....	121
5.1.3	Méthode de traitement .....	123

	Page
5.1.4 Résultats et discussion .....	123
5.2 Description de la variation spatiale des principaux paramètres reliés aux processus d'acidification .....	128
5.2.1 Facteurs conditionnant la physico-chimie des lacs	129
5.2.2 Conductivité .....	129
5.2.3 Somme des cations calcium et magnésium .....	135
5.2.4 L'indice de saturation calcique .....	135
5.2.5 L'alcalinité .....	137
5.2.6 Les sulfates .....	139
5.2.7 Rapport (bicarbonates/sulfates) .....	144
5.2.8 pH .....	144
5.2.9 Aluminium et manganèse .....	147
5.2.10 Statistiques descriptives sommaires par région hydrographique .....	148
5.3 Analyse globale de la variabilité spatiale des paramètres chimiques reliés au processus d'acidification des eaux lacustres .....	154
5.3.1 Description de la méthode .....	154
5.3.2 Variabilité spatiale: ensemble du Québec .....	156
5.3.3 Variabilité spatiale: région du bouclier .....	172
6. EVALUATION DU NIVEAU D'ACIDIFICATION DES EAUX LACUSTRES: APPLICATION DES MODELES EXISTANTS .....	189
6.1 Modification du processus naturel d'altération chimique	191
6.1.1 Relation alcalinité - (calcium + magnésium) .....	191

6.1.2	Relation alcalinité - calcium .....	202
6.1.3	Relation pH - calcium .....	205
6.1.4	Relations pH - aluminium et pH - manganèse .....	208
6.2	Vérification du modèle de titration à grande échelle ...	210
6.2.1	Nomogramme de Henriksen (1980) .....	210
6.2.2	Relation entre le pH et les sulfates .....	218
6.3	Applications de modèles prévisionnels du niveau d'acidification .....	222
6.3.1	Equilibre sulfates-bicarbonates .....	224
6.3.2	Changement d'alcalinité .....	228
6.4	Evaluation générale du niveau d'acidification .....	231
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	235
	ANNEXE A .....	
	ANNEXE B .....	
	ANNEXE C .....	

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 3.1 : Constantes d'équilibre de l'acide carbonique à différentes températures pour une force ionique nulle .....	34
Tableau 3.2 : Facteurs de correction des valeurs d'alcalinité déterminées par titrage acidimétrique à un pH égal à 4,5 pour deux valeurs de pression partielle de CO <sub>2</sub> , à T = 25°C .....	43
Tableau 4.1 : Paramètres physico-chimiques disponibles pour chacune des campagnes d'échantillonnage .....	82
Tableau 4.2 : Tableau synoptique des méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire du MENQ .....	85
Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs de conductivité mesurées sur le terrain et celles mesurées au laboratoire (test de Student) .....	89
Tableau 4.4 : Comparaison des valeurs de pH mesurées sur le terrain et au laboratoire (test de Student) .....	91
Tableau 4.5 : Comparaison des valeurs de pH mesurées au laboratoire avec celles calculées à partir du modèle chimique sur des échantillons d'eau de différentes compositions chimiques (modèle Tessier et al., 1980) .....	96
Tableau 4.6 : Comparaison par le test de Student entre les valeurs d'alcalinité mesurées et reconstituées à partir du carbone inorganique et des valeurs de pH (terrain ou laboratoire) .....	99
Tableau 4.7 : Facteurs de conversion utilisés pour le calcul du bilan ionique (F <sub>1</sub> ) et de la conductivité théorique (F <sub>2</sub> ) .....	101
Tableau 4.8 : Ecart (en %) dans les bilans ioniques et dans les conductivités pour chacune des campagnes .....	105
Tableau 4.9 : Rapports dans l'eau de mer des concentrations en ions majeurs sur les concentrations en chlorures .....	112

	Page
Tableau 4.10 : Contribution relative (en %) des apports non marins aux concentrations de sulfates, de calcium et de magnésium dans les lacs de différentes régions du Québec .....	113
Tableau 5.1 : Périodes d'échantillonnage des lacs au printemps selon les régions hydrographiques .....	122
Tableau 5.2 : Comparaison printemps-été des valeurs moyennes calculées pour chaque région hydrographique des paramètres mesurés dans le projet Réseau-lacs (test de Student) .....	124
Tableau 5.3 : Comparaison des variations de certains paramètres entre le printemps et l'été: données du projet Réseau-lacs .....	126
Tableau 5.4 : Sensibilité à l'acidification des eaux de surface en fonction de la conductivité .....	133
Tableau 5.5 : Sensibilité à l'acidification des eaux de surface en fonction de l'alcalinité .....	140
Tableau 5.6 : Composition physico-chimique des lacs du Québec: moyenne et intervalle de confiance (à 95%) de la moyenne en (%) par région hydrographique .....	151
Tableau 5.7 : Composition physico-chimique des eaux lacustres de différents milieux oligotrophes de la Scandinavie et de l'Amérique du Nord .....	153
Tableau 5.8 : Valeurs des seuils utilisés pour chaque variable dans le codage binaire des données du réseau-lacs (été 1980) .....	159
Tableau 5.9 : Qualité de la représentation des points paramètres dans l'espace factoriel selon le nombre de dimensions retenues .....	163
Tableau 5.10 : Composition des 9 groupes de stations du réseau-lacs déterminés par la CAH .....	166
Tableau 5.11 : Valeurs des seuils utilisés pour chaque variable dans le codage binaire des données du bouclier (été 1980) .....	174
Tableau 5.12 : Répartition selon les régions hydrographiques des groupes de lacs du bouclier déterminés par analyse multivariée .....	182

	Page
Tableau 5.13 : Composition des 7 groupes de stations sur le bouclier déterminés par la CAH .....	183
Tableau 6.1 : Relation linéaire simple entre l'alcalinité et le (calcium + magnésium): paramètres de la régression entre les deux variables .....	193
Tableau 6.2 : Coefficients de corrélation entre les sulfates et l'excès de cations (calcium + magnésium - alcalinité) .....	198
Tableau 6.3 : Relation linéaire simple entre l'alcalinité et le calcium: paramètres de la régression entre les deux variables .....	203
Tableau 6.4 : Coefficients de corrélation du pH avec $\log [Al]$ et $\log [Mn]$ pour les lacs du bouclier .....	209
Tableau 6.5 : Coefficients de corrélation entre le (calcium + magnésium) et les sulfates pour différents intervalles de pH et pour différentes régions hydrographiques du Québec .....	211
Tableau 6.6 : Comparaison des droites de la régression $[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] = a + b [SO_4^{-2}]$ obtenue dans cette étude pour les lacs du Québec (régions 04-08) avec celles obtenues par Henriksen (1980) pour les lacs du sud de la Norvège .....	215
Tableau 6.7 : Coefficients de corrélation entre $\log [SO_4]$ et pH des niveaux de calcium fixés .....	219
Tableau 6.8 : Coefficients de corrélation partielle entre pH et $\log [SO_4]$ pour les lacs du bouclier suivant différents niveaux de calcium .....	221
Tableau 6.9 : Valeurs médianes de $[H]$ , $[HCO_3]$ et $[SO_4]$ des lacs de faible teneur en calcium ( $< 200 \mu eq/l$ ) pour les régions hydrographiques du bouclier .....	225

Tableau 6.10 :	Conditions critiques d'acidité de la pluie qui peuvent acidifier la majorité des lacs sensibles ( $[Ca] < 200 \mu\text{eq}/\ell$ ) d'une région d'après le modèle de Hesslein (1979) .....	229
Tableau 6.11 :	Evaluation du niveau d'acidification des lacs du Québec selon les régions hydrographiques à partir d'indices ou de modèles d'acidification .....	233

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 3.1: Distribution des espèces carbonatées en fonction du pH dans un milieu ouvert à l'atmosphère d'après Stumm et Morgan (1981) .....	37
Figure 3.2: Modèle de Henriksen (1980) illustrant en trois étapes le processus d'acidification des eaux lacustres .....	59
Figure 3.3: Effets de différents apports de sulfates dans un milieu sensible (1) et moins sensible (2) en Suède (tiré de Canada - Etats-Unis, 1981) .....	68
Figure 4.1: Répartition géographique des 75 lacs échantillonnés en 1980 par le Service de la qualité des eaux	73
Figure 4.2: Répartition géographique des 24 lacs échantillonnés en 1980 par le Service canadien de la faune dans la région habitée du Québec .....	76
Figure 4.3: Répartition géographique des 24 lacs échantillonnés en 1980 par le Service canadien de la faune dans la région du Nouveau-Québec .....	77
Figure 4.4: Répartition géographique des 135 lacs échantillonnés en 1980 par le ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche .....	80
Figure 4.5: Structure de la banque de données physico-chimiques	87
Figure 4.6: Valeurs de pH mesurées sur le terrain en fonction des valeurs de pH mesurées au laboratoire: lacs du réseau au printemps .....	93
Figure 4.7: Valeurs de pH mesurées sur le terrain en fonction des valeurs de pH mesurées au laboratoire: lacs du réseau en été .....	94
Figure 4.8: Variation dans les écarts de bilan ionique pour les lacs échantillonnés au cours de trois campagnes de mesures .....	104
Figure 4.9: Variation des écarts de bilan ionique et de conductivité pour les lacs du réseau (été) en fonction de la conductivité .....	107

Figure 4.10:	Variation de la somme des cations en fonction de la somme des anions pour des lacs échantillonnés au cours de trois campagnes de mesures .....	108
Figure 4.11:	Variation des écarts de bilan ionique en fonction du pH pour les lacs du projet Sauterelle .....	109
Figure 4.12:	Régions hydrographiques .....	114
Figure 5.1:	Sensibilité de la roche en place et des sols ou des sédiments dérivés aux précipitations acides (tiré de Shilts, 1981) .....	130
Figure 5.2:	Sensibilité des sédiments superficiels glaciaires et post-glaciaires aux retombées acides (tiré de Shilts, 1981) .....	131
Figure 5.3:	Classification des lacs selon les valeurs de conductivité (été 1980) .....	134
Figure 5.4:	Classification des lacs selon les valeurs de la somme des cations calcium et magnésium (été 1980) .....	136
Figure 5.5:	Classification des lacs selon les valeurs de l'indice de saturation calcique (été 1980) .....	138
Figure 5.6:	Classification des lacs selon les valeurs de l'alcalinité (été 1980) .....	141
Figure 5.7:	Classification des lacs selon les valeurs de sulfates (été 1980) .....	143
Figure 5.8:	Classification des lacs selon le rapport bicarbonates sur sulfates (été 1980) .....	145
Figure 5.9:	Classification des lacs selon les valeurs du pH (été 1980) .....	146
Figure 5.10:	Classification des lacs selon les valeurs de l'aluminium total (été 1980) .....	149
Figure 5.11:	Classification des lacs selon les valeurs du manganèse total (été 1980) .....	150
Figure 5.12:	Représentation dans le plan des axes 1 et 2 des points paramètres et regroupement des points en 4 classes: données du réseau-lacs .....	161
Figure 5.13:	Hiérarchie du classement et caractérisation des lacs du réseau .....	165

Figure 5.14:	Représentation dans le plan des axes 1 et 2 des points paramètres et des centres de gravité des groupes de points stations: données du réseau-lacs .....	168
Figure 5.15:	Répartition géographique à l'échelle du Québec des groupes de lacs déterminés par analyse multivariée	171
Figure 5.16:	Représentation dans le plan des axes 1 et 2 des points paramètres et des centres de gravité des groupes de points stations: données du bouclier (été 1980) .....	176
Figure 5.17:	Hiérarchie du classement et caractérisation des lacs du bouclier .....	178
Figure 5.18:	Répartition des groupes de lacs du bouclier déterminés par analyse multivariée selon leur sensibilité et leur niveau d'acidification .....	180
Figure 6.1:	Alcalinité en fonction du (calcium + magnésium) pour des lacs du Québec situés dans différentes régions hydrographiques du bouclier .....	194
Figure 6.2:	Alcalinité en fonction du (calcium + magnésium) pour les lacs du Québec (régions 04 à 08) .....	195
Figure 6.3:	Sulfates en fonction de (calcium + magnésium - alcalinité) pour des lacs du Québec situés dans différentes régions hydrographiques du bouclier ..	199
Figure 6.4:	Sulfates en fonction de (calcium + magnésium - alcalinité) pour les lacs du Québec (régions 04 à 08)	200
Figure 6.5:	Alcalinité en fonction du calcium pour les lacs du Québec (régions 04 à 08) .....	204
Figure 6.6:	pH en fonction du calcium pour des lacs de différentes régions hydrographiques du bouclier .....	206
Figure 6.7:	pH en fonction du calcium pour les lacs du Québec	207
Figure 6.8:	Calcium + magnésium en fonction des sulfates pour des intervalles de pH (4,5-5,0) (5,0-5,5) pour les lacs du Québec (régions 04-08) .....	213

Figure 6.9 :	Diagrammes de Schofield obtenus avec les lacs du Québec (régions 04-08) pour des intervalles de sulfates de 40-80, 80-120, 120-160 µeq/L .....	216
Figure 6.10:	Variation de la valeur médiane du pH des lacs sensible ( $[Ca] > 200 \mu\text{eq/L}$ ) en fonction d'une augmentation ou d'une diminution de leurs teneurs en sulfates pour différentes régions hydrographiques du Québec d'après le modèle de Thompson et Bennett (1980) .....	227
Figure A.1:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de conductivité mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08); (été 1980) .....	A-1
Figure A.2:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des concentrations de calcium mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08; été 1980) .....	A-2
Figure A.3:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des concentrations de magnésium mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08; été 1980) .....	A-3
Figure A.4:	Histogramme des fréquences relatives et absolues pour la somme des concentrations de calcium + magnésium mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08; été 1980) .....	A-4
Figure A.5:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des indices de saturation calcique (ISC) calculées pour les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08; été 1980) .....	A-5
Figure A.6:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs d'alcalinité mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08; été, 1980)	A-6
Figure A.7:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des concentrations de sulfates mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08; été 1980) .....	A-7
Figure A.8:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des rapports $[HCO_3]/[SO_4]$ calculés pour les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08; été 1980) .....	A-8
Figure A.9:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de pH mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08; été 1980)	A-9

Figure A.10:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des concentrations d'aluminium total mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08; été 1980) .....	A-10
Figure C.1:	Equilibre des carbonates dans un milieu fermé à l'atmosphère. a) distribution des espèces carbonatées en fonction du pH. b) représentation de la capacité de tamponnage en fonction du pH .....	C-6
Figure C.2:	Titration de solutions de bicarbonate par la méthode de Gran .....	C-10



## AVANT-PROPOS

Tout ce qui touche aux pluies acides et à leur impact est largement diffusé et souvent déformé, en raison de l'actualité et de l'importance légitimes accordées à ce problème.

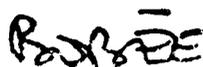
Cette étude, la plus récente et la première de cette envergure sur les données québécoises, nous a conduits à des conclusions et des recommandations qui forment un tout et qu'il serait dangereux de sortir de leur contexte.

Nous avons tenté d'aller aussi loin que possible dans les conclusions et recommandations, compte tenu de l'état actuel des connaissances dans les domaines impliqués et la qualité des données disponibles.

En ce qui concerne les données utilisées, il est important de souligner que n'ayant pas été collectées en fonction des objectifs de l'étude, leur précision était souvent faible et leur qualité douteuse; c'est ce qui nous a d'ailleurs conduits à en faire une étude critique détaillée pour pouvoir en extraire le maximum d'informations en évitant les interpolations erronées. Il est à remarquer que ce problème n'est pas spécifique au Québec; de nombreux résultats ont dû, ailleurs, être rejetés pour les mêmes raisons (ex. Ontario Ministry of the Environment, 1981).

Par ailleurs, l'analyse et la synthèse que nous avons effectuées des modèles proposés ont fait ressortir leur caractère souvent empirique et les hypothèses pour la plupart difficilement vérifiables auxquelles ils sont soumis.

Ces restrictions doivent donc inciter à une utilisation prudente des éléments de ce rapport; les nuances apportées et l'esprit critique, que nous avons toujours essayé de conserver dans cette étude, éviteront, nous l'espérons, certaines déductions concernant, en particulier, les estimations des pourcentages de lacs atteints ou vulnérables.



B. Bobée  
Dr. Ingénieur



## CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Ce chapitre de synthèse sur l'acidification des eaux lacustres du Québec présente:

- les conclusions résultant de l'analyse générale du problème et de l'interprétation des données provenant de trois projets [MLCP (Sauterelle), Service canadien de la faune, Service qualité des eaux du MENQ (réseau-lacs)];
- des recommandations dont le but est de permettre une meilleure compréhension du phénomène de l'acidification des eaux lacustres par:
  - . l'obtention de données ou d'indicateurs plus fiables et plus représentatifs;
  - . des études particulières avec des objectifs bien définis.

### Conclusions

Les conclusions sont présentées selon deux niveaux:

- conclusions de nature plutôt particulière référant à des sections bien précises du rapport;
- conclusions de nature plus générale résultant d'une synthèse entre plusieurs parties de l'étude.

C.1 La nature diversifiée et les objectifs différents des trois projets dont les données servent de base à la présente étude entraînent une hétérogénéité dans l'information disponible au niveau (cf. 4.1):

- du type de lacs étudiés;
- de la répartition spatiale des lacs;

- des périodes d'échantillonnage;
- des paramètres mesurés;
- des protocoles d'échantillonnage, de conservation des échantillons et d'analyse au laboratoire;
- des techniques de mesure.

C.2 La comparaison entre les paramètres mesurés à la fois sur le terrain et au laboratoire (pH et conductivité) a permis de déceler des écarts parfois importants:

- la conductivité mesurée sur le terrain est plus faible (environ 10%) que la conductivité mesurée au laboratoire, lorsque cette dernière est faible (10-40  $\mu\text{S/cm}$ ). Autrement, il n'y a pas de différence significative entre ces deux paramètres (cf. 4.2.1);
- le pH est de nature très instable et des écarts importants existent souvent entre les mesures de terrain et de laboratoire (cf. 4.2.1). Ce résultat montre l'importance d'améliorer la précision et les conditions de mesure de ce paramètre si on veut l'utiliser comme indicateur de base de l'acidification.

C.3 La valeur reconstituée de l'alcalinité, à partir des mesures du carbone inorganique total et du pH (de terrain ou de laboratoire), est du même ordre de grandeur que la valeur mesurée (titration à pH 4.5) pour une alcalinité supérieure à 30  $\mu\text{eqL}^{-1}$ . Pour un niveau d'alcalinité plus faible, les valeurs moyennes d'alcalinité mesurée sont significativement plus élevées (de 30 à 60%) que les valeurs calculées (cf. 4.2.1).

C.4 L'étape de validation des données (cf. 4.2) a permis de constater la faible précision de certaines données:

- le bilan ionique présente une grande variabilité d'un lac à l'autre et d'un projet à l'autre. On note un bilan positif pour les lacs des projets Sauterelle (moyenne d'écart de 30%) et réseau-lacs (moyennes d'écart de 5 et 12%) et un bilan négatif pour les lacs du Service canadien de la faune (moyennes d'écart de -12, -14 et -15% selon les campagnes). Les écarts de bilan sont généralement plus élevés dans les lacs faiblement minéralisés (cf. 4.2.2); ils sont en effet très sensibles à l'erreur analytique lorsque les valeurs des paramètres sont faibles;
- la conductivité reconstituée est, pour la majorité des cas, plus élevée que la conductivité mesurée (cf. 4.2.2). On note une diminution des écarts lorsque la conductivité augmente, en raison ici encore de la faible sensibilité analytique pour les basses valeurs.

C.5 La contribution des sels marins aux concentrations de calcium, magnésium et sulfates est négligeable pour les lacs du Québec. Les valeurs de concentration des ions peuvent donc être utilisées sans correction pour tenir compte de l'influence des sels marins (cf. 4.2.3).

C.6 En comparant les données de printemps avec celles d'été, on a mis en évidence quelques conclusions qui montrent l'importance de la fluctuation saisonnière:

- on observe de façon générale une diminution significative au printemps de la conductivité, de l'alcalinité, du carbone inorganique et du pH et une augmentation du rapport (sulfates/bi-carbonates). Les variations sont particulièrement importantes pour les régions hydrographiques 04, 05 et 08. On retrouve, par exemple, pour ces trois régions, une baisse moyenne de 0.8 unité de pH au printemps; selon les régions, l'alcalinité a

diminué de 42 à 87%; le rapport (sulfates/bicarbonates) qui se situait autour de 2 a augmenté d'un facteur 3 et plus (cf. 5.1.4);

- à cause de leur hétérogénéité temporelle, les données de printemps n'ont pu être utilisées au même titre que les données d'été pour examiner l'étendue du phénomène d'acidification des eaux douces au Québec (cf. 5.1.4).

C.7 L'examen de la répartition géographique des valeurs observées de conductivité, de la somme des concentrations de calcium et magnésium, d'indice de saturation calcique et d'alcalinité permet d'évaluer le niveau de sensibilité des eaux lacustres du Québec et d'identifier en particulier sur le bouclier les zones les plus sensibles à l'acidification (cf. 5.2):

- la conductivité, en tant que paramètre indicateur du niveau de minéralisation des eaux, permet d'évaluer globalement le niveau de sensibilité des eaux. Dans les régions situées au sud du Saint-Laurent, les lacs ont souvent des valeurs supérieures à 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , qui est un seuil indicatif d'une faible vulnérabilité. Sur le bouclier, 84% des lacs ont une conductivité inférieure à 32,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; cette valeur est considérée comme un seuil de sensibilité extrême. Les valeurs de conductivité les plus faibles (<20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) se retrouvent sur la Côte-Nord et dans une grande zone au nord du 46ème parallèle incluant le parc des Laurentides et la partie limitrophe des régions 04, 05 et 08 (cf. 5.2.2);
- la somme des concentrations de calcium et magnésium est un paramètre qui est un indicateur potentiel de l'alcalinité avant acidification. La distribution géographique des valeurs de ce paramètre est reliée à la lithologie de la roche en place et à la composition et l'abondance des dépôts de surface. Le calcium est le paramètre utilisé préférentiellement comme indica-

teur du niveau de sensibilité des eaux. Lorsque la concentration de calcium est inférieure à 200  $\mu\text{eq}/\ell$ , on considère que les lacs sont très vulnérables; 89% des lacs du bouclier sont dans ce cas (cf. 5.2.3);

- l'alcalinité est le paramètre le plus important pour déterminer la sensibilité d'un lac à l'acidification. Dans une zone où les retombées acides atmosphériques sont importantes, les valeurs actuelles de ce paramètre sont le résultat à la fois du niveau initial de sensibilité et de l'état d'acidification. Sur le bouclier, 95% des lacs ont une alcalinité inférieure à 200  $\mu\text{eq}/\ell$ , ce qui signifie que presque tous les lacs de cette région sont à un seuil critique d'acidification. Les valeurs d'alcalinité les plus faibles se retrouvent dans deux zones du bouclier, l'une située au sud-est comprenant une bande de territoire aux abords du Saint-Laurent et l'autre située au sud-ouest incluant une partie des bassins de la rivière des Outaouais et de la rivière Nottaway (cf. 5.2.5);
- l'indice de saturation calcique (ISC), en tant que mesure du degré de sous-saturation par rapport au carbonate de calcium s'est révélé être un bon indicateur du niveau de sensibilité des eaux à l'acidification, car il permet l'interprétation de l'alcalinité et de la concentration en ions  $\text{H}^+$  sur une échelle logarithmique. Sur le bouclier, 85% des lacs ont une valeur d'ISC supérieure à 3, seuil au-dessus duquel les lacs sont considérés comme vulnérables à l'acidification. Les valeurs supérieures à 5, correspondant à une grande vulnérabilité (37% des lacs du bouclier), se retrouvent principalement dans les bassins de la région 05 (cf. 5.2.4).

C.8 L'examen de la répartition géographique des valeurs de sulfates, du rapport (bicarbonates/sulfates) et du pH permet d'évaluer le niveau et l'étendue de l'acidification des eaux lacustres du Québec:

- dans une région où l'apport géologique en sulfates est faible, la concentration de sulfates dans les lacs est une bonne mesure du niveau d'acidification des eaux par les précipitations, puisque son origine est principalement atmosphérique. Au Québec, on observe, en raison du transport atmosphérique, un fort gradient des concentrations de sulfates du sud-ouest au nord-est avec des valeurs passant de 180 à 30  $\mu\text{eq}/\ell$ . Sur le bouclier, plus de 80% des lacs ont une concentration plus grande que 60  $\mu\text{eq}/\ell$ , cette dernière étant considérée comme une limite maximale pour les milieux naturels non affectés. La majorité des lacs situés au sud du 50e parallèle ont au moins le double de cette concentration (cf. 5.2.6);
- le rapport (bicarbonates/sulfates) est un indice intéressant à examiner pour évaluer l'étendue de l'acidification des lacs. Dans un milieu naturel non influencé, ce rapport devrait excéder l'unité. Sur le bouclier, seulement 16% des lacs ont un rapport supérieur à l'unité (cf. 5.2.7). Les rapports les plus faibles (<0.5) se retrouvent sur une bande au sud-est du bouclier, dans le sud-ouest du Québec (bassin de l'Outaouais) et dans une zone située au sud du 49e parallèle aux confluent des régions 04, 05 et 08 (cf. fig. 5.8);
- bien que sa valeur soit influencée par un ensemble de facteurs propres au milieu étudié, le pH est un paramètre important pour connaître l'état d'acidification d'un plan d'eau. Sur le bouclier, 41% et 15% des lacs ont un pH respectivement inférieur à 5,5 et 5,0. Dans un lac où seules les espèces carbonatées contribuent au tamponnement des eaux, une valeur de pH aux environs de 5,5 signifie que ce lac est en transition et par conséquent très susceptible à de grandes fluctuations de pH. La distribution des valeurs de pH obtenue pour les lacs du bouclier est bimodale avec des modes entre 5,0 et 5,5 et entre 6,0 et 6,5. Cette forme de distribution est typique des milieux affectés par les précipitations acides comme ceux retrouvés en Norvège, en Suède et dans les Adirondack (cf. 5.2.8).

C.9 La comparaison des moyennes régionales des différents paramètres physico-chimiques d'intérêt montre une diversité et une hétérogénéité dans la composition physico-chimique moyenne des eaux lacustres du Québec (cf. 5.2.10). Cette comparaison:

- met en évidence la forte minéralisation des régions situées au sud du Saint-Laurent. La conductivité, par exemple, est en moyenne 2 à 3 fois plus élevée dans les régions des Appalaches et des basses-terres que dans le bouclier;
- permet une évaluation rapide du niveau global de sensibilité des eaux des régions du bouclier. D'après les valeurs de conductivité, de calcium et d'alcalinité, on trouve que les régions les plus sensibles sont dans l'ordre décroissant suivant 07 > 05 > 08 > 06 > 04 > 10;
- fait ressortir au niveau du bouclier les caractéristiques importantes des eaux d'une région non affectée (région 10) par rapport à des régions plus ou moins acidifiées par les précipitations acides. Par exemple, le rapport (bicarbonates/sulfates) passe de 6,6 pour la région 10 à des valeurs moyennes situées entre 0,3 et 0,7 pour les autres régions.

C.10 La comparaison de la composition physico-chimique des eaux du bouclier avec celle d'autres milieux semblables dans d'autres pays permet de situer le niveau d'acidification des eaux du Québec dans le contexte mondial (cf. 5.2.10).

- la région du bouclier dans son ensemble est aussi vulnérable à l'acidification que la plupart des régions sensibles de la Scandinavie, des Adirondack et de certaines parties de l'Ontario;

- la composition physico-chimique moyenne des eaux du bouclier (régions 04 à 08) est comparable à celle de milieux reconnus affectés par les précipitations acides;
- la composition physico-chimique des eaux du Nouveau-Québec est semblable à celle de milieux non affectés.

C.11 L'application de méthodes multivariées (analyse des correspondances et classification hiérarchique) aux données des eaux lacustres du Québec s'est avérée utile pour faire ressortir les grandes différences dans les caractéristiques chimiques des lacs. Ces méthodes ont permis d'intégrer les variations d'un ensemble de paramètres reliés au processus d'acidification, d'effectuer des regroupements de lacs et de caractériser ces groupes de lacs en fonction de leur sensibilité à l'acidification et de leur niveau d'acidification. Le niveau de résolution de l'analyse est plus ou moins discriminant selon qu'on considère un ensemble de lacs à l'échelle du Québec ou uniquement l'ensemble des lacs du bouclier.

#### A l'échelle du Québec:

- les paramètres de minéralisation (conductivité, (calcium + magnésium), alcalinité) sont fortement interreliés, tandis que le pH et les sulfates ont une variation particulière reflétant l'influence de facteurs différents (cf. 5.3.2). On peut en déduire que pour les lacs étudiés, les sulfates proviennent davantage du transport atmosphérique;
- les lacs peuvent être classés en quatre grands groupes correspondant à des zones où la minéralisation de l'eau est plus ou moins forte. Dans l'ordre décroissant de minéralisation, donc de vulnérabilité croissante, on retrouve les zones suivantes (cf. 5.3.2):

- 1) la péninsule gaspésienne;
- 2) l'Estrée est la partie inférieure de la vallée de l'Outaouais;
- 3) le Saguenay-Lac Saint-Jean, la Mauricie et le parc des Laurentides;
- 4) la Côte-Nord et une grande zone aux confluent des régions 04, 05 et 08.

- à l'intérieur du troisième groupe, on distingue trois sous-groupes de lacs plus ou moins affectés par les précipitations d'après leur teneur en sulfates. Le sous-groupe de lacs les plus affectés par les apports en sulfates se retrouve au sud-ouest du Québec dans la région 04 (cf. 5.3.2).

#### A l'échelle du bouclier:

- on trouve encore une bonne interrelation entre les paramètres reliés au processus d'acidification. Cependant, les sulfates ont encore une variation particulière à cause de leur origine essentiellement atmosphérique. On observe également que les lacs de faible superficie et situés en altitude ont une minéralisation plus faible, donc une plus grande vulnérabilité (cf. 5.3.3);
- les lacs peuvent être classés en sept groupes selon leur niveau de minéralisation globale, leur teneur en sulfates et leur valeur de pH. Ces groupes de lacs sont les suivants:
  - 1) deux groupes de faible minéralisation et faible teneur en sulfates. Ces deux groupes, considérés très vulnérables, mais en réalité peu affectés par les pluies acides, se distinguent entre eux par des valeurs de pH plus ou moins faibles. Ces lacs sont disséminés principalement sur la Côte-Nord et en partie dans le parc des Laurentides (cf. figure 5.18 et tableau 5.12; groupes 1 et 2);

- 2) trois groupes de minéralisation intermédiaire qui se distinguent entre eux par une concentration plus ou moins forte de sulfates. Le groupe considéré le moins affecté et le moins acide comprend des lacs situés principalement dans le bassin du Saguenay - Lac Saint-Jean, tandis que les deux autres groupes considérés plus affectés par les pluies et plus acides, se retrouvent disséminés plus au sud-ouest dans les régions hydrographiques 04 et 05 (cf. tableau 5.12; groupes 3, 4 et 5);
- 3) deux groupes de minéralisation élevée et de forte teneur en sulfates. Ces deux groupes, considérés comme peu vulnérables et fortement affectés par les précipitations acides, se distinguent entre eux par des valeurs de pH plus ou moins élevées. Ces deux groupes se retrouvent essentiellement dans la région 04, le groupe le moins acide étant probablement relié à une plus grande abondance de dépôts calcaires (cf. figure 5.18 et tableau 5.12; groupes 6 et 7).

C.12 La relation  $[Alc] = a + b ([Ca] + [Mg])$  s'avère utile pour identifier sur le bouclier les régions les plus affectées par l'acidification et pour mesurer de façon globale le niveau d'acidification des eaux d'une région. Une ordonnée à l'origine (a) négative avec une pente (b) se rapprochant de l'unité pour cette régression linéaire est indicative d'une déficience d'alcalinité ou d'un surplus de cations qui ne sont pas reliés à l'altération chimique naturelle. Dans les eaux du bouclier, cette déficience d'alcalinité est approximativement équivalente à la teneur en sulfates (cf. 6.1.1):

- les ordonnées à l'origine calculées sont significativement inférieures à zéro pour les régions du bouclier à l'exception des régions 07 et 10 (cf. tableau 6.1);

- la différence entre l'alcalinité attendue et la relation observée est plus accentuée au niveau des régions dans l'ordre suivant: 04 > 05 > 08 > 06 > 07 (cf. figure 6.1);
- la relation calculée se rapproche de la droite d'équivalence ( $\text{Alc} = \text{Ca} + \text{Mg}$ ) pour les lacs de la région 10. Les valeurs d'alcalinité sont cependant légèrement surestimées par la méthode de mesure (cf. figure 6.1);
- L'excès de cations ( $[\text{Ca}] + [\text{Mg}] - [\text{HCO}_3]$ ) correspond approximativement à la teneur en sulfates pour l'ensemble des régions du bouclier.

C.13 La relation  $[\text{Alc}] = a + b [\text{Ca}]$  proposée par Thompson (1979), peut également être utilisée sur le bouclier pour identifier les régions acidifiées et pour évaluer le niveau d'acidification des eaux d'une région (cf. 6.1.2). L'utilisation de ce modèle conduit à des conclusions semblables à celles du modèle  $[\text{Alc}] = a + b [[\text{Ca}] + [\text{Mg}]]$ .

C.14 La relation empirique de Henriksen (1979),  $\text{pH} = 7.9 + 1.7 \log [\text{Ca}]$  (en meq/l), peut être utilisée pour classer les lacs du bouclier selon leur niveau d'acidification et pour identifier les régions les plus affectées par les précipitations acides:

- les écarts observés par rapport à la relation empirique permettent d'identifier les régions les plus affectées par les précipitations acides: >04 > 08 > 05 > 06 > 07 (cf. figure 6.6);
- la relation empirique de Henriksen (1979) permet de séparer nettement les lacs du Nouveau-Québec des lacs des autres régions du bouclier (cf. figure 6.7).

C.15 Le modèle, élaboré en 1980 par Henriksen, et consistant à comparer l'acidification des lacs à une sorte de titration à grande échelle d'une solution bicarbonatée par un acide fort, est applicable aux lacs du bouclier. L'applicabilité de ce modèle est confirmée à la fois par la présence d'une bonne relation entre  $([Ca] + [Mg])$  et  $[SO_4]$  pour des niveaux fixes de pH et par la présence d'une bonne relation entre  $\log [SO_4]$  et pH pour des niveaux fixes de calcium (cf. 6.2):

- les données disponibles ne permettent pas de reproduire exactement le nomogramme de Henriksen utilisé pour classer les lacs et prédire le niveau d'acidification d'un lac à partir du contenu en sulfates ou du pH de la précipitation (cf. 6.2.1), car:
  - 1) Les lacs avec un pH compris entre 4,6 et 4,8 sont en très petit nombre dans l'échantillon considéré;
  - 2) les lacs échantillonnés ne sont pas tous des lacs de petite taille situés à la tête des bassins;
  - 3) les lacs pour lesquels on dispose de données sont répartis dans une vaste zone où les retombées acides sont très variables (facteur 2 ou 3).
  
- la corrélation du pH avec  $\log [SO_4]$  pour un niveau fixe de calcium est plus forte si on considère uniquement les lacs avec une teneur en calcium inférieure à 200  $\mu\text{eq}/\ell$ . On trouve une corrélation significative avec les lacs des régions 04, 05, 07 et 08; elle est non significative pour les lacs des régions 06 et 10 (cf. 6.2.2). Cette relation entre pH et  $SO_4$  peut donc être considérée comme un indice valable d'acidification du milieu lacustre par les apports atmosphériques.

C.16 Les modèles prévisionnels d'acidification, malgré le grand nombre d'hypothèses simplificatrices qui les sous-tendent et qui peuvent être controversées, s'avèrent être des outils utiles; ils permettent en effet, non seulement de prédire les changements à plus ou moins long terme, mais également de mieux évaluer le niveau actuel d'acidification des lacs et de mieux comparer régionalement l'étendue du phénomène d'acidification (cf. 6.3):

- le modèle élaboré par Thompson et Bennett (1980) et basé sur le remplacement progressif des sulfates par les bicarbonates permet d'estimer:
  - 1) que le pH des eaux lacustres aurait diminué de 0,5 à 1 unité de pH, selon les régions, depuis le commencement du processus d'acidification;
  - 2) qu'une faible augmentation de la teneur en sulfates dans les lacs entraînerait une perte d'alcalinité de la majorité des lacs de faible teneur en calcium, donc une acidification des lacs sensibles (cf. 6.3.1).
- le modèle élaboré par Hesslein (1979) et basé sur la perte d'alcalinité lorsque survient un apport supplémentaire atmosphérique en ions  $H^+$ , prévoit qu'une faible diminution du pH moyen annuel (0,05 à 0,30 selon les régions) entraînerait une perte complète d'alcalinité de la majorité des lacs de faible teneur en calcium, donc une acidification de la majorité des lacs sensibles (cf. 6.3.2).

C.17 L'information obtenue des différentes approches utilisées pour évaluer l'étendue de l'acidification des lacs a été comparée; cette comparaison a montré une assez bonne compatibilité en ce qui concerne le classement des régions selon leur niveau d'acidification.

C.18 Malgré l'hétérogénéité des données (projets différents, répartition inégale des lacs, diversité des lacs, périodes d'échantillonnage plus ou moins optimales) et leur précision souvent incertaine (méthodes de mesure parfois inadéquates, absence de mesures de certains paramètres, échantillonnage et délais de conservation plus ou moins variables), l'analyse de l'information obtenue sur les 256 lacs du Québec, pour lesquels on dispose de données, a permis de tracer un assez bon portrait de la variation spatiale à l'échelle du Québec:

- de la sensibilité du territoire à l'acidification;
- de la nature et de l'étendue du phénomène d'acidification.

Cette conclusion générale peut être considérée comme la première étape d'une démarche visant à une connaissance plus précise de certaines zones particulièrement affectées.

C.19 Compte tenu:

- de l'impossibilité d'évaluer dans cette étude la représentativité des lacs considérés, à cause du peu d'informations disponibles sur les caractéristiques physiographiques des lacs de chacune des régions,
- des lacunes identifiées au niveau des plans d'échantillonnage (densité de lacs souvent insuffisante, période d'échantillonnage non optimale, protocoles d'échantillonnage souvent inadaptés aux objectifs de l'étude),

il est actuellement impossible d'estimer, pour chaque région, de façon suffisamment précise et rigoureuse, le nombre et la proportion de lacs acides, en transition et tamponnés.

## Recommandations

On distingue, dans cette section, trois types de recommandations: il s'agit premièrement de recommandations d'ordre analytique, où l'on suggère pour certains paramètres des méthodes d'analyse plus appropriées pour l'étude du phénomène de l'acidification des eaux de surface. Le deuxième type de recommandations vise les protocoles d'acquisition de données. Et enfin, on suggère des orientations pour de futurs projets d'inventaires et de recherche visant à évaluer l'impact des précipitations acides sur les écosystèmes aquatiques du Québec.

### Recommandations d'ordre analytique

R.1 Puisque la méthode utilisée actuellement pour déterminer l'alcalinité (titration à l'aide d'un acide fort jusqu'à pH = 4,5) peut surestimer de façon importante les valeurs d'alcalinité réelle (cf. 3.1.2) et ce, principalement dans les eaux faiblement minéralisées, il est donc recommandé d'utiliser de façon systématique la méthode de Gran qui est plus précise pour ce type d'eau (les aspects analytiques de cette méthode sont présentés à l'annexe C).

R.2 L'importance de l'information obtenue par la mesure du pH (cf. 5.2.2) et la nature instable de ce paramètre, révélée par les grands écarts observés entre les mesures de pH de terrain et de laboratoire (cf. 4.2.1), justifient la nécessité d'améliorer la méthode de mesure utilisée actuellement. Les précautions suivantes devraient être envisagées (pour plus de détails, voir annexe C):

- la mesure devrait être effectuée sur le terrain;
- l'appareil de mesure utilisé devrait être de bonne qualité (stable, précis, non sensible aux courts-circuits, résistant ...);

- les électrodes employées devraient être conçues pour de faibles forces ioniques;
- avant la mesure, l'électrode devrait être trempée environ 24 heures dans une solution de faible force ionique;
- l'électrode devrait être calibrée avec deux solutions tampon de même température que celle de l'échantillon à mesurer;
- une mesure devrait être prise directement dans l'échantillon prélevé; une autre mesure devrait être obtenue sur un échantillon auquel on a ajouté une solution de NaCl (concentration finale 0,1 M) préalablement titrée à pH 7 au laboratoire;
- les mesures devraient être faites en agitant l'électrode dans la solution.

R.3 Etant donné que la faible précision analytique des données de base a causé à plusieurs reprises des difficultés dans l'interprétation des résultats, il est donc recommandé que des méthodes systématiques du contrôle de la qualité soient instaurées. En particulier, le calcul du bilan ionique et de la conductivité reconstituée ainsi que la détection des valeurs aberrantes devraient être systématiquement effectués sur chaque échantillon au laboratoire, afin de détecter les erreurs à la source et permettre de reprendre certaines analyses. Il serait nécessaire d'identifier les raisons des déficiences des anions qu'on observe généralement dans les eaux peu minéralisées (ex. rôle des acides organiques, de la non-filtration des échantillons, des méthodes analytiques) et de corriger au besoin les méthodologies utilisées.

R.4 Pour vérifier l'effet de l'acidification sur l'augmentation des concentrations d'aluminium, il est recommandé d'en mesurer les concentrations en solution plutôt que les concentrations totales.

Recommandations sur les protocoles d'acquisition de données

R.5 Pour éviter l'hétérogénéité des données provenant de plusieurs organismes et ses implications sur l'analyse et l'interprétation des données (cf. chapitre 4), on recommande aux organismes impliqués dans l'acquisition de ce type de données de se concerter davantage en vue d'uniformiser les protocoles d'échantillonnage et les méthodes analytiques utilisées. Un comité pourrait être formé pour élaborer ces protocoles et en assurer la diffusion.

R.6 Dans l'élaboration des protocoles d'échantillonnage, ainsi que dans le choix des paramètres à mesurer, il est recommandé de consulter les méthodologies utilisées ailleurs et éprouvées (par exemple: OME, 1979), ce qui favorisera une meilleure intercomparaison des résultats de différents milieux. Ces méthodologies devraient cependant être considérées avec un sens critique avant leur adoption.

R.7 Les caractéristiques du système lac/bassin versant conditionnant la vulnérabilité des eaux de surface à l'acidification, il est recommandé d'introduire dans la banque de données des paramètres tels que:

- la rapport (superficie du lac/superficie du bassin versant);
- l'unité physiographique;
- l'épaisseur et le type de dépôt;
- la composition des sols et le type de végétation.
- la bathymétrie du lac.

R.8 Considérant que la période de l'année où les lacs sont échantillonnés a une grande importance au niveau de l'interprétation, il serait important dans l'avenir de bien choisir les périodes d'échantillonnage en fonction des objectifs de l'étude. Par exem-

ple, pour des comparaisons interannuelles, l'hiver est à favoriser à cause de la stabilité du régime d'écoulement, du régime thermique et de la faible activité biologique. Il faut toutefois éviter les périodes de fonte prématurée.

R.9 Les plans d'échantillonnage futurs, élaborés pour l'étude de la variabilité spatiale des paramètres caractéristiques de l'acidification des eaux lacustres, devraient s'inspirer davantage de théories statistiques de l'échantillonnage. L'élaboration d'un plan obtenu à partir d'une stratification des variables discriminantes (géologiques, morphométriques, physico-chimiques) garantirait une plus grande représentativité de l'échantillonnage et permettrait de déterminer les erreurs d'échantillonnage associées. Il serait ainsi possible, par exemple, de déterminer pour chaque région les proportions de lacs acides, en voie d'acidification ou non affectés.

#### Recommandations pour de futures activités de recherche

R.10 Dans l'élaboration des futures activités de recherche, on suggère aux différents organismes impliqués une meilleure harmonisation de leurs objectifs afin:

- d'éviter la duplication des efforts;
- de permettre une complémentarité des données acquises;
- de répartir les efforts selon la mission spécifique de chaque organisme.

R.11 Puisque cette étude a permis d'obtenir une description générale des zones du Québec susceptibles d'être les plus affectées par les

précipitations acides, il est recommandé d'échantillonner avec une plus grande densité de stations certaines régions particulièrement affectées pour mieux cerner l'impact des précipitations acides sur ces écosystèmes aquatiques.

R.12 Des baisses drastiques du pH au printemps ayant été observées dans les cours d'eaux de différents milieux soumis aux précipitations acides, il conviendrait de préciser l'importance de ce phénomène au Québec, spécialement dans les régions à faible pouvoir de neutralisation de  $H^+$  et soumises aux précipitations acides.

R.13 En raison du peu de données historiques, cette étude n'a examiné que la variabilité spatiale des paramètres caractéristiques de l'acidification des lacs; il est donc urgent de structurer un réseau de surveillance de l'évolution temporelle à long terme du taux d'acidification des lacs au Québec. Un tel réseau pourrait facilement être intégré à celui du Service de la qualité des eaux du ministère de l'Environnement du Québec.

R.14 Les données du réseau de collecte des précipitations du ministère de l'Environnement du Québec devraient permettre de relier la quantité de dépôts acides et l'acidification des lacs. La connaissance de ce type de relation est essentielle en vue d'améliorer les prévisions à long terme sur l'évolution de l'acidification des lacs du Québec.

R.15 Considérant qu'il n'existe pas de normes précises pour juger de l'état d'acidification d'un lac, il serait pertinent de développer des critères, indices ou modèles permettant d'établir de façon objective une telle classification.

R.16 Une étude intégrée sur quelques lacs expérimentaux permettrait d'établir le rôle des diverses composantes biotiques et abiotiques intervenant dans le processus d'acidification des eaux lacustres. Les études suivantes pourraient être envisagées:

- la mise en solution de métaux traces (incluant Al) consécutive à l'acidification des précipitations et leurs effets écologiques (bioaccumulation, toxicité);
- les effets écologiques d'une baisse de pH sur les divers organismes aquatiques;
- l'importance du cycle du soufre dans l'acidification naturelle;
- le rôle des acides organiques naturels dans le processus d'acidification.

R.17 Devant les preuves de plus en plus évidentes d'une acidification des milieux lacustres du Québec, il est impératif d'obtenir les données permettant d'évaluer le niveau de réduction des émissions de polluants nécessaire pour arrêter le processus d'acidification des lacs.

R.18 La réduction des émissions nécessitant de longues négociations politiques à cause des importantes répercussions socio-économiques qui en découlent, des délais de plusieurs années sont à prévoir avant d'observer une réduction significative du niveau des émissions de polluants; il est donc recommandé d'envisager, sur une base expérimentale, l'utilisation de moyens de restauration (le chaulage par exemple) pour des lacs acidifiés et présentant un intérêt particulier afin d'évaluer les conséquences de l'utilisation de ces procédés et leur applicabilité pour les milieux lacustres québécois.

## 1. INTRODUCTION

Les précipitations acides, plus connues sous le nom de pluies acides, sont considérées par les scientifiques comme l'un des périls les plus graves qui pèsent sur l'environnement à l'heure actuelle. Cette forme de pollution affecte présentement d'immenses surfaces de l'est du continent nord-américain, de l'Europe de l'Ouest et de la Scandinavie (Likens et al., 1979).

### 1.1 Les précipitations acides: un problème d'envergure

En Amérique du Nord comme ailleurs, les pluies acides ont pour origine le déversement dans l'atmosphère des oxydes de soufre et d'azote, produits d'un ensemble de secteurs de l'activité industrielle actuelle. Au cours de leur séjour dans l'atmosphère, ces polluants sont progressivement transformés en acide sulfurique et en acide nitrique. Selon les conditions météorologiques, ces polluants peuvent être transportés à des centaines ou même à des milliers de kilomètres du point de déversement, ce qui favorise la réalisation des réactions chimiques. Les polluants finalement retombent sous forme de précipitations (pluie ou neige acidifiées) ou de dépôts secs (particules ou gaz adsorbé).

Les oxydes de soufre et d'azote, responsables de l'acidification des précipitations, proviennent principalement de la combustion des carburants d'origine fossile tels que le charbon et le pétrole. Aux Etats-Unis, une partie importante des émissions d'oxydes de soufre et d'azote origine de la production d'électricité par les centrales thermiques (Altshuller et McBean, 1979). D'autres sources importantes de ces polluants originent de l'utilisation de certains procédés industriels (fusion des métaux non-ferreux, raffinage du pétrole) et des activités dans le secteur du transport (émanations provenant des moteurs à combustion). En Amérique du Nord, on estime que les émissions d'oxydes de soufre sont responsables des deux tiers de l'acidité des précipitations, l'autre tiers étant attribué aux oxydes d'azote (Altshuller et McBean, 1979)

Les problèmes dus aux retombées acides, jadis localisés près des centres industriels, ont été reportés à une échelle continentale par la construction de cheminées de plus en plus hautes (Likens et al., 1979).

Les précipitations acides affectent les écosystèmes aquatiques et terrestres à différents degrés et ont des effets néfastes tant à long terme qu'à court terme sur les sols, la végétation (agriculture et forêt), la faune et les ressources aquatiques (Oden, 1976; Altshuller et McBean, 1979, 1980; SNSF, 1980; Harvey et al., 1981). Il est bien connu que les pluies acides causent également des dommages importants aux structures et aux bâtiments. Il est possible de plus que la présence en concentration élevée des contaminants atmosphériques associés au transport à grande distance ait des répercussions sur la santé humaine (Altshuller et McBean, 1980).

Les répercussions les plus sérieuses sur l'environnement tant en Europe qu'en Amérique du Nord, se situent au niveau des écosystèmes aquatiques. Les effets les plus néfastes se font sentir dans les zones à soubassements rocheux fortement siliceux composés de roches granitiques et quartziteuses. La haute résistivité de ces types de roches à l'altération chimique et le faible pouvoir de tamponnement des eaux de surface qui en résulte rend ces régions particulièrement vulnérables à l'acidification.

Les principaux effets des précipitations acides sur les écosystèmes aquatiques sont les suivants:

- diminution de la capacité de neutralisation des eaux de surface, remplacement progressif des bicarbonates par les sulfates, baisse du pH (Oden, 1976; Henriksen, 1979, 1980; SNSF, 1980; Harvey et al., 1981);
- augmentation de la concentration de certains métaux toxiques (Al, Mn, Zn, Hg) (Oden, 1976; Dickson, 1978, Altshuller et McBean, 1979, 1980; SNSF, 1980);

- diminution des populations de poissons due à une augmentation du taux de mortalité des alevins et extinction de certaines espèces moins tolérantes (Beamish et Harvey, 1972; Beamish, 1976; Schofield, 1976; SNSF, 1980);
- diminution de la diversité des organismes aquatiques (phytoplancton, zooplancton, champignons, benthos, bactéries) avec prépondérance des espèces tolérantes; (Almer et al., 1974; Leivestad et al., 1976; SNSF, 1980; Yan, 1979; Yan et Struss, 1980; Harvey et al., 1981);
- possibilité d'une augmentation du taux de dénudation des éléments nutritifs essentiels d'un bassin versant (Oden, 1976; Altshuller et McBean, 1979, 1980; SNSF, 1980).

## 1.2 Les précipitations acides: un problème prioritaire au Canada

Ce sont les scientifiques suédois, qui en soumettant le problème des pluies acides aux Nations-Unies (Bolin, 1972), ont alerté l'opinion publique mondiale sur l'impact des polluants transportés à longue distance et sur les effets de leur retombée sur les eaux de surface. En Amérique du Nord, les problèmes liés à l'acidification des précipitations n'ont reçu une attention que plus récemment. Une minorité de scientifiques s'intéressaient alors à ce problème. Des mesures de pH dans les précipitations qui tombent au Hubbard Brook depuis 1963 indiquaient la présence d'une acidité très élevée dans le nord-est des Etats-Unis avec un pH moyen annuel de 4,0 à 4,2 (Likens et Bormann, 1974; Likens, 1976; Likens et al., 1979). Des mortalités de poissons causées par les précipitations acides sont rapportées dans la région des monts LaCioche par Beamish et Harvey (1972) et dans les monts Adirondack par Schofield (1976).

Le Gouvernement fédéral du Canada a, pour la première fois en 1976, jugé prioritaire d'examiner l'ampleur du problème des pluies acides et ses effets sur l'environnement canadien. Pour faciliter la recherche

de solutions, les Gouvernements du Canada et des Etats-Unis ont constitué en 1978 un groupe consultatif bilatéral de recherche. Les deux rapports présentés par ce groupe (Altshuller et McBean, 1979, 1980) font ressortir que l'Est du Canada est l'une des régions les plus vulnérables et les plus susceptibles d'être affectées par les précipitations acides. Récemment, un mémorandum déclaratif d'intention sur la pollution atmosphérique transfrontière a été signé par le Gouvernement du Canada et le Gouvernement des Etats-Unis le 5 août 1980. Dans ce mémorandum, les parties reconnaissent l'importance et l'urgence du problème bilatéral et mettent sur pied des groupes de travail qui sont chargés de rassembler toute l'information disponible sur la pollution atmosphérique transfrontière (Canada - Etats-Unis, 1980).

### 1.3 Les précipitations acides: une grave menace pour le Québec

Les premières études qui ont mis en évidence l'acidification des précipitations au Québec remontent au milieu des années 1970. Dans une étude portant sur la qualité des précipitations sur le bassin de la rivière Yamaska, des valeurs de pH autour de 4,5 ont été mesurées (Lachance et al., 1977). Plus récemment, des études effectuées sur la neige au sol dans le Nord-Ouest québécois (Delisle et al., 1979), dans le parc des Laurentides (Jones et Bisson, 1980) et sur l'ensemble du Québec (Talbot, 1980), ainsi que sur la pluie autour de Rouyn-Noranda (Lachance et Bobée, 1978; 1981a) ont fait ressortir le niveau élevé d'acidité des précipitations et l'urgence d'évaluer les effets de ces précipitations sur les écosystèmes fragiles du Québec. Parallèlement, plusieurs auteurs ont sensibilisé le milieu scientifique (Lachance, 1979; Vigneault, 1979; Vigneault et Robitaille, 1979).

La partie du Québec située sur le bouclier canadien a été identifiée à maintes reprises comme l'une des régions les plus sensibles à l'acidification (Altshuller et McBean, 1979, 1980; Harvey et al., 1981; Kramer, 1981; Shilts, 1981). Une acidification des eaux de surface par les précipitations acides a également été mise en évidence sur d'autres régions du Canada, notamment en Ontario (Dillon et al., 1979; Scheider

et al., 1979; Dillon et al., 1980) et dans les provinces maritimes (Watt et al., 1979; Thompson et al., 1980). Au Québec, une étude intégrée sur la qualité des eaux lacustres montre une dominance des sulfates sur les bicarbonates dans plusieurs lacs du bouclier (Legendre et al., 1980); cette étude ne considérait cependant pas spécialement le problème des pluies acides. Une étude effectuée par Environnement Canada (1981c) fait ressortir la sensibilité et le niveau d'acidification des lacs de certaines zones du bouclier. Une première classification des lacs a été réalisée en distinguant les lacs sensibles d'après l'indice de saturation calcique (Conroy et al., 1974) et les lacs acidifiés d'après la relation empirique pH-calcium (Henriksen, 1979). Récemment, Grimard (1981) compilant et interprétant des données de pH accumulées sur 1300 lacs du Québec, fait ressortir une grande similitude dans la distribution des valeurs de pH de certaines zones du bouclier avec celle d'autres milieux affectés.

Des études effectuées à un niveau plus régional, plus précisément dans le parc des Laurentides, ont montré que cette zone était sensible et affectée par les précipitations acides. Jones et al. (1980) comparant des données récentes avec des données recueillies en 1938-41, ont fait ressortir une diminution significative du pH dans la partie sud du parc des Laurentides. D'autre part, une étude sur l'évolution du rendement de la pêche sportive entre 1970 et 1978 a montré une diminution de 30% du taux de capture par effort de pêche (Charette et Lagacé, 1981). Cette diminution du rendement pourrait être une conséquence de l'acidification des lacs. Une étude approfondie d'un bassin calibré, celui du lac Laflamme dans la forêt Montmorency a été entreprise récemment (Environnement Canada, 1981b). L'étude de ce bassin vise, par l'examen des différentes composantes chimiques, biologiques et hydrogéologiques du bassin, à mieux comprendre les processus géochimiques et biologiques de l'acidification ainsi que les différents mécanismes impliqués dans le tamponnement des eaux.

#### 1.4 Cadre général de l'étude

Cette étude s'inscrit dans un vaste programme mis sur pied par le ministère de l'Environnement du Québec. Ce programme vise à bien comprendre le phénomène d'acidification des plans d'eaux par des précipitations influencées par des émissions de polluants provenant de sources souvent éloignées.

Le but ultime de ce programme est de conduire à des estimations de la réduction à effectuer à la source des émissions de polluants associés à l'acidification des précipitations, afin de permettre une protection efficace des écosystèmes les plus sensibles. Lorsque les recommandations concernant la réduction des émissions auront été mises en oeuvre, il sera possible d'en mesurer l'efficacité.

La nécessité et l'urgence d'un tel programme apparaissent clairement en raison de la vulnérabilité particulière de certaines zones du territoire québécois. Les études effectuées récemment ont en effet montré qu'à l'échelle continentale, le Québec est un territoire sensible et vulnérable en raison de l'acidité des retombées atmosphériques et de la faible capacité tampon du milieu récepteur de certaines parties du territoire (bouclier en particulier). Ces études globales, ainsi que quelques études préliminaires effectuées au Québec, si elles ont fait ressortir la vulnérabilité de certaines régions du Québec, n'ont pas permis d'effectuer un diagnostic précis de la gravité réelle de la situation.

En ce qui concerne en particulier les eaux lacustres, les études déjà réalisées ne permettent pas d'estimer le nombre de lacs "acides", en voie d'acidification ou qui ne sont pas encore affectés. Cette estimation est cependant nécessaire, afin de définir les objectifs d'un programme d'assainissement et d'en évaluer les coûts. Il est en effet possible que malgré les réductions possibles et acceptables des émissions à la source, un certain nombre de lacs restent affectés et nécessitent une restauration directe.

## 2. OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE

### 2.1 Objectifs de l'étude

La présente étude s'inscrit donc dans le cadre général décrit à la section 1.4 et constitue un premier pas dans l'établissement d'un diagnostic de l'étendue et de l'envergure de l'impact des précipitations acides sur les eaux lacustres québécoises. Dans cette étude, on analyse et interprète les données lacustres les plus récentes afin d'atteindre les objectifs suivants:

- décrire la variabilité spatiale des paramètres physico-chimiques reliés au processus d'acidification. Cette analyse devrait permettre d'identifier les zones sensibles et les zones affectées ou susceptibles de l'être dans l'avenir. On tentera également de caractériser ces zones en fonction de la nature du bassin versant;
- identifier les principaux modèles d'acidification proposés par différents scientifiques d'Europe ou d'Amérique du Nord, et les appliquer sur une base globale ou régionale aux données du Québec;
- suggérer des indices permettant de mettre en évidence le phénomène d'acidification des eaux lacustres afin de les utiliser ensuite pour la surveillance de l'évolution des conditions d'acidité;
- effectuer des recommandations tant analytiques que relatives à la structure du réseau d'acquisition des données, afin d'obtenir progressivement et de manière optimale, l'information nécessaire pour caractériser l'acidification des eaux lacustres et en suivre l'évolution.

Cette étude est effectuée à partir des données fournies par les réseaux de mesures de différents organismes. Les objectifs des campagnes d'échantillonnage de ces organismes n'étaient pas toujours compatibles entre eux et avec les objectifs de cette étude reliée directe-

ment à l'étude de l'acidification des eaux lacustres du Québec. C'est d'ailleurs pourquoi certaines recommandations de ce rapport viseront à préciser plus clairement les objectifs du plan d'échantillonnage afin d'établir une meilleure adéquation entre ces objectifs et l'information qu'il est nécessaire de recueillir.

L'étude sera de plus limitée à l'analyse et à l'interprétation des données sur une base spatiale, les données disponibles ne permettant pas, en raison de leur hétérogénéité, d'effectuer une analyse temporelle, sauf en ce qui concerne la comparaison des données de printemps et d'été.

## 2.2 Plan de l'étude

Pour atteindre les objectifs que l'on vient de décrire (section 2.1), on considère les étapes suivantes:

- Aspects physico-chimiques des précipitations acides  
(chapitre 3)

Il s'agit, en fait, d'une revue de littérature tenant compte des travaux les plus récents sur le sujet et rappelant les notions de base. On effectue d'abord une synthèse des principaux aspects chimiques nécessaires à la compréhension du processus d'acidification des eaux lacustres et des interrelations entre paramètres indicateurs de l'acidification.

En s'appuyant sur les notions théoriques présentées, on décrit les principaux modèles d'acidification en faisant ressortir les hypothèses de base que l'on doit faire pour les établir. On tente également de présenter ces modèles, qui relient les paramètres relatifs au processus d'acidification des lacs, en les regroupant suivant le but qu'ils visent (classification des lacs, mesure du degré d'acidification, prédiction).

- Description et validation des données  
(chapitre 4)

Cette étape est fondamentale puisque l'on dispose de données de plusieurs origines et qui n'ont généralement pas été acquises pour atteindre les objectifs de l'étude. Il s'agit ici d'indiquer les données retenues et de les valider, afin d'obtenir une banque d'informations cohérentes permettant d'atteindre le plus adéquatement possible les objectifs de l'étude. La validation des données s'effectue à l'aide de considérations physico-chimiques (condition d'électroneutralité, reconstitution de la conductivité) et de méthodes statistiques afin d'éliminer ou de corriger les valeurs aberrantes et de disposer d'une information relativement fiable. Les problèmes rencontrés lors de cette étape conduiront à effectuer des recommandations pour l'acquisition future des données.

- Analyse et interprétation des données  
(chapitre 5)

A partir des données retenues, on compare d'abord les données de printemps avec celles d'été afin d'examiner si l'on peut mettre en évidence une influence saisonnière significative. On effectue ensuite une analyse individuelle de chacun des paramètres et indices afin de montrer leur évolution spatiale et d'en dégager la signification.

Cette première analyse descriptive est suivie d'une analyse multivariée où l'on considère globalement les paramètres les plus importants reliés au processus d'acidification. Cette analyse est d'abord effectuée de manière globale sur l'ensemble du territoire. Une analyse plus détaillée est ensuite effectuée dans certaines parties sensibles ou vulnérables du territoire identifiées à partir de l'analyse globale. L'interprétation des résultats obtenus devrait permettre de mettre en évidence cer-

taines zones homogènes où le comportement des paramètres reliés au processus d'acidification est semblable. Cette répartition du territoire en zones permettra d'effectuer certaines recommandations relatives à l'acquisition future des données en ce qui concerne la densité du réseau.

• Modélisation de l'acidification des lacs  
(chapitre 6)

On applique les principaux modèles décrits au chapitre 3 et on examine leur validité et leur intérêt pour l'évaluation du niveau d'acidification des eaux lacustres du Québec. Ces modèles sont appliqués sur l'ensemble du territoire et également sur une base régionale. Une évaluation générale du niveau d'acidification des eaux lacustres est faite en effectuant une analyse comparative de la complémentarité de l'information obtenue à l'aide des différents modèles ou indices.

• Conclusions et recommandations

Dans ce chapitre, on résume les principales conclusions résultant des chapitres relatifs à la description et à la modélisation du processus d'acidification des eaux lacustres du Québec.

Les résultats de cette étude permettent également d'effectuer plusieurs recommandations relatives:

- aux méthodes analytiques à privilégier;
- à l'acquisition future des données;
- aux recherches futures à effectuer.

### 3. ACIDIFICATION DES EAUX DE SURFACE PAR LES PRECIPITATIONS: ASPECTS GEOCHIMIQUES ET MODELES CHIMIQUES

Ce chapitre traite des principaux facteurs physico-chimiques qui interviennent lors du processus d'acidification des eaux de surface par les précipitations acides. La première section présente un rappel des principales notions de base portant sur l'équilibre des différentes espèces carbonatées dont la présence contrôle principalement le pH des eaux naturelles. La seconde section traite plus spécifiquement des modèles chimiques élaborés soit pour estimer le niveau d'acidification des eaux de surface (modèles de classification), soit pour prévoir à plus ou moins long terme l'effet des précipitations acides sur la composition chimique des eaux de surface (modèles prévisionnels).

#### 3.1 Aspects géochimiques

Dans cette section, on fournit les éléments de base nécessaires pour comprendre la présence et l'importance des différentes formes de carbone inorganique dans les eaux naturelles. Le pH des eaux naturelles est contrôlé en grande partie par la présence de différentes formes de carbone inorganique. Pour bien comprendre le processus d'acidification des eaux de surface par les précipitations acides, il est important de connaître les différentes sources de carbone inorganique ainsi que les équations décrivant l'équilibre des différentes espèces carbonatées. L'alcalinité totale est ensuite considérée; ce paramètre, mesuré par titrage acidimétrique, fournit une information essentielle sur la capacité d'un bassin à résister aux apports acides atmosphériques. Le phénomène d'altération chimique des sols et des roches est ensuite abordé; ce phénomène d'altération produit par l'action de l'acide carbonique ou des acides forts en provenance des précipitations, est analogue à une titration à grande échelle. Enfin, on termine par la description d'un indice permettant d'évaluer la sensibilité d'un milieu aquatique à l'acidification. Cet indice, qui est une mesure du degré de saturation d'une eau en carbonate de calcium, fournit

une information intéressante sur le degré de vulnérabilité des eaux de surface à l'acidification par les précipitations.

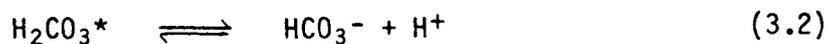
### 3.1.1 Solubilité du carbone inorganique

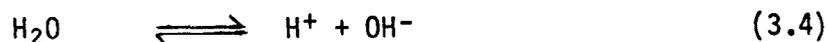
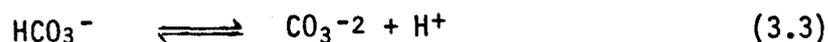
La plus grande partie du carbone inorganique total,  $C_I$ , retrouvé dans les eaux provient du  $CO_2$  de l'atmosphère, du  $CO_2$  contenu dans les sols et de la mise en solution de minéraux carbonatés tels que la calcite. Il faut également ajouter à ces sources, l'oxydation, dans le milieu aquatique, de la matière organique dissoute ou particulaire (d'origine autochtone ou allochtone).

La provenance de la plus grande partie du carbone inorganique retrouvé dans les eaux naturelles peut être expliquée par les processus suivants:

- i) l'eau de pluie, lors de son passage à travers l'atmosphère, dissout du  $CO_2$ , qui forme avec l'eau de l'acide carbonique;
- ii) arrivée au sol, cette eau peut dissoudre davantage de  $CO_2$ , en particulier si le sol est organique, car la pression partielle du gaz carbonique peut y être beaucoup plus élevée que dans l'atmosphère;
- iii) l'acide carbonique (ou d'autres acides) peut attaquer et dissoudre des minéraux carbonatés avec lesquels il entre en contact.

Si on suppose qu'il y a équilibre entre le  $CO_2$  de la phase gazeuse et une solution aqueuse, on a les relations suivantes:





les constantes d'équilibre étant déterminées par:

$$K_H = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / p_{\text{CO}_2} \quad (3.5)$$

avec 
$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (3.6)$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{-2}] [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] \quad (3.7)$$

$$K_e = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (3.8)$$

Les valeurs des constantes d'équilibre pour différentes températures sont fournies au tableau 3.1. Lorsque les eaux de surface ont une force ionique faible, il n'est pas nécessaire de corriger ces constantes en fonction de la force ionique.

Le carbone inorganique total  $C_I$  est donc donné par l'équation suivante:

$$C_I = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{-2}] \quad (3.9)$$

Pour une eau pure en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère ( $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.), la concentration de carbone inorganique total à  $20^\circ\text{C}$  est approximativement égale à  $32 \mu\text{moles/l}$ .

Chacune des espèces carbonatées peut être exprimée en fonction de  $C_I$  et  $[\text{H}^+]$  en utilisant les relations (3.6), (3.7) et (3.9).

Tableau 3.1 : Constantes d'équilibre de l'acide carbonique à différentes températures pour une force ionique nulle.

t (°C)	- log K			
	$K_e$ (a)	$K_H$ (b)	$K_1$ (c)	$K_2$ (d)
0	14,92	1,114	6,579	10,625
5	14,73	1,194	6,517	10,557
10	14,53	1,270	6,460	10,490
15	14,35	1,341	6,419	10,430
20	14,17	1,406	6,381	10,377
25	14,00	1,464	6,352	10,329

Notes:

(a)  $-\log K_e = -4470,99/T + 6,0875 - 0,01706 T$  (Harned et Owen, 1958)

(b)  $\log K_H = -2385,73/T + 14,0184 - 0,01526 T$  (Harned et Davies, 1943)

(c)  $\log K_1 = -3404,71/T + 14,8435 - 0,03279 T$  (Harned et Davies, 1943)

(d)  $\log K_2 = -2902,39/T + 6,4980 - 0,02379 T$  (Harned et Scholes, 1941)

T est exprimé en °K.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = C_I \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (3.10)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_I \frac{K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (3.11)$$

$$[\text{CO}_3^{-2}] = C_I \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (3.12)$$

Chacune des espèces peut également être exprimée en fonction de  $[\text{H}^+]$  et de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ ,  $p_{\text{CO}_2}$ . A partir des équations (3.5) à (3.7), on obtient:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H p_{\text{CO}_2} \quad (3.13)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 K_H p_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+] \quad (3.14)$$

$$[\text{CO}_3^{-2}] = K_1 K_2 K_H p_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]^2 \quad (3.15)$$

Pour une valeur fixe de pression partielle de  $\text{CO}_2$  (p.e.  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.), la variation de chacune de ces espèces en fonction du pH peut ainsi être représentée sur un diagramme (figure 3.1).

La figure 3.1 montre que la solubilité du carbone inorganique en équilibre avec une phase gazeuse augmente avec le pH à partir de  $\text{pH} \approx 5$ . On y voit également que les carbonates sont pratiquement inexistantes à un pH inférieur à 8 et que les bicarbonates deviennent négligeables à un pH inférieur à 5. Le modèle représenté correspond à une eau en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère à laquelle on ajoute un acide ou une base; ceci se rapproche de ce qui se passe dans la nature lorsqu'une eau en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère réagit avec les bases ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , etc.) contenues dans les sols ou les roches du bassin.

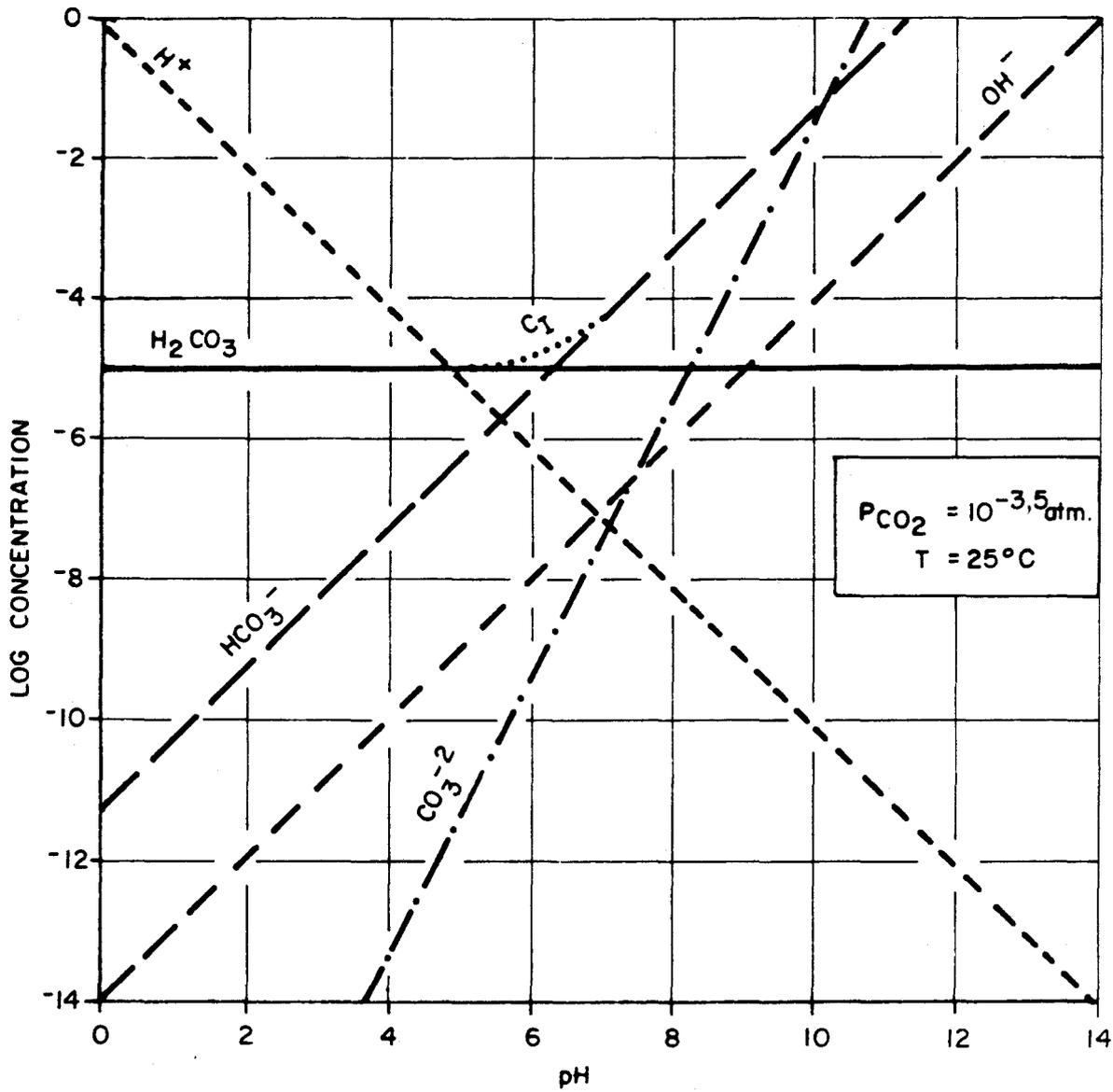


Figure 3.1. Distribution des espèces carbonatées en fonction du pH dans un milieu ouvert à l'atmosphère (d'après Stumm et Morgan, 1981).

Le pH d'une eau pure ne contenant que du  $\text{CO}_2$  dissous peut ainsi être déduit de la figure 3.1 en déterminant le pH où se réalise la condition d'électroneutralité, c'est-à-dire le pH correspondant à  $[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$ . Cette condition est réalisée lorsque le pH vaut 5,65. C'est la valeur du pH d'une eau de pluie provenant d'une atmosphère ne contenant que du  $\text{CO}_2$  avec  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm et qu'on considère comme normale.

Contrairement aux eaux de pluie qu'on peut considérer comme étant en équilibre avec la pression partielle de  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère, les eaux de surface le sont rarement; elles sont souvent sursaturées. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette sursaturation dans les eaux de surface:

- lors de l'écoulement superficiel dans le bassin, l'eau y est en contact avec une pression partielle  $p_{\text{CO}_2}$  qui peut être beaucoup plus élevée que celle de l'atmosphère, en raison de l'activité des microorganismes, surtout si la couche de surface du sol est riche en matière organique;
- les eaux souterraines sont en général sursaturées en  $\text{CO}_2$  par rapport à l'atmosphère, principalement parce que lors de la percolation, elles acquièrent du  $\text{CO}_2$ , en provenance surtout des sols organiques. Un apport d'eau d'origine souterraine favorise donc une sursaturation en  $\text{CO}_2$  de l'eau de surface;
- la décomposition de la matière organique allochtone et autochtone dans l'eau de surface amène une production de  $\text{CO}_2$ ;
- les échanges de  $\text{CO}_2$  entre l'eau de surface et l'atmosphère sont lents, surtout si l'eau est calme (peu de vent, écoulement non turbulent) et permettent difficilement l'atteinte d'un équilibre avec l'atmosphère.

Par contre, en période de photosynthèse, des eaux naturelles qui au départ étaient sursaturées en  $\text{CO}_2$  peuvent devenir insaturées dans la zone photique; ceci s'explique par le fait que l'assimilation de carbone inorganique par le phytoplancton est plus rapide que l'apport de  $\text{CO}_2$  en provenance de l'atmosphère. Il faut donc s'attendre à retrouver des variations saisonnières de concentrations de carbone inorganique.

La pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans le milieu aquatique peut être calculée à partir des mesures du pH et du carbone inorganique. En effet, à partir des relations (3.10) et (3.13), on a:

$$p_{\text{CO}_2} = C_I \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \cdot \frac{1}{K_H} \quad (3.16)$$

On peut ainsi en déduire l'état de saturation en  $\text{CO}_2$ , sachant que la pression partielle de  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère est égale à  $10^{-3,5}$  atm.

### 3.1.2 Alcalinité totale

L'alcalinité totale d'une eau naturelle est déterminée par titrage acidimétrique avec un acide fort ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), jusqu'à ce que le pH de cette eau atteigne une valeur correspondant au point d'équivalence. Cette mesure permet donc d'évaluer la quantité d'ions  $\text{H}^+$  pouvant être neutralisés par une eau naturelle avant que le pH de cette eau ne dépasse le point d'équivalence. Si on suppose que seules les espèces carbonatées contribuent à l'alcalinité totale, le point d'équivalence est donné par:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3.17)$$

et l'alcalinité totale s'exprime par:

$$[Alc] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (3.18)$$

Pour la plupart des eaux naturelles,  $[HCO_3^-]$  est le constituant principal (figure 3.1). On fait habituellement l'approximation suivante:

$$[Alc] \approx [HCO_3^-] \quad (3.19)$$

Pour des eaux où le pH est inférieur à 6,0, il est plus exact d'utiliser l'expression suivante:

$$[Alc] = [HCO_3^-] - [H^+] \quad (3.20)$$

En substituant la relation (3.14) dans l'équation (3.19), on voit donc que pour une valeur fixe de  $p_{CO_2}$ ,  $[Alc]$  varie à l'inverse de  $[H^+]$  dans l'intervalle de pH compris entre 6 et 8.

$$[Alc] \approx \frac{K_1 K_H p_{CO_2}}{[H^+]} \quad (3.21)$$

L'alcalinité totale attribuée aux espèces carbonatées peut également être obtenue à partir des mesures du  $C_I$  et du pH. En effet, en substituant les relations (3.11) et (3.12) dans la relation (3.18), on obtient:

$$[Alc] = C_I (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+] \quad (3.22)$$

avec:

$$\alpha_1 = \frac{K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_2 \alpha_1}{[H^+]}$$

Pour un pH inférieur à 6, on peut simplifier la relation (3.22):

$$[Alc] \approx C_I \alpha_1 - [H^+] \quad (3.23)$$

avec

$$\alpha_1 \approx \frac{K_1}{[H^+] + K_1}$$

Dans une eau naturelle, le système des carbonates n'est pas le seul système acide-base; toute espèce chimique de concentration du même ordre de grandeur que  $[HCO_3^-]$  et dont le pK (d'acidité ou d'hydrolyse) est plus petit que le pH de l'eau naturelle sera titrée. Cependant, à toute fin pratique, seuls les acides humiques pourraient se trouver dans ce cas (Brosset, 1980).

Une méthode souvent utilisée pour mesurer l'alcalinité totale est le titrage acidimétrique jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur fixée à 4,5. Pour des eaux d'alcalinité élevée, cette méthode donne des résultats fiables. Par contre, pour des eaux peu minéralisées comme celles qu'on trouve sur le bouclier canadien, cette méthode conduit toujours à une surestimation de la vraie valeur. En effet, moins l'eau est minéralisée, plus le point d'équivalence se rapproche de celui d'une eau pure en équilibre avec l'atmosphère. On peut calculer le point d'équivalence à partir de la valeur du carbone inorganique total dans l'eau. En effet, en milieu acide, la relation (3.11) exprimant  $[HCO_3^-]$  en fonction de  $C_I$  devient:

$$[HCO_3^-] = \frac{C_I K_1}{[H^+] + K_1} \quad (3.24)$$

En substituant cette expression obtenue pour  $[HCO_3^-]$  dans l'équation (3.17), on obtient:

$$[H^+]_e \approx \sqrt{C_I K_1} - K_1/2 \quad (3.25)$$

dans laquelle  $[H^+]_e$  est la concentration d'ions  $H^+$  au point d'équivalence.

Kramer (1981) a établi une relation permettant d'apporter des corrections aux valeurs actuelles d'alcalinité si on connaît la pression partielle de  $CO_2$  dans l'eau. A partir de l'équation (3.20), on a:

$$[Alc] = [Alc]_{4,5} - [H^+]_{4,5 \rightarrow e} - [HCO_3^-]_{e \rightarrow 4,5} \quad (3.26)$$

où  $[Alc]_{4,5}$  est l'alcalinité mesurée par titrage acidimétrique jusqu'à un pH égal à 4,5

$[H^+]_{4,5 \rightarrow e}$  est la concentration de  $H^+$  en excès par rapport à celle du point d'équivalence.

$[HCO_3^-]_{e \rightarrow 4,5}$  est la concentration d'ions  $HCO_3^-$  neutralisés en excès par rapport à celle du point d'équivalence.

La concentration de  $H^+$  en excès est obtenu en soustrayant  $[H^+]_e$  à la concentration d'ions  $H^+$  au pH égal à 4,5.

$$[H^+]_{4,5 \rightarrow e} = 10^{-4,5} - [H^+]_e \quad (3.27)$$

La valeur de  $C_I$  utilisée dans l'équation (3.25) pour obtenir  $[H^+]_e$  peut être calculée à partir de  $[Alc]$  et  $p_{CO_2}$  en utilisant les équations (3.9), (3.13) et (3.19):

$$C_I \approx [Alc] + K_H p_{CO_2} \quad (3.28)$$

La concentration d'ions  $[HCO_3^-]$  neutralisés en excès peut être

calculée à partir de la relation (3.14):

$$[\text{HCO}_3^-]_{e \rightarrow 4,5} = K_1 K_H p_{\text{CO}_2} \left( \frac{1}{[\text{H}^+]_e} - \frac{1}{10^{-4,5}} \right) \quad (3.29)$$

L'expression pour corriger les valeurs d'alcalinité devient alors:

$$[\text{Alc}] = [\text{Alc}]_{4,5} - 31,6 \times 10^{-6} + [\text{H}^+]_e - K_1 K_H p_{\text{CO}_2} \left( \frac{1}{[\text{H}^+]_e} - \frac{1}{10^{-4,5}} \right) \quad (3.30)$$

Les corrections de différentes valeurs d'alcalinité pour deux niveaux de  $p_{\text{CO}_2}$  apparaissent au tableau 3.2. Il est important de noter que pour des mesures d'alcalinité inférieures à 100  $\mu\text{eq/L}$ , la surestimation est relativement importante. En outre, la pression partielle de  $\text{CO}_2$  n'a pas une influence très importante sur les facteurs de correction. Puisque d'après Kramer (1981), la valeur de  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3} \text{ atm}$  est une estimation raisonnable de la réalité, les corrections qu'il faudrait apporter aux valeurs d'alcalinité peuvent donc être déduites de façon assez précise à partir du tableau 3.2.

### 3.1.3 Altération chimique des minéraux

Dans un bassin soumis à des précipitations naturelles, l'altération chimique des sols et des roches est due à l'action de l'acide carbonique sur les minéraux du bassin. Pour différentes raisons (abondance relative des minéraux, vitesses relatives d'altération des minéraux, etc.), les concentrations de cations mis en solution par l'altération des minéraux d'un bassin sont généralement dans l'ordre  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$ . Des réactions chimiques qui traduisent la mise en solution de ces cations s'écrivent:

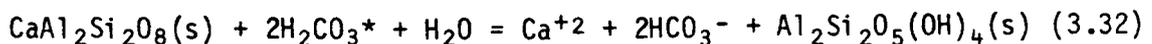
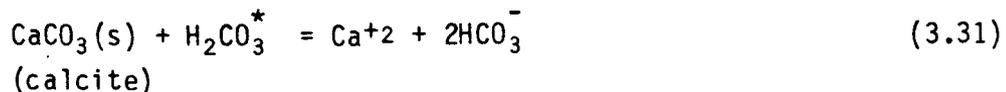
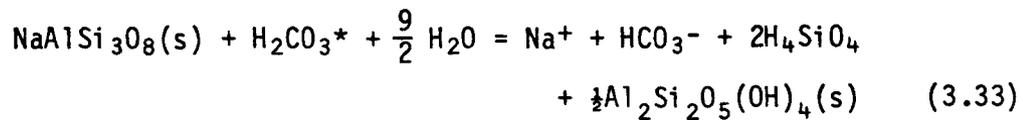


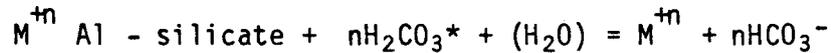
Tableau 3.2 : Facteurs de correction des valeurs d'alcalinité déterminées par titrage acidimétrique à un pH égal à 4,5 pour deux valeurs de pression partielle de CO<sub>2</sub>, à T = 25°C

Alcalinité mesurée (µeq/l)	pH du point d'équivalence	surestimation d'alcalinité (µeq/l)	pH du point d'équivalence	surestimation d'alcalinité (µeq/l)
	(pCO <sub>2</sub> = 10 <sup>-2,5</sup> atm)		(pCO <sub>2</sub> = 10 <sup>-3,5</sup> atm)	
30	5,17	30,5	5,76	32,5
40	5,15	29,8	5,55	30,3
50	5,13	29,1	5,45	29,2
60	5,11	28,6	5,38	28,4
70	5,10	28,1	5,33	27,7
80	5,08	27,6	5,29	27,2
90	5,07	27,1	5,25	26,7
100	5,05	26,7	5,22	26,2
200	5,05	23	5,04	23
300	4,88	21	4,95	20
400	4,83	19	4,88	19
500	4,79	17	4,83	17
600	4,76	15	4,79	15
700	4,73	14	4,75	14
800	4,70	12	4,72	13
900	4,68	11	4,70	12
1000	4,65	10	4,68	10
1500	4,57	5	4,59	6
2000	4,51	1	4,52	1

Tiré de Kramer (1981)



On note que la forme générale de l'altération chimique de minéraux du type  $\text{M}^{+n}$  Al-silicate par l'acide carbonique est la suivante:



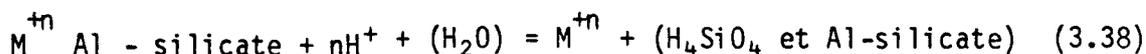
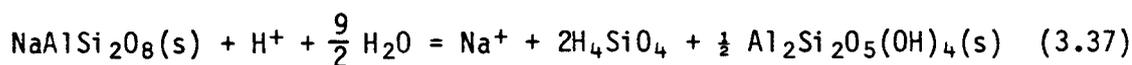
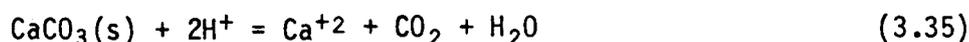
Ces réactions chimiques (qui peuvent être considérées comme un échange proton-cation) montrent que pour chaque cation mis en solution, il y a formation d'une quantité équivalente d'ions  $\text{HCO}_3^-$ . On doit donc s'attendre, s'il n'y a pas d'autres anions que  $\text{HCO}_3^-$  de mis en solution ou de produits lors de l'altération, à de bonnes corrélations entre la somme des concentrations des cations (exprimée en équivalents/litre) et la concentration de l'ion bicarbonates. Le phénomène d'altération par l'acide carbonique est équivalent à un ajout de bases (les cations mis en solution par l'attaque des minéraux) à une solution d'acide carbonique. Si le phénomène se produit en équilibre avec la phase gazeuse, il est alors bien représenté par la figure 3.1. Cette figure indique donc:

- que plus l'altération des minéraux est importante, plus le pH de l'eau devient élevé; ce pH est toujours plus grand que celui de l'eau de pluie;
- qu'une augmentation de  $[\text{HCO}_3^-]$  se traduit par une diminution équivalente de  $[\text{H}^+]$  ou, en d'autres termes, que le produit  $[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]$  est une constante, comme l'indiquent Thompson et Bennett (1980). On doit donc s'attendre à une bonne corrélation entre  $[\text{HCO}_3^-]$  et  $1/[\text{H}^+]$ .

Les concentrations de cations mesurés dans une eau de surface représentent donc une mesure de la capacité d'un bassin à neutraliser l'eau de pluie, ou de la réactivité du bassin; celle-ci dépend notamment de facteurs climatiques (température) et géographiques (pente du

bassin) qui influencent le temps de contact entre l'eau et les minéraux et surtout de facteurs géologiques (types de minéraux) ou hydrogéologiques (épaisseurs de sol en contact avec l'eau de ruissellement).

La présence d'acides forts (complètement dissociés) dans l'eau de pluie amène un pH plus bas que 5,6 et une source de protons supplémentaires pour l'échange avec les cations lors de l'altération. Si on considère l'attaque des minéraux par un acide fort, on peut représenter l'altération, par analogie avec les équations (3.31) à (3.34):



Lors de ces réactions, il y a neutralisation de l'acide par les bases des minéraux (échange proton-cation), sans production de bicarbonates, sauf pour (3.35) lorsque le pH devient suffisamment élevé. Dans le cas de l'altération des minéraux par les pluies acides, on peut considérer que les deux types de réactions jouent un rôle. Aux faibles valeurs de pH, il y a neutralisation progressive de  $\text{H}^+$  sans production de bicarbonates; lorsque le pH devient suffisamment élevé, l'altération des minéraux produit des bicarbonates, conformément aux réactions (3.31) à (3.34). Si on admet que la concentration des cations mis en solution est constante (avant et après l'acidification des précipitations), l'effet net de l'acidité des précipitations est donc une diminution du pH et de la concentration de bicarbonates.

### 3.1.4 Indice de saturation calcique

L'indice de saturation calcique (ISC) est défini comme le logarithme de l'inverse du degré de saturation en  $\text{CaCO}_3$  d'une eau naturelle (Kramer, 1981). Il est exprimé par la relation suivante:

$$\text{ISC} = - \log \frac{[\text{Ca}^{+2}] [\text{HCO}_3^-]}{K [\text{H}^+]} \quad (3.39)$$

dans laquelle  $K$ , la constante d'équilibre, est définie pour la réaction  $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^-$ :

$$K = \frac{[\text{Ca}^{+2}] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = 10^{(2.582 - 0.024t)} \quad (3.40)$$

$t$  est la température ( $^{\circ}\text{C}$ )

Pour calculer ISC, il suffit de connaître  $[\text{Ca}^{+2}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  et  $[\text{H}^+]$ . Puisque  $[\text{HCO}_3^-]$  n'est pas mesuré directement, on utilise pour le calculer, soit la relation (3.11) si on connaît le carbone inorganique total, soit l'équation (3.19) dans les cas où le pH est compris entre 6 et 8, soit la relation (3.14) si  $p_{\text{CO}_2}$  est connu.

L'indice de saturation calcique est une mesure de la sensibilité d'un milieu aquatique à l'acidification; il présente l'avantage d'avoir  $\text{H}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  sur une même échelle. Pour des valeurs de l'ISC supérieures à 5, le pH change généralement beaucoup pour de petites variations de  $\text{HCO}_3^-$ , alors que pour les valeurs de l'ISC entre 3 et 5, les variations de pH sont beaucoup moindres. L'ISC est voisin de 0 lorsqu'il y a saturation en carbonate de calcium.

L'utilisation de cet indice par Conroy et al. (1974) pour classer des lacs de la région de Sudbury en fonction de leur sensibilité aux apports acides, s'est avérée un outil intéressant et prometteur pour estimer le niveau de sensibilité de l'ensemble des milieux aquatiques de l'Amérique du Nord.

### 3.2 Modèles chimiques de l'acidification

Dans cette section, on effectue une synthèse des études relatives à l'estimation du niveau actuel d'acidification des eaux de surface ou à la prédiction de leur niveau futur d'acidification à plus ou moins long terme. Cette synthèse s'inspire largement du travail de Deslauriers (1981) qui a présenté de manière plus détaillée les aspects traités dans cette section.

Après avoir mis en évidence certaines hypothèses fondamentales sous-jacentes au développement de l'ensemble des modèles existants, on décrit ensuite les principales méthodes utilisées présentement, soit pour quantifier le degré d'acidification des eaux lacustres, soit pour estimer le niveau d'acidification des lacs d'une région et les classer éventuellement selon différents niveaux. La dernière partie de cette section traite plus spécifiquement de quelques modèles élaborés récemment, en vue de prédire le pH des eaux lacustres en fonction d'un niveau de retombées acides plus ou moins élevé.

#### 3.2.1 Hypothèses générales

La principale hypothèse que l'on est amené à faire dans l'élaboration des modèles décrivant les effets des pluies acides est la suivante: La concentration globale des cations dans les eaux de surface et leurs proportions relatives sont sensiblement identiques avant et après l'acidification des précipitations. Il en découle que la concentration du cation principal, le calcium, n'a pas changé de façon appréciable pendant le phénomène d'acidification des eaux de surface.

La validité de cette hypothèse qui suppose qu'une augmentation de l'acidité des précipitations ne cause pas d'augmentation appréciable de l'altération chimique des minéraux fait encore l'objet de discussions. Des travaux effectués en Suède (Dickson, 1975), en Norvège (Gjessing et al., 1976) et en Ontario (Dillon et al., 1979) montrent une augmentation du lessivage des cations, en particulier du calcium et du magné-

sium, dans les régions soumises à une augmentation de l'acidité des précipitations. Par contre, Malmer (1974), Watt et al. (1979) ainsi que Thompson et al. (1980) n'ont pas trouvé d'augmentation appréciable des concentrations de cations dans des lacs situés dans le centre-sud de la Suède et en Nouvelle-Ecosse. D'après Henriksen (1980), il est possible que l'effet dépende du niveau de cations qu'on retrouve dans ces lacs. En ce qui concerne un changement éventuel dans les proportions relatives des cations, Henriksen (1980) a rapporté que la composition relative des cations n'avait pas changé significativement en examinant les données provenant de trois groupes de lacs de Suède échantillonnés en 1935 et en 1974.

Dans l'élaboration des modèles de prévision du pH des eaux de surface, on fait l'hypothèse suivante: Le système lac/bassin versant soumis continuellement à des apports acides atmosphériques tend vers un état stationnaire. Cette hypothèse implique que:

- le pH et l'alcalinité des eaux de surface demeurent à leur niveau tant et aussi longtemps que les apports acides atmosphériques sont maintenus constants;
- une augmentation (ou une diminution) des retombées acides entraîne une perte (ou un gain) d'alcalinité et une diminution (ou une augmentation) du pH.

Cette hypothèse peut également être discutable. Il est évident que dans les bassins versants riches en minéraux facilement altérables (ex. calcaires, ...), la capacité de neutralisation de  $H^+$  (échange de cations) est suffisamment élevée pour résister à des apports acides atmosphériques importants et pour maintenir pendant de nombreuses années le système dans un état stationnaire. Par contre, dans les bassins versants particulièrement sensibles à l'acidification, il est possible que les apports acides atmosphériques soutenus et de longue durée, même s'ils demeurent à leur niveau actuel, causent un épuisement progressif et une disparition de la capacité de neutralisation de  $H^+$ . L'opinion des chercheurs diffère également sur la question de la réver-

sibilité du processus d'acidification subie par les bassins versants et due aux apports acides.

De plus, cette hypothèse implique que dans l'eau, les seules sources de neutralisation proviennent du système des bicarbonates. D'autres sources plus ou moins importantes peuvent exister. On peut énumérer, par exemple, la photosynthèse, les acides organiques faibles, les anions inorganiques, la libération de métaux tels que le fer et le manganèse contenus dans les sédiments, la réduction des sulfates présents dans l'hypolimnion durant les périodes d'anoxie. Schindler et al. (1980) ont montré en acidifiant artificiellement un lac situé dans la région des lacs expérimentaux (ELA) (ajout de  $H_2SO_4$  directement dans le lac) que la réduction des sulfates et la relâche du fer dans l'hypolimnion contribuait pour plus de la moitié de la capacité tampon du lac.

En raison de la variété des espèces chimiques impliqués, des régimes d'écoulement des eaux, des taux de dépôts acides et des périodes de lessivage, chaque système lac/bassin versant est unique. Cependant, selon le groupe de travail Canada-Etats-Unis (1981), il semble que les effets des apports acides peuvent être inversés en permettant au système de régénérer sa capacité de neutralisation d'acide au cours d'une période d'altération géologique d'une dizaine d'années pendant lesquelles le pH des précipitations serait rétabli à une valeur normale (5,65).

L'arrêt du processus d'acidification et le rétablissement des conditions normales (ou initiales) ne semblent possibles que si un niveau critique d'acidification des lacs n'est pas dépassé.

### 3.2.2 Mesures directes du degré d'acidification

#### Comparaison dans le temps des valeurs de pH

Une des méthodes les plus simples pour mesurer le degré d'acidification des eaux lacustres consiste à comparer des mesures de pH prises

sur un groupe de lacs dans une région donnée à différentes dates. Cette méthode a permis de mettre en évidence une acidification appréciable d'un grand nombre de lacs en Scandinavie (Wright et Gjessing, 1976), dans la région des Adirondacks dans l'Etat de New-York (Schofield, 1976), dans la région des monts Lacloche en Ontario (Beamish et Harvey, 1972), dans la région de Halifax en Nouvelle-Ecosse (Watt et al., 1979) et dans le parc des Laurentides (Jones et al., 1980).

L'application de cette méthode de comparaison est limitée aux régions où on dispose de mesures historiques de pH fiables. Avant 1950, le pH était toujours mesuré au moyen d'une méthode colorimétrique; or, dans des eaux peu tamponnées, cette méthode n'est pas très fiable, car elle fait intervenir une réaction colorimétrique où l'indicateur utilisé est une base qui, dans des eaux peu minéralisées, change le pH qu'on veut mesurer. En effet, sur des eaux peu tamponnées et de pH inférieur à 6,0, Charette et al. (1981) ont trouvé que le comparateur visuel Hellige surestime fortement le pH du milieu.

En outre, l'application de cette méthode doit tenir compte de la variation naturelle du pH (principalement due à l'influence de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ ) et de l'erreur associée à la mesure de ce paramètre. A cause de cette contrainte, la méthode de comparaison dans le temps des valeurs de pH est applicable seulement lorsqu'il y a une baisse significative du pH due à une perte importante de l'alcalinité. Pour fins de comparaison interannuelle, la période de l'année où le pH est mesuré a une grande importance. Même si les facteurs hydrologiques (ex. gel-dégel) doivent être considérés, la période la plus appropriée semble être l'hiver, pendant laquelle la stabilité thermique et biologique assure des conditions plus homogènes d'une année à l'autre (Schindler et al., 1980). Il faut également s'assurer, afin d'isoler l'effet dû aux précipitations acides, que les activités anthropiques

qui se déroulent à proximité des lacs n'ont pas affecté l'état naturel du milieu.

### Comparaison dans le temps des valeurs d'alcalinité

Pour mesurer le degré d'acidification d'un lac, Henriksen (1979) suggère de mesurer la diminution dans le temps de l'alcalinité de ce lac.

$$\text{Acidification} = [\text{Alc}]_0 - [\text{Alc}] \quad (3.41)$$

où  $[\text{Alc}]_0$  et  $[\text{Alc}]$  représentent les valeurs de l'alcalinité totale respectivement avant et après l'acidification des précipitations.

La comparaison dans le temps des valeurs d'alcalinité représente une mesure de l'acidification beaucoup plus réelle et fiable que la comparaison des valeurs de pH. En effet, ce paramètre est beaucoup plus stable que le pH parce qu'il n'est pas influencé par des variations de  $p_{\text{CO}_2}$  (Stumm et Morgan, 1981). De plus, la variation de ce paramètre reflète beaucoup plus que celle du pH un changement dans les concentrations des anions. Lorsqu'un lac s'acidifie en raison des apports acides atmosphériques, on assiste à un remplacement progressif des ions  $\text{HCO}_3^-$  par des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Les données historiques d'alcalinité totale avant l'acidification des précipitations sont malheureusement peu nombreuses. On peut cependant estimer ces valeurs d'alcalinité en faisant quelques approximations. On sait, en effet, que dans les milieux naturels non affectés par des précipitations acides, l'altération chimique des minéraux d'un bassin par l'acide carbonique (section 3.1.3) conduit à des concentrations équivalentes de cations et de  $\text{HCO}_3^-$ . En utilisant l'approximation donnée par l'équation (3.19), on peut poser:

$$[\text{Alc}]_0 \approx \sum [\text{cations}] \quad (3.42)$$

où les concentrations exprimées en équivalents/litre sont corrigées pour l'apport des sels marins.

Si on suppose que dans ces eaux, la concentration de calcium est proportionnelle à la concentration de bicarbonates, on peut alors écrire:

$$[Alc]_0 = b [Ca^{+2}] \quad (3.43)$$

où  $b$  est une constante de proportionnalité.

En calculant la relation entre le calcium et l'alcalinité pour une région ne recevant pas de précipitations acides, et en transposant cette relation à une région semblable affectée par les précipitations acides, on peut ainsi estimer l'alcalinité avant l'acidification des précipitations,  $[Alc]_0$ , à partir des concentrations actuelles de calcium.

Quelques remarques s'imposent sur les hypothèses et approximations précédentes qui limitent l'utilisation de cette méthode.

On a déjà mentionné (section 3.1.2) que lors de la détermination de l'alcalinité totale, des espèces autres que  $HCO_3^-$  peuvent être titrées. L'importance relative de ces autres espèces augmente lorsque  $[HCO_3^-]$  devient faible.

L'hypothèse que la concentration de calcium est proportionnelle à l'alcalinité a été vérifiée partiellement par Henriksen (1979) pour des lacs oligotrophes du nord de la Norvège et pour des lacs du nord-ouest de l'Ontario (région des lacs expérimentaux) et par Thompson (1980) pour des lacs du Labrador. Cependant, les relations obtenues pour ces régions ne recevant pas de précipitations acides sont plutôt de la forme:

$$[Alc]_0 = a + b [Ca^{+2}] \quad \text{avec} \quad a < 0 \quad (3.44)$$

Une ordonnée à l'origine (a), significativement négative, indique une perte d'alcalinité qui peut être attribuée à l'effet des précipitations acides (Thompson, 1980).

Enfin, l'utilisation de cette méthode nécessite de faire l'hypothèse que les concentrations de calcium sont demeurées identiques avant et après l'acidification des précipitations. Cette hypothèse, nous l'avons mentionné à la section précédente, fait encore l'objet de controverses. Si la mise en solution du calcium par l'altération chimique des minéraux augmente avec les apports acides, l'alcalinité avant acidification, calculée à partir des concentrations actuelles de calcium, est surestimée.

### 3.2.3 Estimation du degré d'acidification

#### Relation alcalinité-calcium

Des relations entre l'alcalinité et le calcium peuvent être calculées pour différents groupes de lacs à partir de la relation (3.44). Plus l'ordonnée à l'origine est négative, plus le lac a une déficience d'alcalinité qui peut seulement être attribuée à l'influence des précipitations acides d'après Thompson (1980). Par conséquent, l'examen de la relation alcalinité-calcium est une méthode simple pour évaluer le degré d'acidification d'un groupe de lacs.

#### Relation pH - calcium

Devant l'absence de données historiques pour mesurer directement le degré d'acidification des eaux, Henriksen (1979) a établi une courbe empirique du pH en fonction du calcium permettant de distinguer les lacs acidifiés de ceux qui n'ont pas subi cette influence. Cette courbe empirique est définie par l'équation suivante:

$$\text{pH} = 5,7 + 1,7 \log [\text{Ca}^{+2}] \text{ (mg/l)} \quad (3.45)$$

$$\text{pH} = 2,8 + 1,7 \log [\text{Ca}^{+2}] \text{ (}\mu\text{eq/l)}$$

Appliquée aux lacs de la Norvège, cette courbe empirique se révélait être un bon indicateur d'acidification, puisqu'elle sépare nettement les lacs du nord-ouest de la Norvège de ceux du sud de la Norvège où le pH des précipitations est inférieur à 4,6.

L'approche de Henriksen est basée sur le fait que pour la plupart des eaux oligotrophes:

- i) l'alcalinité est proportionnelle à la somme des concentrations de calcium et de magnésium;
- ii) le rapport  $[\text{Mg}^{+2}]/[\text{Ca}^{+2}]$  est généralement constant;
- iii) l'alcalinité est fonction du pH (cf. équation 3.14).

Cet indicateur d'acidification est valable pour des eaux bicarbonatées-calciques. Pour des eaux contenant des concentrations élevées d'acides organiques (eaux colorées fortement), ou des eaux dans lesquelles le calcium et le bicarbonate ne sont pas le cation et l'anion principal, cet indicateur n'est pas valable.

Thompson (1980) a décrit théoriquement la relation empirique de Henriksen (1979). L'équation (3.21) donnant la relation de l'alcalinité en fonction de  $[\text{H}^+]$  peut être transformée et on a:

$$\text{pH} = \log [\text{Alc}] - \log K - \log p_{\text{CO}_2} \quad (3.46)$$

où 
$$K = K_1 K_H = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{p_{\text{CO}_2}} \quad (K_1 \text{ et } K_H \text{ sont définis en 3.1.1)}$$

En posant de nouveau l'hypothèse que la concentration de calcium est proportionnelle à l'alcalinité, l'équation (3.46) devient:

$$\text{pH} = \log (b [\text{Ca}^{+2}]) - \log K p_{\text{CO}_2} \quad (3.47)$$

Si la relation entre l'alcalinité et le calcium est connue pour un groupe de lacs situés dans une région non influencée par les précipitations acides, l'équation (3.47) donnant la relation du pH en fonction du calcium devrait théoriquement permettre de distinguer les lacs acidifiés de ceux qui ne le sont pas. En fait, puisque la relation entre l'alcalinité et le calcium est plutôt de la forme donnée par l'équation (3.44), l'équation (3.47) devient:

$$\text{pH} = \log (a + b[\text{Ca}^{+2}]) - \log K p_{\text{CO}_2} \quad (3.48)$$

Thompson (1980) a comparé cette relation calculée sur des données provenant de lacs du Labrador avec la courbe empirique de Henriksen (1979). La similarité entre les deux droites a montré que la courbe empirique d'Henriksen (1979) pouvait être applicable au Québec pour distinguer les lacs acidifiés de ceux qui ne sont pas acidifiés. En effet, le Labrador est situé, comme la majorité du Québec, sur le bouclier canadien, et correspondrait à une région non encore affectée par l'acidité des précipitations.

#### Teneur en sulfates

Dans les régions où l'apport géologique en sulfates est très faible (absence de roches contenant du soufre telles que le gypse ou la pyrite), la teneur en sulfates des eaux de surface (corrigée pour l'apport marin) est, selon Henriksen (1979), un bon indicateur du niveau d'acidification. En effet, les sulfates proviennent alors uniquement de l'atmosphère. Dans les régions acidifiées par les précipitations, une bonne relation peut être trouvée entre la concentration en sulfates dans les lacs  $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{lac}}$ , et la concentration en sulfates dans les pré-

cipitations  $[SO_4^{2-}]_{préc.}$ . A partir de données provenant de 59 lacs situés dans les bassins granitiques du sud de la Norvège, Henriksen (1980) a obtenu la relation suivante:

$$[SO_4^{2-}]_{lac} = -19 + 1.9 [SO_4^{2-}]_{préc.} \quad r = 0,84$$

où les concentrations sont exprimées en  $\mu\text{eq/l}$  et corrigées pour l'apport marin. Cette relation n'est évidemment pas transposable intégralement à d'autres milieux affectés par les précipitations acides.

#### Relation alcalinité - (calcium + magnésium)

La relation entre l'alcalinité et la somme des concentrations de calcium et de magnésium a récemment été proposée par Almer et al. (1978) pour mesurer le degré d'acidification d'un groupe de lacs. Puisque l'alcalinité d'une eau résulte principalement de l'altération des minéraux, le (calcium + magnésium) devrait se retrouver en quantité proportionnelle aux bicarbonates dans les rivières et lacs non affectés par les précipitations acides. La relation est exprimée de la façon suivante:

$$[Alc] = a + b ([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) \quad (3.49)$$

Cette relation a été vérifiée sur des lacs de la Suède par Almer et al. (1978); pour les lacs "non pollués" de la Suède, l'ordonnée à l'origine,  $a$ , et la pente,  $b$ , étaient respectivement égaux à zéro et à un, tandis que pour les lacs situés sur la côte ouest de la Suède, la relation indiquait un déficit d'alcalinité. La position des points par rapport à la droite d'équivalence a été interprétée comme indiquant la présence d'un apport supplémentaire de calcium et magnésium non relié à l'altération chimique par l'acide carbonique.

Cette relation entre l'alcalinité et le (calcium + magnésium) a été vérifiée récemment sur des lacs du Canada par Dillon et al. (1980)

et par Harvey et al. (1981). Pour les lacs situés dans des régions non affectées par les précipitations acides (Manitoba, Territoires du Nord-Ouest, Labrador), les points se retrouvent à proximité de la droite d'équivalence. Par contre, tous les lacs situés dans des régions soumises à des retombées acides atmosphériques importantes (Sudbury, Mont LaCloche, Haliburton-Muskoka, Maritimes) s'éloignaient de la droite d'équivalence, indiquant ainsi un déficit d'alcalinité.

Si l'acide sulfurique contenu dans les précipitations est un agent important d'altération chimique et si l'apport géologique en sulfates est négligeable, la portion de (Ca + Mg) non attribuable à l'action de l'acide carbonique devrait contrebalancer exactement la teneur en sulfates dans les eaux. Dillon et al. (1980), ainsi que Harvey et al. (1981) ont examiné la relation suivante:

$$[SO_4^{-2}] - [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] - [HCO_3^{-}] \quad (3.50)$$

La bonne correspondance obtenue pour cette relation a confirmé que l'acide sulfurique des précipitations est le principal agent responsable de l'acidification des écosystèmes sensibles.

#### Relation pH - sulfates

Une relation entre le pH et la concentration en sulfates a été observée dans des lacs situés dans la partie sud de la Norvège (SNSF, 1980) et dans une zone sensible de la Suède (Almer et al., 1978). La présence d'une telle relation dans ces lacs peut être considérée comme une évidence d'une acidification du milieu aquatique par les précipitations.

Dans les régions où la géologie est hétérogène, la relation entre le pH et les sulfates n'est pas toujours évidente. Mohn et al. (1980), procédant à une analyse statistique des données des lacs de la Norvège pour les années 1975 à 1978, n'observaient pas de corrélation significative entre le pH et les sulfates en considérant l'ensemble des lacs.

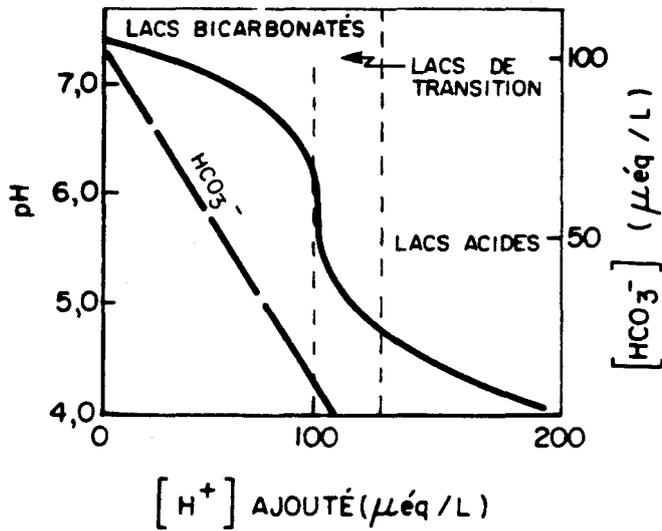
Cependant, une analyse plus poussée a révélé que cette relation existait sur des lacs qui avaient des niveaux semblables de calcium. Par conséquent, le calcul du coefficient de corrélation partielle en éliminant l'effet du calcium s'avérait plus intéressant.

En comparant les coefficients de corrélation partielle, calculés entre le pH et les sulfates (en éliminant l'effet du calcium) pour des lacs du nord et du sud de la Norvège, Mohn et al. (1980) ont ainsi mis en évidence le niveau plus avancé d'acidification des lacs du sud de la Norvège. En effet, pour les années 1975 et 1976, le coefficient de corrélation partielle du pH avec  $\log [SO_4]$  se situe respectivement à -0,66 et -0,88 pour les lacs du sud de la Norvège, tandis qu'on obtient seulement -0,12 et -0,04 pour les lacs du nord de la Norvège. La différence observée dans les coefficients de corrélation partielle est attribuée au rôle plus important que jouent les ions  $H^+$  et  $SO_4^{-2}$  dans la composition chimique des lacs du sud de la Norvège.

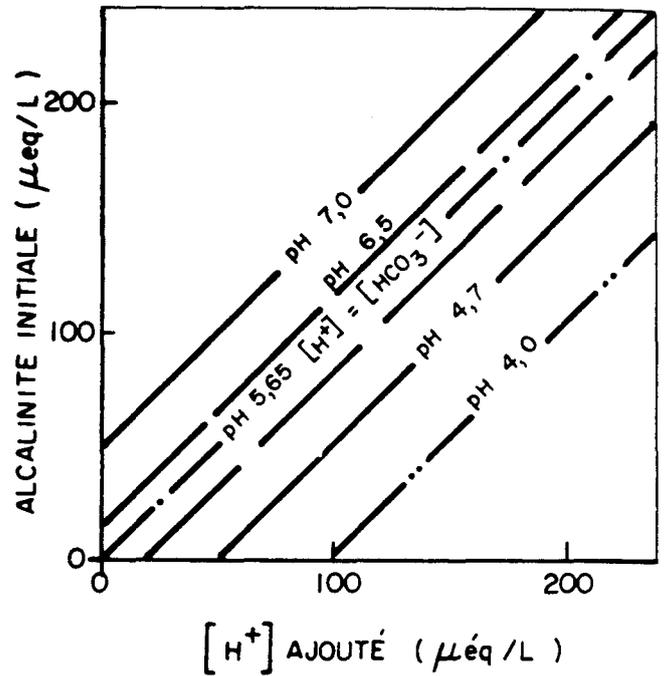
#### 3.2.4 Processus d'acidification

Henriksen (1980) a émis l'hypothèse que l'acidification des eaux de surface peut être comparée à une sorte de titration à grande échelle. Les changements de pH se produisant dans un lac sont illustrés à la figure 3.2.A par une courbe de titration d'une solution pure de bicarbonates par un acide fort. Le processus d'acidification d'un lac peut ainsi être décrit en segmentant en trois parties cette courbe de titration. Le premier stade de l'acidification des eaux lacustres est caractérisé par une perte de bicarbonates alors que le pouvoir tampon est suffisamment grand pour garder un pH élevé. Dans le deuxième stade, le pouvoir tampon diminue et des baisses de pH drastiques sont enregistrées. Le dernier stade est caractérisé par une baisse continue du pH.

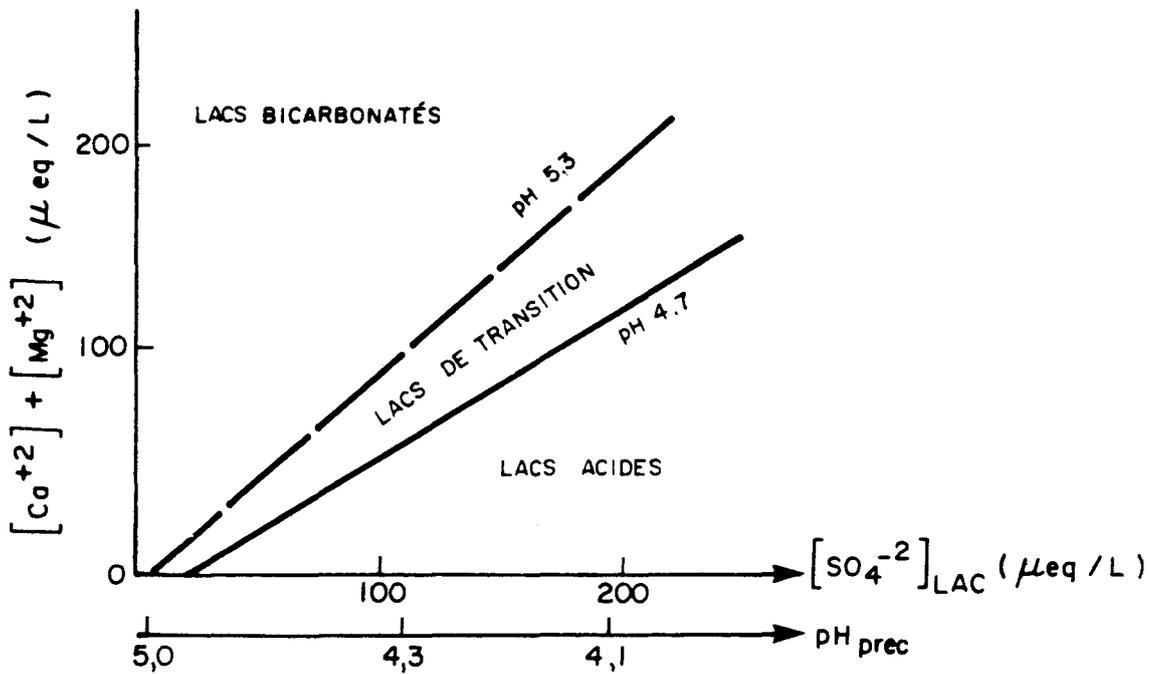
Les changements de pH de solutions qui ont différents niveaux d'alcalinité initiaux et qui sont soumis à des apports de plus en plus importants d'acide peuvent être illustrés par le nomogramme de la figu-



A. Courbe de titration pour une solution de bicarbonates de 100 μeq/L



B. Nomogramme permettant de connaître le pH lors d'une titration d'une solution de bicarbonates par un acide fort.



C. Nomogramme permettant de prédire le pH des lacs à partir de la somme des concentrations en calcium et magnésium et à partir de la concentration en sulfates dans les lacs ou du pH de la précipitation.

Figure 3. 2. Modèle de Henriksen (1980) illustrant en trois étapes le processus d'acidification des eaux lacustres.

re 3.2.B. Ce nomogramme, construit en titrant des solutions pures de bicarbonates par un acide fort, donne la valeur du pH théorique d'une solution à partir de l'alcalinité initiale et de la quantité d'acide fort ajouté.

Pour construire son modèle, Henriksen (1980) doit effectuer les deux hypothèses suivantes:

$$i) \quad [Alc]_0 = [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] \quad (3.51)$$

où  $[Alc]_0$  est l'alcalinité avant l'arrivée des précipitations acides

et  $[Ca^{+2}]$  et  $[Mg^{+2}]$  sont corrigés pour l'apport marin.

$$ii) \quad [H^+]_{ajouté} = [SO_4^{-2}]_{lac} \quad (3.52)$$

La première hypothèse formulée par l'équation (3.51) a été vérifiée sur des données d'eaux de surface de milieux oligotrophes non influencés par les précipitations acides. Cette hypothèse est soumise à la restriction que l'altération chimique des minéraux n'ait pas été modifiée par les précipitations acides.

La seconde hypothèse est valable en autant que l'apport géologique en sulfates est très faible et que l'apport atmosphérique est la principale source des sulfates.

Après avoir posé ces deux hypothèses, Henriksen (1980) a ensuite calculé des équations de régression ayant la forme suivante:

$$[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] = a + b [SO_4^{-2}] \quad (3.53)$$

$$[H^+]_{préc.} = a + b [SO_4^{-2}] \quad (3.54)$$

La relation entre  $([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}])$  et  $[SO_4^{2-}]$  a été calculée sur deux groupes de lacs avec des valeurs de pH compris entre 4,6 et 4,8 et entre 5,2 et 5,4. Henriksen (1980) a ainsi construit le nomogramme représenté à la figure 3.2.C. Le fait que les droites obtenues pour des valeurs de pH de 5,3 et 4,7 ne soient pas parallèles, comme lors du titrage d'une solution pure de bicarbonates, est expliqué par la présence relativement importante du pouvoir tampon des complexes organiques d'aluminium à ces faibles valeurs de pH.

Ce nomogramme (figure 3.2.C), construit à partir de données provenant de 719 lacs du sud de la Norvège, permet une modélisation de l'acidification d'un lac en reliant les stades de l'acidification à des niveaux de pH des précipitations. Des vérifications de la validité de ce modèle, ont été faites par Henriksen (1980) à partir de l'état de la population piscicole sur ces mêmes lacs et à partir des mesures de pH sur d'autres lacs de la Norvège. En outre, d'autres vérifications de la validité de ce modèle, faites par Wright et al. (1980) sur des lacs acidifiés situés dans la région des Adirondack, de Sudbury et d'Ecosse, ont montré que ce modèle était susceptible d'une application générale pour différentes régions sensibles du globe soumises à l'influence des précipitations acides.

En résumé, le nomogramme d'Henriksen peut être utilisé pour:

- classer les lacs en trois groupes en fonction du niveau d'acidification à partir de mesures des concentrations de calcium, magnésium et sulfates;
- prédire le niveau d'acidification d'un lac résultant d'une diminution du pH de la précipitation;
- prédire à quel niveau il faut ramener le pH de la précipitation pour restaurer un lac acide en un lac bicarbonaté, en supposant la réversibilité du processus.

Enfin, il faut ajouter que ce nomogramme permet d'expliquer l'existence d'une relation entre le pH et les sulfates pour un niveau fixe de calcium et l'absence d'une relation entre ces deux paramètres lorsqu'on considère des lacs de différents niveaux de calcium (cf. section 3.2.3). D'autre part, la présence d'une relation entre le pH et les sulfates dans des lacs qui ont des niveaux semblables de calcium permet de confirmer l'hypothèse soulevée initialement que l'acidification des eaux lacustres peut être comparée à une sorte de titration à grande échelle d'une solution bicarbonatée par un acide fort tel que l'acide sulfurique.

### 3.2.5 Prévisions du degré d'acidification

Cette section décrit les principaux modèles actuels de prévision du pH des eaux lacustres. Tous ces modèles présupposent que l'alcalinité et le pH des eaux de surface résultent du maintien à l'état stationnaire du système soumis à des apports acides atmosphériques.

#### Equilibre sulfates-bicarbonates

L'altération chimique des sols et des roches dans les régions influencées par les précipitations acides résulte de l'action combinée de l'acide carbonique et d'un acide fort comme l'acide sulfurique. Les réactions mises en cause pour certains minéraux ont été décrites en 3.1.3. Une des conséquences principales du rôle grandissant de l'acide sulfurique dans les réactions d'altération chimique au fur et à mesure du processus d'acidification est le remplacement progressif des bicarbonates par les sulfates dans les eaux de surface, tandis que la concentration globale des cations et leurs proportions relatives demeurent sensiblement identiques. A partir des réactions d'altération des minéraux du bassin versant, Thompson et Bennett (1980) ont élaboré un modèle simple de prévision du degré d'acidification des eaux de surface. Une brève description de ce modèle et les principales conséquences des hypothèses posées sont présentées dans ce qui suit.

D'une part, on considère la relation suivante:

$$[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = \sum (\text{cations}) \approx \text{cte} \quad (3.55)$$

Cette relation est soumise aux mêmes restrictions que celles formulées précédemment sur une possibilité d'augmentation du taux de dénudation des cations (TDC) sous l'effet d'une augmentation de l'acidité des précipitations. En outre, cette relation est valable seulement si la concentration de sulfates ne dépasse pas une valeur limite qui dépend du TDC du bassin.

D'autre part, pour une eau en équilibre avec une phase gazeuse, il a été montré (section 3.1.1) que le produit des concentrations des ions bicarbonates et hydrogène tend vers une constante:

$$[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] = K_1 K_H p\text{CO}_2 \approx \text{cte} \quad (3.56)$$

Cette relation présente un intérêt pratique si la pression partielle de  $\text{CO}_2$  demeure constante dans le temps.

En combinant les équations (3.55) et (3.56), on peut calculer le pH d'une eau lacustre sous l'effet d'une variation de la teneur en sulfates:

$$[\text{H}^+]_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{SO}_4^{2-}]_1} \quad (3.57)$$

L'indice 1 est employé pour désigner la concentration obtenue à une date antérieure ou ultérieure. Les concentrations de sulfates sont corrigées pour l'apport d'origine marine.

L'équation 3.57 est utile, car elle permet de prédire le pH d'une eau de surface dont la concentration de sulfates subit une variation. Puisque les concentrations de sulfates dans un lac sont souvent reliées

aux concentrations de sulfates dans les précipitations (Henriksen, 1980), cette relation pourrait donc servir à prédire le pH d'un lac pour différentes teneurs en sulfates dans les précipitations. Cette relation permet également d'estimer le pH d'une eau naturelle avant l'acidification des précipitations. En supposant que les sulfates d'origine non marine étaient absents dans les eaux naturelles, on a la relation suivante:

$$[\text{HCO}_3^-]_0 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (3.58)$$

L'indice 0 est relatif à la valeur des paramètres avant l'acidification des eaux.

Le pH d'une eau naturelle avant l'acidification des précipitations peut alors être calculé par:

$$[\text{H}^+]_0 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (3.59)$$

Il faut noter cependant que dans le calcul du pH avant acidification, on considère que la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est demeurée constante et que seulement les sulfates contribuent à l'acidification du milieu.

En fait les composés d'azote dans les retombées atmosphériques ont également un effet dans l'acidification des eaux de surface. Cependant, cet effet est moins important que celui des sulfates et est très difficile à quantifier de manière précise (Thompson et Bennett, 1980).

Thompson et Bennett (1980) ont vérifié la validité de ce modèle sur des données de rivières de la Nouvelle-Ecosse. Cependant, l'intérêt de son application, pour prévoir les changements d'équilibre retrouvés dans les lacs du Québec, n'est pas encore établi et sera examiné dans le chapitre 6.

### Changement d'alcalinité

Un modèle simple de prévision de l'acidification des lacs a été élaboré récemment par Hesslein (1979). Ce modèle permet de prédire l'alcalinité future d'un lac résultant d'un apport donné d'acides atmosphériques, si on connaît seulement l'alcalinité actuelle du lac, le rapport ruissellement/précipitation et la concentration moyenne annuelle en ions hydrogène provenant de l'atmosphère.

On considère d'abord la quantité naturelle totale d'alcalinité M (en eq/année) qui sort d'un lac quelconque:

$$M = ([Alc] \times P \times F \times A) + ([H^+] \times P \times A) \quad (3.60)$$

où

- P est la précipitation annuelle (m/année)
- A est la surface du bassin de drainage (m<sup>2</sup>)
- F est le rapport ruissellement/précipitation

Cette équation exprime la masse naturelle totale d'alcalinité (M) comme la somme de la quantité d'alcalinité actuelle dans le lac et de la quantité d'alcalinité déjà titrée par les acides forts contenus dans les précipitations. Cette correction pour la charge actuelle en ions H<sup>+</sup> est faible dans les régions non affectées par les pluies acides ou dans les régions où l'alcalinité est élevée.

Si cette quantité d'alcalinité est considérée comme un apport naturel à un lac, on peut calculer l'apport futur d'alcalinité, Q<sub>1</sub> (en eq/m<sup>2</sup>/année), en soustrayant de cette quantité l'apport futur en acides atmosphériques:

$$Q_1 = \frac{M}{A} - [H^+]_1 \times P \quad (3.61)$$

où  $[H^+]_1$  est la concentration future en ions  $H^+$  dans les précipitations

A partir de l'expression obtenue pour  $Q_1$ , on peut maintenant obtenir la valeur future d'alcalinité  $[Alc]_1$ :

$$[Alc]_1 = \frac{Q_1}{P \times F} \quad (3.62)$$

En substituant les équations (3.60) et (3.61) dans l'équation (3.62), on obtient:

$$[Alc]_1 = [Alc] + \frac{[H^+] - [H^+]_1}{F} \quad (3.63)$$

Cette équation est utile pour prédire des valeurs futures d'alcalinité pour différentes valeurs futures du pH des précipitations.

Si on considère négligeable l'apport actuel en acides d'origine atmosphérique, cette équation devient:

$$[Alc]_1 = [Alc] - \frac{[H^+]_1}{F} \quad (3.64)$$

Il ne faut pas oublier, cependant, que l'application de cette dernière équation simplifiée est valable pour les régions où l'alcalinité actuelle est à un niveau suffisamment élevé et pour les régions peu affectées par les précipitations acides.

On peut utiliser aussi l'équation 3.64 pour calculer le pH de la précipitation qui entraînera une perte complète d'alcalinité ( $[Alc]_1 = 0$ ):

$$[H^+]_{\text{critique}} = [Alc] \times F \quad (3.65)$$

La connaissance des valeurs critiques de pH dans les précipitations est d'une importance primordiale dans l'élaboration de stratégies de contrôle et de réduction des émissions pour la conservation et la préservation des écosystèmes aquatiques. En effet, d'après le groupe de travail Canada-Etats-Unis (1981), la phase de transition de l'acidification des lacs serait le seuil limite de réversibilité des processus d'acidification.

Ce modèle de prévision de l'acidification des lacs a été appliqué sur des données provenant de lacs situés en Alberta. La validité de l'application de ce modèle de prévision pour les lacs du Québec n'a pas encore été démontrée et elle sera examinée dans le chapitre 6.

#### Sensibilité du milieu aux apports en sulfates

Le modèle, présenté dans ce qui suit, utilise les courbes du pH des lacs en fonction des apports atmosphériques en sulfates pour relier des seuils d'apports atmosphériques à la sensibilité des lacs ou des cours d'eau [Dickson (Canada-Etats-Unis, 1981)].

Deux courbes distinctes reliant les ensembles de points ont été tracées, chacune représentant des milieux de sensibilité différente (figure 3.3). Ces courbes ressemblent à des courbes de titrage d'alcalinité initiale différente.

La position du système (lac/bassin versant) par rapport aux courbes de réaction, peut servir à déterminer sa tolérance aux apports acides. On voit, par exemple, que des apports annuels inférieurs à 15 et à 17 kg/ha/an auraient peu de chance de dégrader les lacs du type représenté par la courbe 1. Toutefois, si l'enveloppe inférieure des points expérimentaux est considérée comme le groupe potentiel des lacs et des cours d'eau les plus sensibles, il est probable que ces derniers seront tout juste exempts d'effets dans le cas d'apports acides annuels de 9 à 12 kg/ha/an.

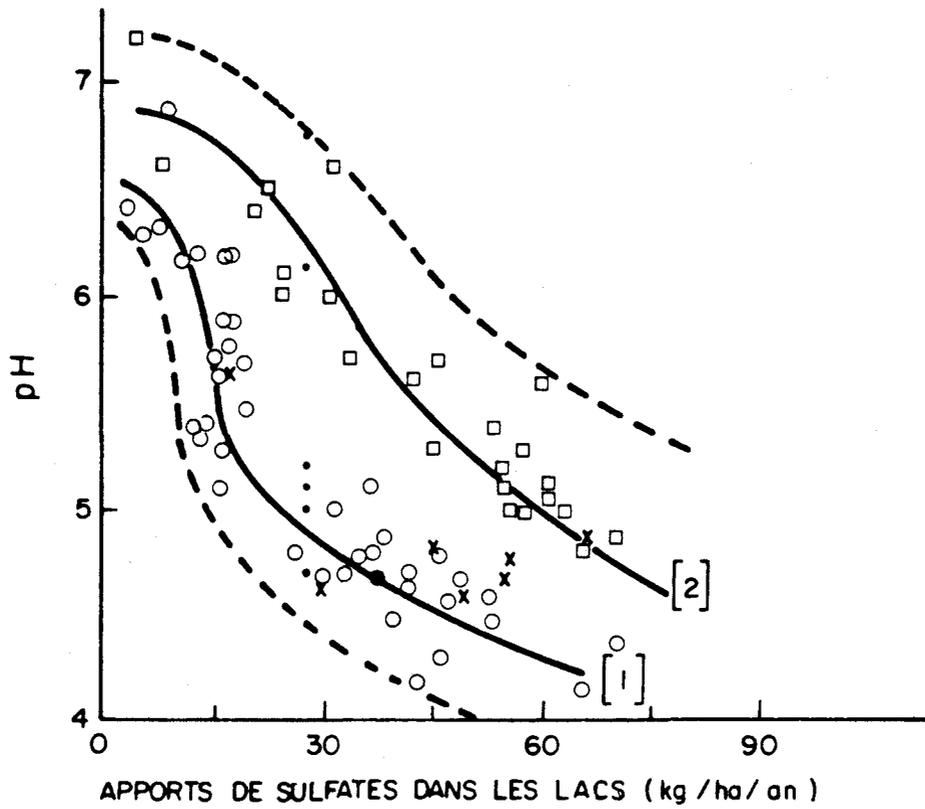


Figure 3.3 . Effets de différents apports de sulfates dans un milieu sensible (1) et moins sensible (2) en Suède (tiré de Canada - États-Unis , 1981 ).

Il faut noter que ces courbes ont été préparées à partir de données provenant de lacs de la Suède. L'application de ces estimations de tolérance aux apports acides pour des lacs du Québec doit donc être considérée avec prudence.



#### 4. ORIGINE ET MISE EN FORME DES DONNEES

Dans ce chapitre, on décrit d'abord brièvement les campagnes de mesures qui ont fourni les données qui serviront à cette étude. On présente ensuite les différentes étapes suivies pour la mise en forme des données, soit la structuration de la banque de données, les reconstitutions de paramètres et les vérifications de la qualité des données. On montre ensuite les incidences de l'hétérogénéité et de la qualité des données sur l'analyse qui sera faite ultérieurement au chapitre 5.

##### 4.1 Provenance des données

Les données physico-chimiques des eaux lacustres qui servent à l'étude proprement dite proviennent de quelques campagnes de mesures effectuées en 1980 dans le cadre de trois projets différents appelés Réseau-lacs (RL), Service canadien de la faune (SCF) et Sauterelle. Ces trois projets, effectués par trois organismes gouvernementaux différents, visaient des objectifs spécifiques différents de ceux décrits précédemment pour cette étude (chapitre 2). Les objectifs de ces trois projets, les territoires couverts par ces études, ainsi que les protocoles d'échantillonnage sont décrits dans ce qui suit.

##### 4.1.1 Description des projets

###### Réseau-lacs

Le Service de la qualité des eaux (SQE) du ministère de l'Environnement du Québec (MENQ) opère depuis le printemps 1980 un nouveau réseau d'acquisition de données sur la qualité des eaux lacustres au Québec. Les trois principaux objectifs de ce réseau (Potvin, 1980) sont la connaissance générale de la qualité des milieux lacustres du Québec, la surveillance de l'évolution de cette qualité et la diffusion de l'information acquise.

Le programme global comprend l'échantillonnage de deux types de lacs, les uns nommés "exploités" et les autres "inexploités". On considère qu'un lac est exploité si la qualité de son eau peut être influencée significativement par des activités humaines sur son bassin versant. Le présent projet ne s'intéresse qu'au deuxième type de lac: les lacs inexploités que l'on considère à l'état naturel.

Le réseau des lacs inexploités échantillonnés en 1980 et considérés dans cette étude, comprend un total de 75 lacs répartis de façon plus ou moins uniforme dans le Québec méridional (figure 4.1). Ce groupe de lacs se subdivise en deux catégories, soit 22 lacs "de base" et 53 lacs "satellites". Avec les lacs "de base", on vise d'abord la surveillance de l'évolution de la qualité du milieu aquatique; ces lacs sont échantillonnés à chaque année, au printemps et à l'été. Les lacs "satellites", pour leur part, sont d'abord étudiés pour une connaissance de la variabilité spatiale de la qualité de l'eau; ces lacs sont échantillonnés deux fois, au printemps et à l'été et ils ont une périodicité de 3 ans, ce qui assure une composante temporelle à la surveillance. De cette façon, on obtient un ensemble de plus de 150 lacs "satellites" après trois ans d'opération.

La sélection des lacs "satellites" est effectuée en tenant compte de 4 critères d'uniformité de répartition bien précis: les régions hydrographiques (01 à 08), les régions physiographiques, la superficie du lac et l'altitude du lac (Potvin, 1980).

En 1980, le protocole d'échantillonnage employé au printemps a différé légèrement de celui employé en été. Les procédures d'échantillonnage ont été standardisées depuis. Celles-ci sont décrites par Potvin (1981).

#### i) échantillonnage au printemps

Les échantillons sont prélevés le plus près possible de la période d'isothermie des lacs (Potvin, 1981). Au point du lac jugé le plus

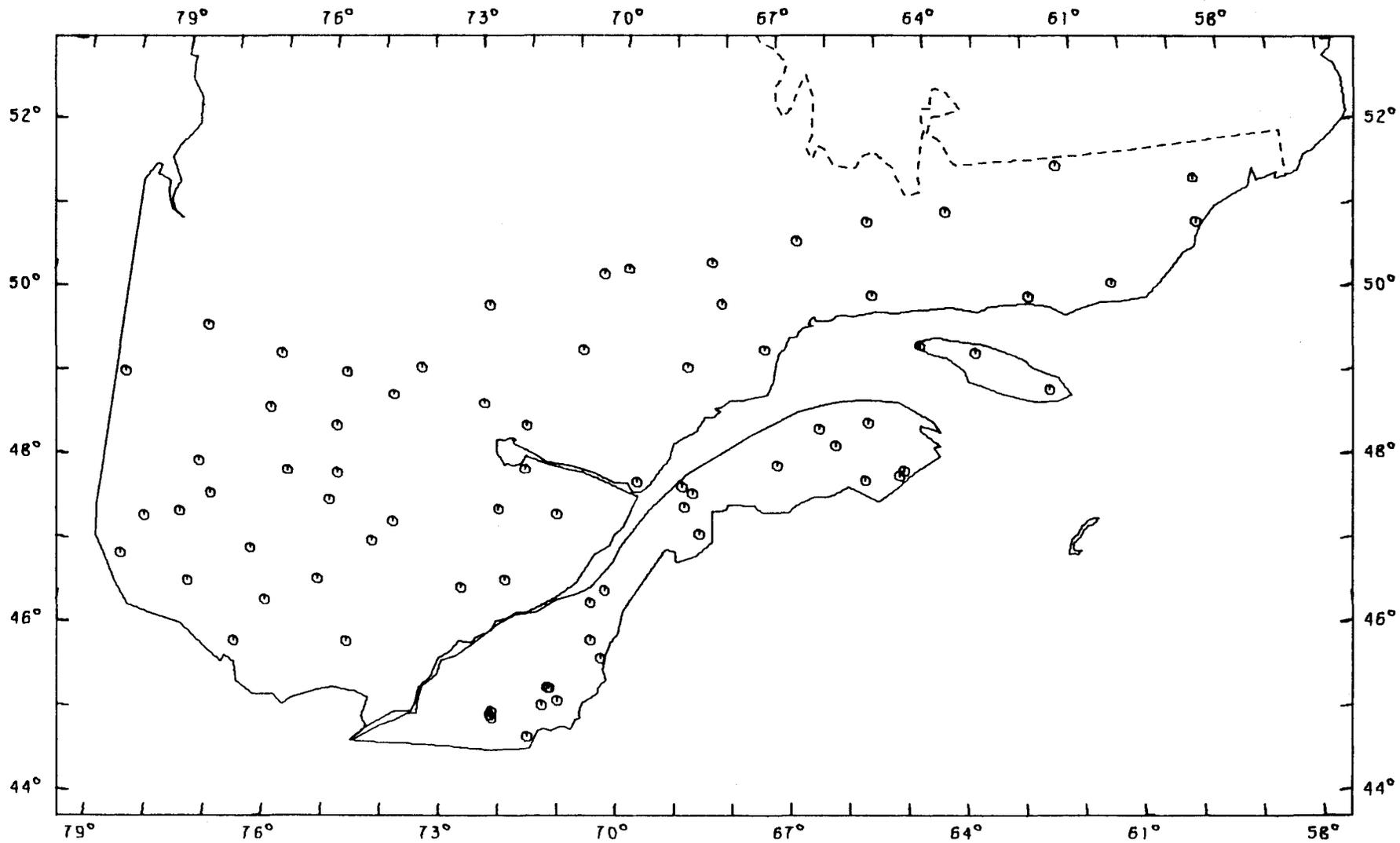


Figure 4.1 . Répartition géographique des 75 lacs échantillonnés en 1980 par le Service de la qualité des eaux .

profond, on prélève à 1 mètre de la surface un échantillon d'eau à l'aide d'un échantillonneur "Kemerer". Plusieurs bouteilles sont alors remplies pour l'analyse des différents paramètres. Pour le dosage des cations et des métaux traces, on acidifie une bouteille de 250 ml à l'aide de 1,5 ml de  $\text{HNO}_3$  25% (ARISTAR). On mesure ensuite au point d'échantillonnage le pH et la conductivité à l'aide d'un hydrolab, ainsi que la transparence avec un disque de Secchi. Les échantillons sont ensuite placés dans une glacière opaque à 4°C.

Avant d'expédier les échantillons au laboratoire du MENQ, on procède, le même jour, à la détermination de l'alcalinité. Cette mesure est obtenue dans un laboratoire mobile en effectuant une titration acidimétrique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02N) jusqu'à un pH égal à 4,5. On prend toujours une mesure de pH avant de faire la titration (pH du laboratoire). Cette mesure est prise à titre indicatif seulement.

#### ii) Echantillonnage en été

A la même station qu'au printemps, on mesure avec l'hydrolab le pH et la conductivité à des intervalles variant entre 1 et 2 m dans l'épilimnion, puis à chaque intervalle de 1 m dans le métalimnion, ensuite à chaque intervalle de 5 ou 10 m jusqu'au fond du lac. S'il y a anoxie au fond du lac, on échantillonne à tous les mètres dans cette zone. La transparence est mesurée à l'aide du disque de Secchi. On prélève ensuite, à l'aide d'une bouteille lestée de 2 litres, un échantillon d'eau intégré du point de compensation (1,5 fois la profondeur correspondant à la mesure du disque de Secchi) jusqu'à la surface. Pour l'acheminement des échantillons au laboratoire ainsi que pour la mesure du pH et de l'alcalinité au laboratoire mobile, les mêmes procédures qu'au printemps sont employées.

### Service canadien de la faune

Le Service canadien de la faune (SCF) a mis sur pied un projet visant la détermination de l'impact de l'acidification des lacs sur la faune avienne. L'objectif principal de ce projet est de vérifier si les populations d'oiseaux aquatiques sont influencées par une baisse de la production animale et végétale imputable à l'acidification des lacs.

L'approche préconisée consiste à choisir des lacs de différents niveaux de pH pour chacun des principaux biomes du Québec. Connaissant les espèces et la quantité d'oiseaux aquatiques fréquentant chacun de ces lacs, on veut être en mesure de caractériser la sélection de l'habitat pour chacune de ces espèces. Une fois la niche écologique bien établie pour chaque espèce, en fonction d'un gradient d'acidité des lacs, on espère pouvoir prévoir les effets à long terme des précipitations acides sur les communautés d'oiseaux aquatiques.

Le projet SCF a considéré deux groupes de 24 lacs de très petite taille. Les lacs du groupe A sont situés dans la région habitée du Québec (figure 4.2) et se répartissent plus ou moins également dans la région des Appalaches (4), de l'Estrie (4), de la Mauricie (5), du parc des Laurentides (7) et de la réserve de Portneuf (4). Ces lacs ont été échantillonnés à deux reprises, soit au printemps et à l'été 1980. Les lacs du groupe B sont situés dans la région de la baie d'Ungava (bassins 10-37, 10-40 et 10-48) et ont été échantillonnés une fois seulement à l'automne 1980 (figure 4.3).

#### i) Echantillonnage au printemps

Le prélèvement d'eau est effectué au centre du lac en faisant une intégration manuelle sur le premier mètre d'eau. Les mêmes types de bouteilles (que pour le projet RL), destinées au laboratoire du MENQ pour l'analyse chimique, sont remplies. Les bouteilles sont conservées dans une glacière opaque (sans glace) et ramenées au laboratoire

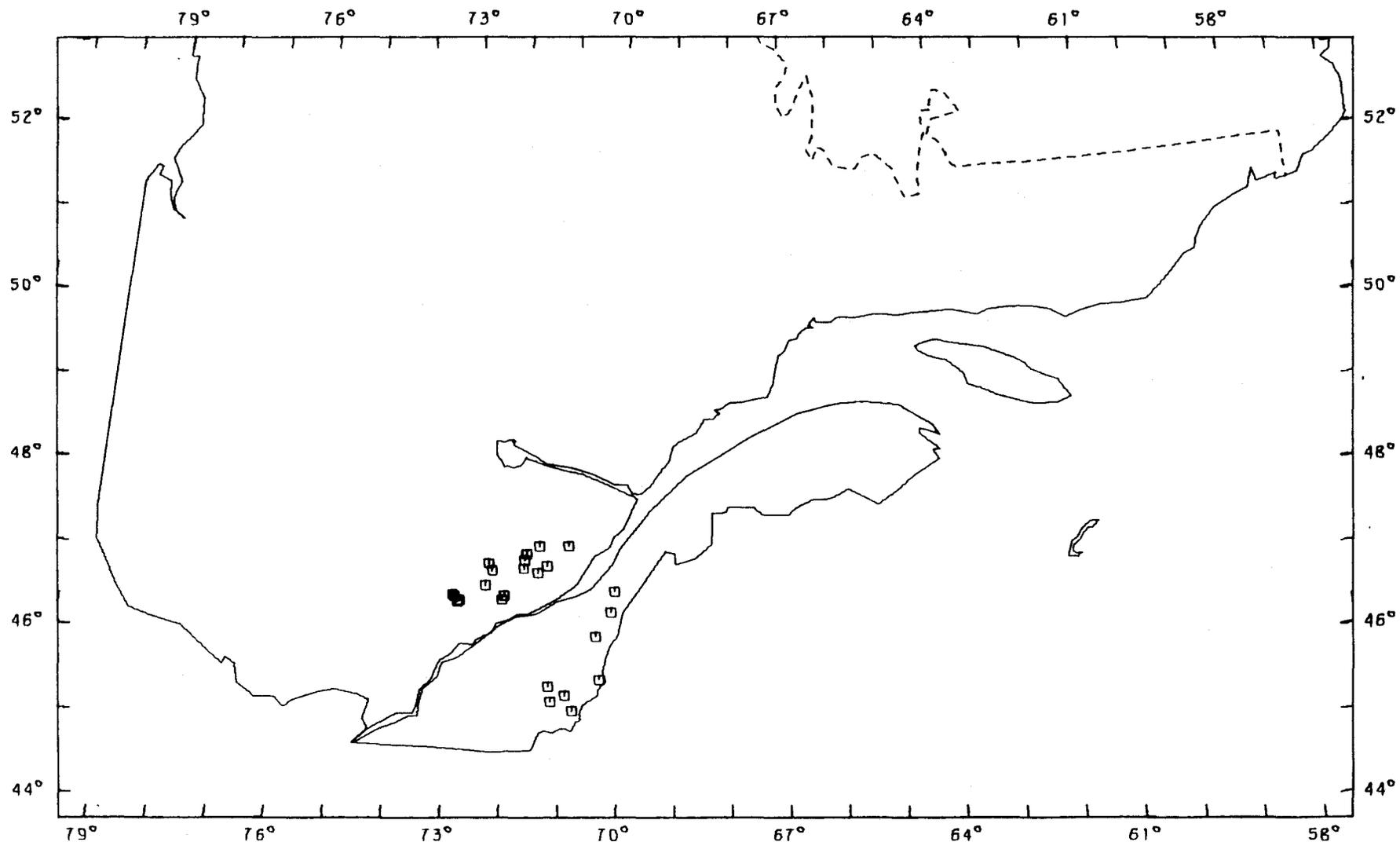
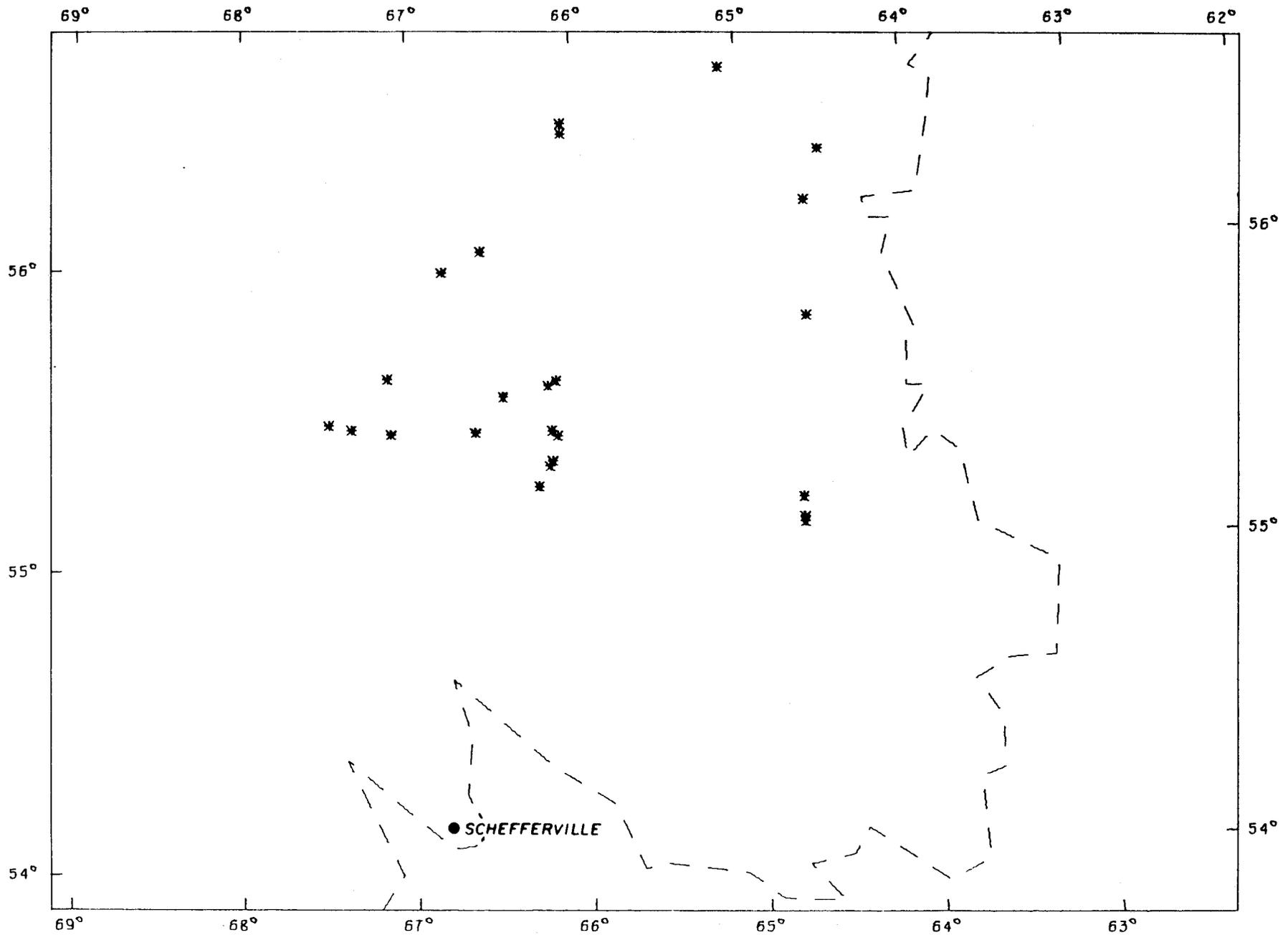


Figure 4.2. Répartition géographique des 24 lacs échantillonnés en 1980 par le Service canadien de la faune dans la région habitée du Québec.



l'après-midi même. L'alcalinité n'est pas déterminée in situ; elle est mesurée au laboratoire du MENQ en même temps que les autres paramètres. La période d'échantillonnage ne coïncide pas réellement avec l'isothermie, les échantillons étant prélevés entre le 26 mai et le 25 juin.

ii) Echantillonnage en été

L'échantillon d'eau est prélevé à l'endroit où se situe le point le plus profond du lac (déterminé à l'aide d'un échosondeur). Le prélèvement est fait de la même façon qu'au printemps. On mesure ensuite in situ la transparence, le pH et la conductivité de la même façon que pour RL lors de l'échantillonnage en été.

iii) Echantillonnage en automne

L'échantillon est prélevé au centre du lac à l'aide d'une bouteille lestée de 1 litre qu'on laisse remplir à la profondeur de 1 mètre. On remplit ensuite deux bouteilles (comme pour le projet RL) pour l'analyse au laboratoire. Ces bouteilles sont conservées à la noirceur et au froid et expédiées à Québec au laboratoire du MENQ.

Aucun profil de pH et de conductivité n'a été effectué au point de prélèvement. Le pH est mesuré sur le terrain avec un pH mètre portable. Dans un aliquot d'eau de 100 ml tiré de la bouteille lestée, on effectue au laboratoire mobile, en fin de journée, une mesure du pH (pH labo) et de l'alcalinité à partir d'un titrage colorimétrique (Bromo-crésol).

### Sauterelle

Le projet Sauterelle a été réalisé par le ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche (MLCP) et fonctionne depuis 1976. L'objectif de ce projet est de recueillir sur différents lacs du Québec des profils de température, d'oxygène dissous, de conductivité et de pH pour la gestion de la faune piscicole. Cependant, en 1980, le Service de la

qualité des eaux du MENQ a établi un programme d'échantillonnage conjoint avec le MLCP, visant à délimiter les zones réellement sensibles à l'acidification.

Le SQE a choisi un sous-ensemble de 135 lacs parmi les lacs visités lors du projet Sauterelle 1980. Ces lacs sont tous situés dans l'une ou l'autre des entités suivantes:

- parcs et réserves provinciaux,
- zones d'exploitation contrôlée (ZEC),
- zones d'aménagement et de conservation (ZAC),
- pourvoiries de chasse et pêche.

On a choisi des lacs de petite taille situés sur le bouclier canadien et de préférence dans la partie amont des bassins versants. La répartition des lacs choisis couvre une bonne partie des régions hydrographiques 04 à 08 (figure 4.4).

On détermine, en premier lieu, le point le plus profond du lac à l'aide d'un échosondeur (FURUNO) pour ensuite établir des profils de pH et de conductivité. Les mesures sont prises avec un hydrolab à des intervalles qui augmentent avec la profondeur. Ces intervalles sont égaux à 1 m, 2 m et 4 m pour des profondeurs inférieures à 6 m, 12 m et 20 m respectivement. Ensuite, ces intervalles sont égaux à 5 m jusqu'au fond du lac. La transparence est ensuite mesurée à l'aide du disque de Secchi. On prélève par la suite un échantillon d'eau intégré du point de compensation (1,5 fois la profondeur correspondant à la mesure de la transparence) jusqu'à la surface à l'aide d'une bouteille lestée de 1 litre. Les mêmes types de bouteilles que pour le projet RL sont remplies pour être expédiées au laboratoire du MENQ. Toutefois, contrairement à la procédure utilisée dans le projet RL, on ne procède pas à des mesures de pH et d'alcalinité sur les échantillons avant de les expédier au laboratoire. Aucune mesure d'alcalinité n'a été effectuée.

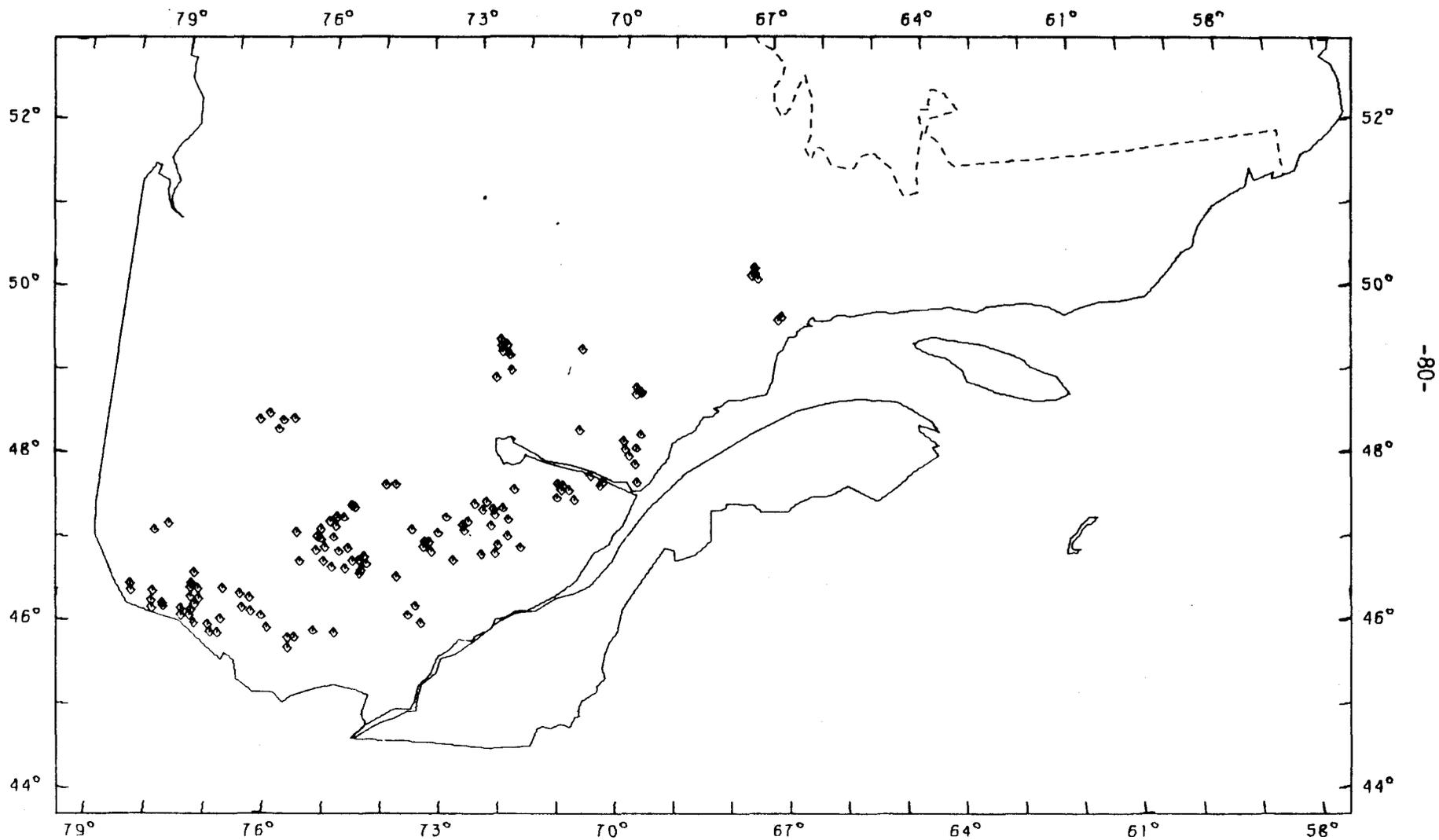


Figure 4.4. Répartition géographique des 135 lacs échantillonnés en 1980 par le ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche.

#### 4.1.2 Paramètres mesurés pertinents à cette étude

Parmi un ensemble de paramètres physico-chimiques mesurés au cours des trois différents projets, on a retenu un certain nombre de paramètres pertinents à cette étude qui consiste à évaluer la nature et l'étendue de l'acidification des lacs au Québec. On présente au tableau 4.1 la liste des paramètres disponibles pour chacune des campagnes d'échantillonnage. On constate que l'ensemble des ions majeurs (Ca, Mg, Na, K, SO<sub>4</sub>, Cl) ont été mesurés dans chacune des campagnes. Par contre, certains paramètres reconnus importants pour l'étude des phénomènes d'acidification des lacs comme l'alcalinité, le carbone inorganique, le pH et la conductivité au laboratoire, ainsi que l'aluminium et le manganèse n'ont pas été mesurés au cours de toutes les campagnes d'échantillonnage. Par exemple, l'alcalinité et le pH au laboratoire n'ont pas été mesurés dans le cas des 135 lacs du projet Sauterelle; l'aluminium a été mesuré systématiquement seulement en été pour les projets SCF et Sauterelle.

Parmi les paramètres disponibles, on a retenu deux paramètres mesurés sur le terrain au moyen de l'hydrolab, soit le pH et la conductivité. Lorsque les échantillons étaient prélevés en intégrant une colonne d'eau jusqu'au point de compensation (projets RL et Sauterelle), on disposait de mesures de pH et de conductivité obtenues à différentes profondeurs au moyen de l'hydrolab. On a calculé alors une valeur moyenne pour ces paramètres au moyen de la formule suivante:

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i h_i}{\sum_{i=1}^n h_i}$$

$h_i$  = la hauteur de la colonne d'eau représentative de la mesure prise à la profondeur  $i$  à l'aide de l'hydrolab.

$c_i$  = la mesure de la conductivité ou de la concentration en ions hydrogène à une profondeur  $i$ .

Tableau 4.1 : Paramètres physico-chimiques disponibles pour chacune des campagnes d'échantillonnage.

Projets	pH		cond.		Ca	Mg	Na	K	SO <sub>4</sub>	Cl	Alca- linité	C inorg	Al 1	Mn	Cou- leur	Tanins et lignine	C org	Trans- parence T	Mode de prélè- vement 2
	Terrain	Labo	Terrain	Labo															
RL - (prin- temps)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	1 m
RL - (été)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	(X)	X	X	X	X	X	0-1,5 T
SCF (A) - (printemps)		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	(X)	X	X	X	X	X	0-1 m
SCF (A) - (été)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	0-1 m
Sauterelle (été)	X		X		X	X	X	X	X	X		X	X		X		X	X	0-1,5 T
SCF (B) - (automne)	X	X			X	X	X	X	X	X	X								1 m

1 : Les parenthèses indiquent que ce paramètre a été mesuré de façon sporadique.

2 : 0-1,5 T Intégration du point correspondant à 1,5 fois la profondeur mesurée par la transparence T jusqu'à la surface.

$n$  = le nombre de mesures effectuées dans la zone comprise entre la surface et le point de compensation.

Par cette formule, on calcule ainsi une moyenne pondérée de pH ou de conductivité, représentative de l'échantillon prélevé pour l'analyse au laboratoire. Cette moyenne pondérée est plus fiable et plus représentative qu'une simple moyenne arithmétique. Toutefois, elle ne tient pas compte de la bathymétrie du lac. De façon générale, la moyenne pondérée, calculée au moyen de cette formule, se rapproche cependant assez de la moyenne arithmétique des mesures obtenues. On a considéré que pour l'été cette valeur de pH calculée était plus représentative des conditions générales d'acidité du lac que celle mesurée en surface avec l'hydrolab. On a utilisé par conséquent cette formule de calcul avec les lacs du groupe A du projet SCF pour obtenir la valeur du pH de terrain, même si l'échantillon a été prélevé en surface seulement (tableau 4.1).

D'autres paramètres tels que la couleur, les tanins et la lignine, et le carbone organique ont été retenus. Ces paramètres, bien que considérés comme secondaires, fournissent une information sur le contenu en matière organique et éventuellement sur une acidification naturelle qui serait causée en partie par la décomposition de la matière organique accumulée dans les lacs.

En plus des paramètres physico-chimiques, on a été amené à considérer dans cette étude un certain nombre de paramètres géomorphologiques et hydrographiques. Ces paramètres sont la latitude, la longitude, l'altitude, la superficie du lac et la profondeur maximum. Ces données, en plus de permettre de localiser les lacs échantillonnés, faciliteront l'interprétation des résultats de l'analyse effectuée ultérieurement.

D'autres paramètres hydrographiques reconnus importants tels que la superficie du bassin versant, le rapport (superficie du lac/superficie du bassin versant) et le temps de séjour des eaux n'étaient malheureusement pas disponibles pour cette étude. D'autres paramètres non disponibles actuellement tels que l'épaisseur des dépôts meubles et des sols, leur composition minéralogique et le type de végétation sur le bassin auraient pu également être des éléments d'interprétation des résultats.

#### 4.1.3 Détermination analytique des paramètres physico-chimiques

On présente, à titre d'information, un tableau synoptique (tableau 4.2) des méthodes analytiques utilisées par le laboratoire du MENQ qui a effectué les dosages des paramètres considérés dans les trois projets décrits précédemment. La reproductibilité et les limites de sensibilité sont également indiquées.

Il faut noter que l'alcalinité est déterminée par une titration avec un acide fort jusqu'à ce que le pH de l'échantillon atteigne une valeur fixe égale à 4,5. Pour des échantillons de faible valeur d'alcalinité, cette méthode surestime la vraie valeur puisque le point d'inflexion dans ces cas est plus près d'un pH égal à 5,0 que 4,5 (OME, 1979).

La reproductibilité et les limites de sensibilité indiquées dans le tableau 4.2 sont valables pour le laboratoire du MENQ. La fiabilité de la mesure du pH, faite sur le terrain ou dans un laboratoire mobile avec un pH-mètre portatif, ne peut être estimée présentement. Cependant, la mesure du pH faite in situ avec un hydrolab est aussi précise que celle faite au laboratoire à condition que les deux appareils soient adéquatement calibrés (Charette et al., 1981).

Tableau 4.2 : Tableau synoptique des méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire du MENQ.

paramètres	méthode	reproduc-tibilité	limite de sensibilité
conductivité (µS/cm)	électrométrie	22 ± 1	0,1 µS/cm
Alcalinité (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	titration à pH 4.5	33 ± 1	2
C inorg (mg/L C)	combustion et infra-rouge	26 ± 1	1
sulfates (mg/L SO <sub>4</sub> )	colorimétrie au bleu de méthyl-thymol	15 ± 2	0,2
chlorures (mg/L Cl)	colorimétrie au thiocyanate	1,7 ± 0,4	0,2
calcium (mg/L Ca)	absorption atomique	4,6 ± 0,2	0,1
magnesium (mg/L Mg)	absorption atomique	2,1 ± 0,1	0,1
sodium (mg/L Na)	absorption atomique	1,5 ± 0,1	0,1
potassium (mg/L K)	absorption atomique	1,0 ± 0,2	0,1
aluminium (µg/L Al)	émission de plasma	-	50
manganèse (µg/L Mn)	absorption atomique	18 ± 4	10
couleur (Pt)	comparaison visuelle	35 ± 5	5
tanins - lignine (mg/L tanins)	colorimétrie	0,9 ± 0,1	0,1
C <sub>tot</sub> (mg/L C)	combustion et infra-rouge	17 ± 1	1

## 4.2 Mise en forme des données

Les données physico-chimiques sur les lacs échantillonnés au cours des différents projets ont été regroupées dans un fichier avant d'en faire l'analyse. Dans la constitution de cette banque de données, on a conservé la distinction entre les différentes campagnes d'échantillonnage. C'est pourquoi, la banque de données est constituée d'une juxtaposition de 6 sous-banques comprenant respectivement les deux campagnes printanières des projets RL et SCF, les trois campagnes estivales des projets RL, SCF et Sauterelle et la campagne automnale du projet SCF (figure 4.5).

Différentes techniques ont été utilisées, selon le cas, pour vérifier la qualité des données. Dans une première étape, on a comparé des paramètres sur lesquels on disposait, à une date donnée, des mesures distinctes obtenues de façon différente (pH sur le terrain, pH au laboratoire; conductivité sur le terrain, conductivité au laboratoire; alcalinité mesurée, alcalinité calculée à partir des mesures du pH et du carbone inorganique). Dans une seconde étape, afin de vérifier la cohérence globale des données, on a comparé la somme des cations avec la somme des anions, ainsi que la conductivité mesurée avec la conductivité calculée à partir des contributions des ions principaux. Ce test de cohérence des données a déjà été utilisé avec profit dans une étude précédente par Bobée et al. (1977) portant sur l'analyse statistique de données de qualité de l'eau des rivières du Québec.

### 4.2.1 Comparaison de paramètres

Les paramètres comparés sont la conductivité mesurée sur le terrain avec celle mesurée au laboratoire, le pH mesuré sur le terrain avec celui mesuré au laboratoire, et, l'alcalinité mesurée avec l'alcalinité calculée à partir des mesures du carbone inorganique et du pH de terrain ou de laboratoire.

A : Lacs dans la région habitée du Québec  
B : Lacs dans le Nouveau-Québec

Printemps	Réseau lac	(lacs 1 à 75)
	Service canadien de la faune	(lacs 76 à 98)
Eté	Réseau lac	(lacs 1 à 27; 29 à 75)
	Service canadien de la faune	(lacs 76 à 99)
	Sauterelle	(lacs 100 à 234)
Automne	Service canadien de la faune	(lacs 235 à 258)

Figure 4.5 : Structure de la banque de données physico-chimiques.

## Conductivité

La comparaison des valeurs de conductivité mesurées au laboratoire avec celles mesurées sur le terrain a été faite à l'aide du test de Student sur les valeurs pairées (Bobée, 1979). Cette comparaison a été effectuée en considérant les données de chacune des campagnes pour lesquelles ces deux mesures sont disponibles (tableau 4.1), soit les campagnes du printemps et de l'été du projet RL, et, celle de l'été pour le projet SCF. L'application du test de Student montre que les valeurs de conductivité mesurées sur le terrain ne sont pas significativement différentes en moyenne de celles mesurées au laboratoire en ce qui concerne les données estivales du réseau (tableau 4.3). Par contre, pour les données du réseau obtenues au printemps, la conductivité mesurée sur le terrain est significativement plus faible (niveau 5%) en moyenne que celle obtenue au laboratoire. Pour les données estivales du Service canadien de la faune, les valeurs obtenues sur le terrain sont très significativement inférieures (niveau 1%) à celles obtenues au laboratoire.

La comparaison des deux types de mesures a ensuite été faite visuellement en portant en graphique les valeurs obtenues à chacune des campagnes. L'examen graphique montre que l'ensemble des points se situent sur une droite (coefficient de corrélation  $R = 0,96$  à  $0,98$ ). On observe cependant des différences importantes entre les deux types de mesures pour 4 lacs du réseau en été et 5 lacs du réseau au printemps. Une comparaison des données obtenues au printemps et en été pour ces 9 lacs a permis d'identifier rapidement l'origine de l'erreur. On a ainsi fait ressortir que des erreurs importantes de mesure ou de transcription avaient pu se produire à la fois dans les deux types de mesures. Des corrections ont été apportées dans la banque pour ces valeurs de conductivité. Cette procédure de comparaison permet donc une certaine validation de la banque.

Malgré ces quelques erreurs de mesure ou de transcription, les conclusions en ce qui concerne la comparaison des valeurs mesurées

Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs de conductivité mesurées sur le terrain et celles mesurées au laboratoire (test de Student).

		Nombre	Moyennes (Terrain/ laboratoire) ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Moyenne des dif- férences ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Ecart-type des différences ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	t	Signi- fication *
RL	Printemps	75	43,07/46,03	-2,96	11,81	-2,17	S
	Eté	73	47,15/48,15	-1,00	13,89	-,61	NS
SCF	Eté	24	22,95/25,62	-2,68	2,58	-5,07	TS

\* TS : très significativement différent de zéro au niveau de 1%.

S : significativement différent de zéro au niveau de 5%, et non différent à 1%.

NS : non significativement différent de zéro au niveau de 5%.

restent les mêmes. Lorsque les valeurs de conductivité mesurées sont faibles (10-40  $\mu\text{S/cm}$ ), la conductivité mesurée sur le terrain est significativement plus faible en moyenne (de l'ordre de 10%) que celle mesurée au laboratoire. Cette différence serait expliquée par une plus faible précision du conductivimètre de terrain pour les faibles valeurs de conductivité. Par contre, dans une gamme de conductivité plus élevée (25-100  $\mu\text{S/cm}$ ), la conductivité mesurée sur le terrain n'est pas significativement différente en moyenne de celle mesurée au laboratoire.

### pH

La comparaison des valeurs de pH mesurées au laboratoire et sur le terrain a été faite en utilisant la même procédure (test de Student sur les valeurs pairées) que celle employée pour faire les comparaisons de conductivité (tableau 4.4). Si l'on considère les données estivales du projet RL, les valeurs de pH mesurées au laboratoire ne sont pas significativement différentes en moyenne de celles mesurées sur le terrain. Cependant, pour ces mêmes lacs au printemps, la moyenne des valeurs mesurées sur le terrain est significativement plus élevée (niveau 1%) que celle mesurée au laboratoire. On a donc des indications que les conditions différentes rencontrées le printemps et l'été ont une influence sur la qualité de l'une ou l'autre mesure.

Si on considère les données obtenues dans les deux campagnes du projet SCF, la moyenne des différences entre les mesures de pH effectuées sur le terrain et celles effectuées au laboratoire est significativement différente de zéro (au niveau de 1%) dans les deux cas. Cependant, les mesures faites au laboratoire par rapport à celles faites sur le terrain sont plus élevées avec les lacs du groupe A, et plus faibles avec les lacs du groupe B. Des différences dans le protocole d'échantillonnage établi pour les deux campagnes sont sans doute responsables de ces différences. Par exemple, avec quelques lacs du groupe A, la valeur du pH de laboratoire serait plus élevée parce qu'elle est plus représentative des conditions de surface du lac que le pH de terrain (cf. section 4.1.2).

Tableau 4.4 : Comparaison des valeurs de pH mesurées sur le terrain et au laboratoire (test de Student).

		Nombre	Moyennes (terrain/ laboratoire) 1	Moyenne des dif- férences	Ecart-type des différences	t	Signi- fication 2
RL	Printemps	75	6,17/5,81	0,36	0,73	4,3	TS
	Eté	69	6,32/6,34	-0,03	0,54	-0,4	NS
SCF	Eté	24	5,22/6,05	-0,83	0,66	-6,2	TS
SCF	Automne	23	6,10/5,80	0,30	0,36	4,0	TS

1 : moyennes des mesures de pH (correspond à la moyenne géométrique de  $[H^+]$ )

2 TS : très significativement différent de zéro au niveau de 1%.

NS : non significativement différent de zéro au niveau de 5%.

L'étendue des écarts observés et la faible relation qui existe entre ces deux types de mesures du pH, peut être visualisée sur le graphique obtenu avec les données du réseau pour le printemps et l'été (figures 4.6 et 4.7). Les coefficients de corrélation obtenus avec ces deux ensembles de données (0,81 et 0,83) sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus en considérant les mesures de conductivité (0,98). Les écarts observés peuvent atteindre 2,8 unités de pH. Si on exprime ce paramètre en concentrations d'ions  $H^+$ , les écarts sont supérieurs à 100. Ces grands écarts observés montrent que, pour un même lac, à une même date d'échantillonnage, on ne peut prédire avec une grande confiance la valeur du pH sur le terrain (ou au laboratoire) à partir de la mesure du pH au laboratoire (ou sur le terrain).

La comparaison de ces deux types de mesures fait ressortir la nature instable du pH et la difficulté de préserver l'intégrité de l'échantillon pendant le délai qui survient entre la mesure sur le terrain et celle au laboratoire. Un ensemble de facteurs peut contribuer aux différences observées entre les mesures du pH sur le terrain et au laboratoire:

- les eaux de surface sont rarement en équilibre avec la pression partielle de  $CO_2$  de l'atmosphère (chapitre 3); ces eaux sont plus souvent sursaturées. Or, une augmentation de pression partielle de  $CO_2$  entraîne une diminution de pH. Ainsi, il faut s'attendre à ce que le pH mesuré sur le terrain à l'aide d'un hydro-lab soit plus faible que le pH mesuré au laboratoire sur un échantillon d'eau plus près de l'équilibre avec la pression partielle de  $CO_2$  de l'atmosphère;
- en période de photosynthèse, des eaux naturelles qui au départ étaient sursaturées en  $CO_2$  peuvent devenir insaturées dans la zone photique à cause d'une assimilation de carbone inorganique par le phytoplancton. C'est pourquoi, en période estivale, le pH mesuré en surface est plus élevé et moins représentatif de la masse d'eau totale du lac;

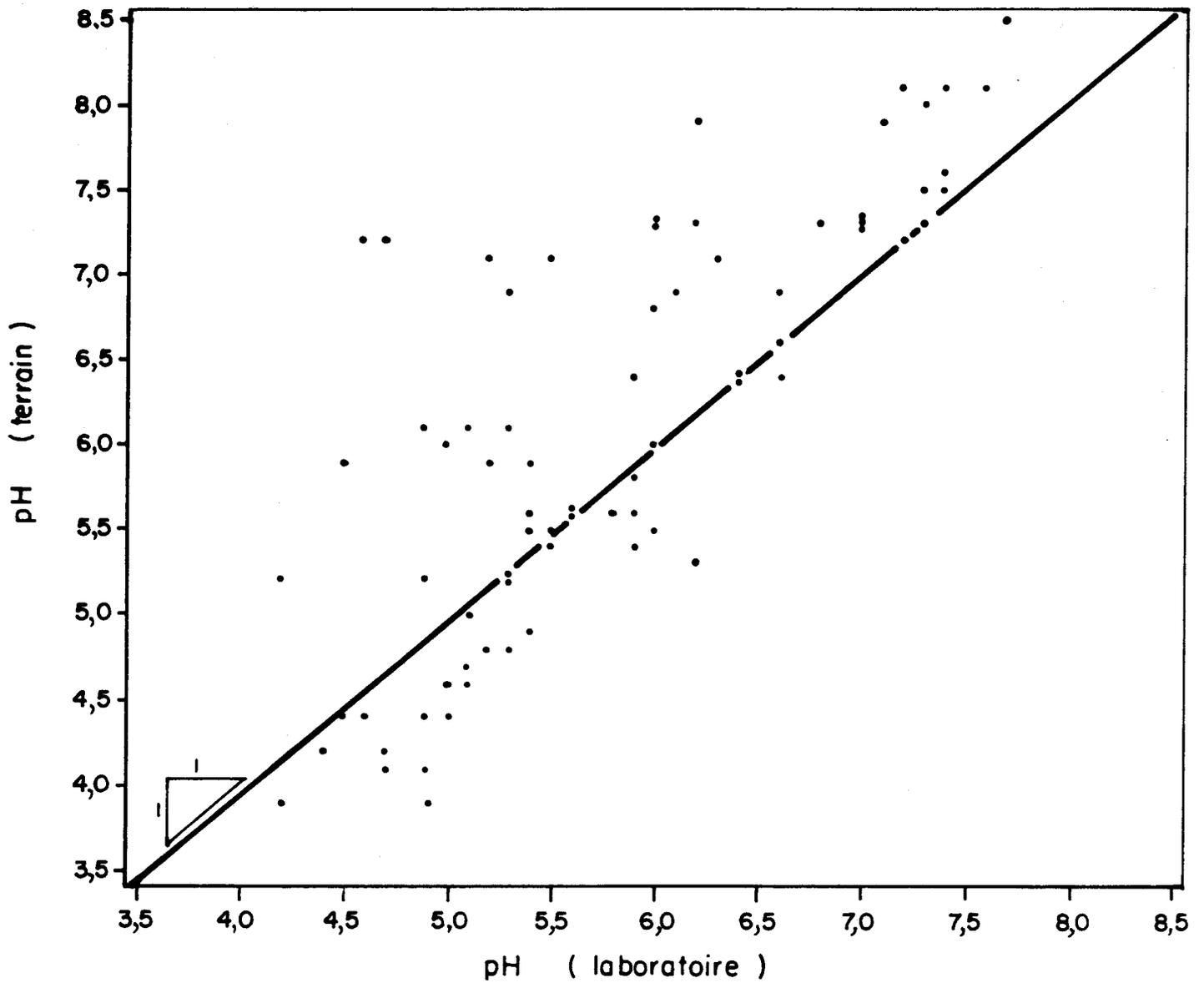


Figure 4.6 . Valeurs de pH mesurées sur le terrain en fonction des valeurs de pH mesurées au laboratoire : lacs du réseau au printemps .

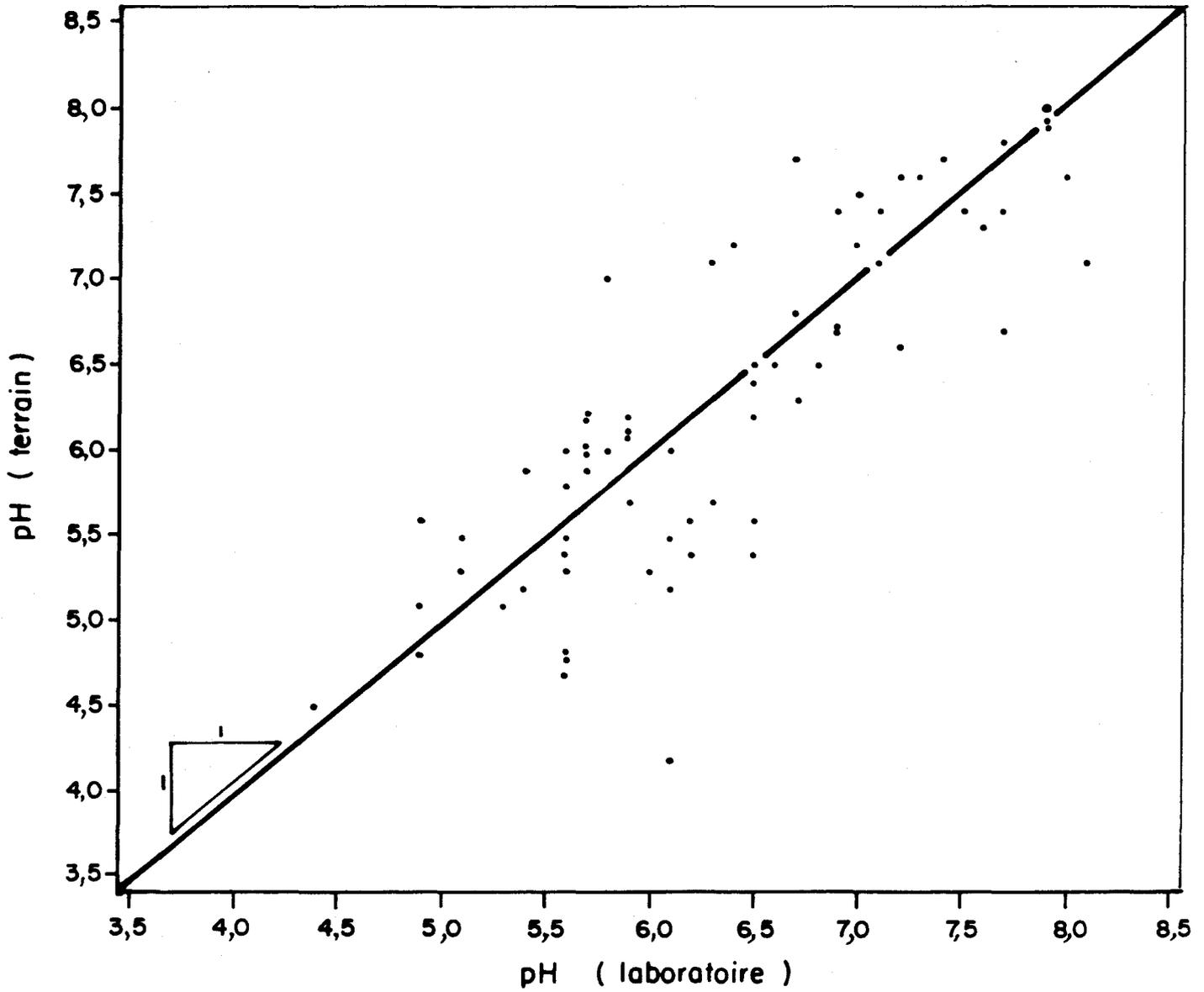


Figure 4.7. Valeurs de pH mesurées sur le terrain en fonction des valeurs de pH mesurées au laboratoire : lacs du réseau en été .

- la période de temps qui survient entre l'échantillonnage et l'analyse doit être la plus courte possible (inférieure à 24 heures; OME, 1979). Pendant ce délai, si les échantillons ne sont pas conservés au froid et à l'obscurité, une activité biologique peut se produire provoquant une augmentation du pH. Un délai trop long peut résulter en une valeur de pH de laboratoire plus élevée que la valeur de terrain;
- la mesure du pH au laboratoire mobile pour le projet RL a été prise plutôt à titre indicatif avant de procéder à la mesure de l'alcalinité. Ainsi, les précautions nécessaires pour obtenir une mesure précise n'étaient peut-être pas toujours respectées, ce qui peut entraîner des erreurs de mesure parfois importantes.

Il est possible de reconstituer le pH d'un échantillon d'eau en utilisant les valeurs connues des concentrations des paramètres suivants, Na, K, Ca, Mg,  $SO_4$ , Cl, C inorganique et en appliquant un modèle basé sur les équilibres chimiques (Tessier et al., 1980). Dans ce modèle, on résout par itération un système d'équations non linéaires.

Ce modèle basé sur les équations de la conservation de la matière et l'équation d'électroneutralité, a été utilisé ici à titre indicatif pour comparer les valeurs de pH mesurées et calculées sur des échantillons d'eau dont on a fait varier la composition chimique (tableau 4.5). Plus précisément, on a mesuré et calculé le pH de trois types d'eau dans lesquels on a fait varier la teneur en carbone inorganique. De façon générale, on a obtenu une bonne reconstitution même si les valeurs calculées sont légèrement plus faibles que celles mesurées. Pour le premier type d'eau dans lequel le sodium et les chlorures sont relativement importants, la différence moyenne est de 0,14 unité pour un pH entre 5,1 et 5,2. Avec le deuxième type d'eau qui a une teneur élevée en sulfates, la différence est plus faible (0,05) dans la gamme de pH autour de 3,1. Le troisième type d'eau a des teneurs plutôt faibles en ions majeurs, avec des quantités équivalentes de Na, Ca, Cl et  $SO_4$ . La

Tableau 4.5 : Comparaison des valeurs de pH mesurées au laboratoire avec celles calculées à partir du modèle chimique sur des échantillons d'eau de différentes compositions chimiques (Modèle Tessier et al., 1980).

Na	Ca	K	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>	C <sub>T</sub>	pH	
							mesuré	calculé
0,197	0,073	0,015	0,025	0,264	0,062	0,683	5,16	5,00
						0,667	5,16	5,01
						0,650	5,16	5,02
						0,600	5,18	5,05
						0,500	5,22	5,11
0,197	0,073	0,015	0,025	0,264	0,560	0,642	3,05	3,03
						0,625	3,05	3,03
						0,350	3,10	3,03
						0,308	3,10	3,03
						0,542	3,08	3,03
0,026	0,030	0,0077	0,0123	0,0323	0,0302	1,18	4,92	4,88
						0,92	5,05	4,96
						0,85	5,16	4,99
						0,56	5,19	5,14
						0,54	5,21	5,15
						0,44	5,30	5,23

Note : Les concentrations des paramètres sont exprimées en m mole/l.

Tableau 4.6 : Comparaison par le test de Student entre les valeurs d'alcalinité mesurées et reconstituées à partir du carbone inorganique et des valeurs de pH (terrain ou laboratoire).

Type de comparaisons *	Données	Nombre	Moyennes (meq/l)	Moyenne des différences (meq/l)	Ecart-type des différences (meq/l)	t	Signification **
mesurée - calculée <sup>1</sup>	RL - printemps	68	0,269/0,253	0,016	0,120	1,09	NS
	été	72	0,319/0,324	-0,005	0,060	-0,74	NS
	SCF - printemps	23	0,118/0,057	0,061	0,036	8,19	TS
	été	24	0,109/0,078	0,031	0,021	7,21	TS
mesurée - calculée <sup>2</sup>	RL - printemps	68	0,269/0,278	-0,009	0,137	-0,53	NS
	été	68	0,327/0,332	-0,005	0,071	-0,56	NS
	SCF - été	24	0,109/0,040	0,069	0,036	9,34	TS
calculée <sup>1</sup> - calculée <sup>2</sup>	RL - printemps	73	0,236/0,259	-0,023	0,042	-4,73	TS
	été	69	0,329/0,327	0,002	0,053	,30	NS
	SCF - été	24	0,078/0,040	0,038	0,041	4,53	TS

\* 1 : calculée à partir du pH de laboratoire

2 : calculée à partir du pH de terrain

\*\* TS : très significativement différent de zéro au niveau de 1%.

NS : non significativement différent de zéro au niveau de 5%.

$$K_1 = 10^{-6,3} ; \quad K_2 = 10^{-10,3} ; \quad K_e = 10^{-14} ;$$

Ces comparaisons sont également effectuées au moyen du test de Student sur les valeurs pairées. Cette étude présente un intérêt particulier du fait que l'alcalinité n'a pas été mesurée au cours du projet Sauterelle (tableau 4.1). Pour obtenir l'information fournie par ce paramètre important, on doit reconstituer l'alcalinité à partir des mesures de pH de terrain et de carbone inorganique total. Avant de procéder systématiquement à cette reconstitution, il est donc nécessaire de vérifier si les valeurs d'alcalinité ainsi calculées fournissent une information comparable à celle obtenue de l'alcalinité mesurée. En même temps, on vérifie si les écarts dans les mesures de pH de terrain et de laboratoire lorsque les 2 mesures sont disponibles entraînent des grandes différences dans les valeurs d'alcalinité reconstituées.

Les résultats de l'application du test de Student (tableau 4.6) font ressortir les points suivants:

- Les valeurs d'alcalinité reconstituées soit à partir du pH de terrain ou du pH de laboratoire ne sont pas significativement différentes en moyenne des valeurs mesurées lorsque les valeurs rencontrées sont d'un ordre de grandeur de 0,3 meq/l (données du réseau);
- Les valeurs d'alcalinité mesurées sont significativement plus élevées en moyenne (de 30 à 70  $\mu\text{eq/l}$ ) que les valeurs calculées lorsque les valeurs mesurées se situent autour de 0,1 meq/l (données du projet SCF);
- Les écarts de pH observés entre les mesures de terrain et celles de laboratoire peuvent entraîner des différences significatives entre les valeurs d'alcalinité calculées, même si les valeurs rencontrées ont un ordre de grandeur élevé (autour de 0,3 meq/l). On sait que des valeurs de pH plus faibles entraî-

différence moyenne obtenue entre les valeurs mesurées et calculées est égale à 0,08 unité pour un pH variant entre 4,9 et 5,3. Il est remarquable de constater que les valeurs de pH ainsi reconstituées se situent presque toutes à l'intérieur de l'erreur de mesure qu'on peut rencontrer. Ce modèle peut donc se révéler un outil puissant pour vérifier la précision des mesures de pH ou pour reconstituer des valeurs de pH manquantes sur des échantillons d'eau dont on connaît la composition chimique en ions majeurs. Cependant, une application de ce modèle sur l'ensemble des données dont on dispose aurait dépassé le cadre de cette étude; son utilisation systématique pour valider les données acquises devrait être considérée dans le futur.

### Alcalinité

Dans cette section, on effectue une comparaison des valeurs d'alcalinité mesurées avec les valeurs calculées à partir du carbone inorganique ( $C_I$ ) et du pH de terrain ou de laboratoire. Si on suppose que seules les espèces carbonatées contribuent à l'alcalinité totale (voir chapitre 3, section 3.1.2), celle-ci peut s'exprimer de la manière suivante:

$$[Alc] = C_I (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] - [H^+]$$

où:

$$[OH^-] = [H^+] / K_e$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

avec les valeurs suivantes pour les constantes d'équilibre:

ment des valeurs calculées d'alcalinité plus faibles. Ainsi, avec les lacs du réseau, on a obtenu, au printemps, des valeurs moyennes de pH de 6,17 et 5,81 pour le terrain et le laboratoire respectivement (Tableau 4.4) et des valeurs moyennes correspondantes d'alcalinité de 0,259 et 0,236 meq/l (Tableau 4.6). La différence dans les moyennes (0,023) est hautement significative.

Il en résulte que pour les lacs du projet Sauterelle, l'alcalinité reconstituée à partir du carbone inorganique et du pH de terrain fournit une information comparable à celle fournie par l'alcalinité mesurée en autant que les valeurs d'alcalinité se situent à un ordre de grandeur élevé (plus grand que 0,2 meq/l). Cependant, lorsque l'alcalinité est faible (autour de 0,1 meq/l), la valeur calculée fournirait une information plus valable que la valeur mesurée. En effet, on a souligné précédemment (section 4.1.3) que la méthode de mesure de titration à un point fixe peut conduire à une surestimation importante de l'alcalinité. Par contre, la reconstitution de l'alcalinité est valable, en autant que le pH de terrain est représentatif des conditions générales du lac, que seules les espèces carbonatées contribuent à l'alcalinité totale et que les mesures de  $C_I$  ne sont pas trop biaisées par l'effet des variations de  $p_{CO_2}$ .

#### 4.2.2 Validation des données

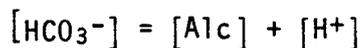
La validation des données en ce qui concerne les ions majeurs est faite en calculant le bilan ionique et la conductivité théorique pour chacun des lacs échantillonnés. Les facteurs de conversion utilisés pour effectuer ces calculs sont fournis au tableau 4.7. Les bicarbonates sont calculés à partir de l'alcalinité mesurée lorsque ce paramètre est disponible. On a vu (chapitre 3) que pour des eaux naturelles plutôt acides, une estimation de la concentration des bicarbonates peut être donnée par la relation (3.20):

Tableau 4.7 : Facteurs de conversion utilisés pour le calcul du bilan ionique ( $F_1$ ) et de la conductivité théorique ( $F_2$ ).

	$F_1$ $\left(\frac{\text{meq/l}}{\text{mg/l}}\right)$	$F_2^*$ $\frac{\mu\text{S/cm}}{\text{mg/l}}$
H <sup>+</sup>	0,992	347,0
Ca <sup>++</sup>	0,050	2,98
Mg <sup>++</sup>	0,082	4,35
Na <sup>+</sup>	0,043	2,21
K <sup>+</sup>	0,026	1,88
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,016	0,73
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	0,021	1,67
Cl <sup>-</sup>	0,028	2,15

\* Conductance équivalente à dilution infinie à 25°C.

Référence: Harned et Owen, (1958).



Pour les lacs du projet Sauterelle, pour lesquels on n'a pas mesuré l'alcalinité, on calcule les bicarbonates à partir du carbone inorganique  $C_I$  et du pH de terrain:

$$[\text{HCO}_3^-] = \alpha_1 C_I$$

où  $\alpha_1$  a été défini précédemment (section 4.2.1).

Les écarts dans les bilans ioniques sont exprimés de la façon suivante:

$$\text{écart ionique (\%)} = \frac{2(\sum \text{cations} - \sum \text{anions}) \times 100}{\sum \text{cations} + \sum \text{anions}}$$

Les écarts entre la conductivité calculée et la conductivité mesurée sont exprimés d'une façon analogue:

$$\text{écart conductivité (\%)} = \frac{2(\text{cond. calc.} - \text{cond. mes.}) \times 100}{\text{cond. calc.} + \text{cond. mes.}}$$

Au cours de cette étape de validation des données, on a considéré en premier lieu les données des projets RL et SCF (groupe A) pour lesquels on dispose de données au printemps et en été. Un premier calcul des écarts de bilan ionique et de conductivité a été fait pour chacun des lacs. On a ensuite noté les lacs pour lesquels des écarts dans les bilans ioniques se situaient à des valeurs plus grandes que 80%. En comparant les données du printemps avec les données d'été, on peut rapidement identifier la valeur erronée responsable de ces grands écarts en considérant que la concentration d'un ion majeur (à l'exception de  $[\text{H}^+]$ ) ne peut varier d'un facteur plus grand que 10 d'une saison à une autre. On a donc rectifié ainsi un certain nombre de valeurs erronées. Par contre, lorsque les écarts se situaient dans des limites inférieures à 80%, aucune correction n'était apportée à la banque à

cause de la quasi-impossibilité d'identifier de manière sûre le ou les paramètres responsables de ces écarts.

Pour les lacs du projet Sauterelle et les lacs du projet SCF (groupe B), on a fait également des calculs d'écarts de bilan ionique et de conductivité lorsque les données le permettaient. On a localisé quelques lacs qui avaient des écarts de bilan ionique et de conductivité plus grands que 80%. Cependant, l'identification du ou des paramètres responsables de ces écarts était rendue difficile à cause de l'absence de mesures de ces paramètres à une autre saison. On n'a corrigé dans la banque que quelques erreurs grossières facilement repérables.

Cette étape de validation a fourni des renseignements sur la qualité et la fiabilité des mesures des ions majeurs pour chacun des projets. Pour illustrer l'étendue et la variabilité des écarts rencontrés, on montre sur la figure 4.8 une représentation graphique des écarts observés dans les bilans ioniques pour des lacs des projets RL, SCF et Sauterelle. Quelques caractéristiques statistiques (moyenne, écart-type, minimum, maximum) sur les écarts de bilan ionique et de conductivité ont été calculées pour chacune des campagnes (tableau 4.8), ce qui permet de résumer les résultats du calcul de ces écarts:

- On a un bilan ionique positif plutôt élevé (moyenne de 30%) pour les lacs du projet Sauterelle, un bilan positif un peu moins élevé (moyennes de 5 et 12%) pour les lacs du réseau et un bilan négatif (moyennes de -12, -14 et -15%) pour les lacs du projet SCF;
- La conductivité calculée est en moyenne plus élevée (entre 4 et 16%) que la conductivité mesurée et ce, pour chacun des projets;
- Les fluctuations des écarts de bilan ionique et de conductivité d'un lac à un autre sont importantes; les écarts-types se situent autour de 20%.

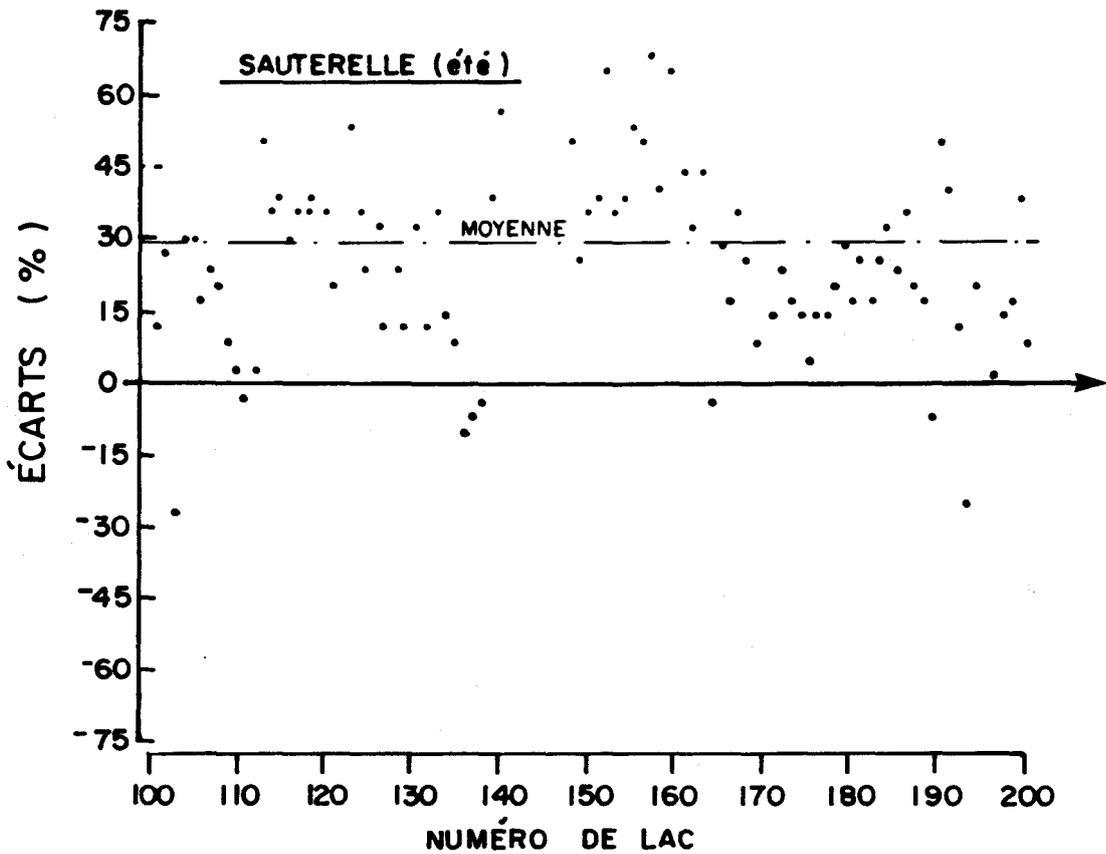
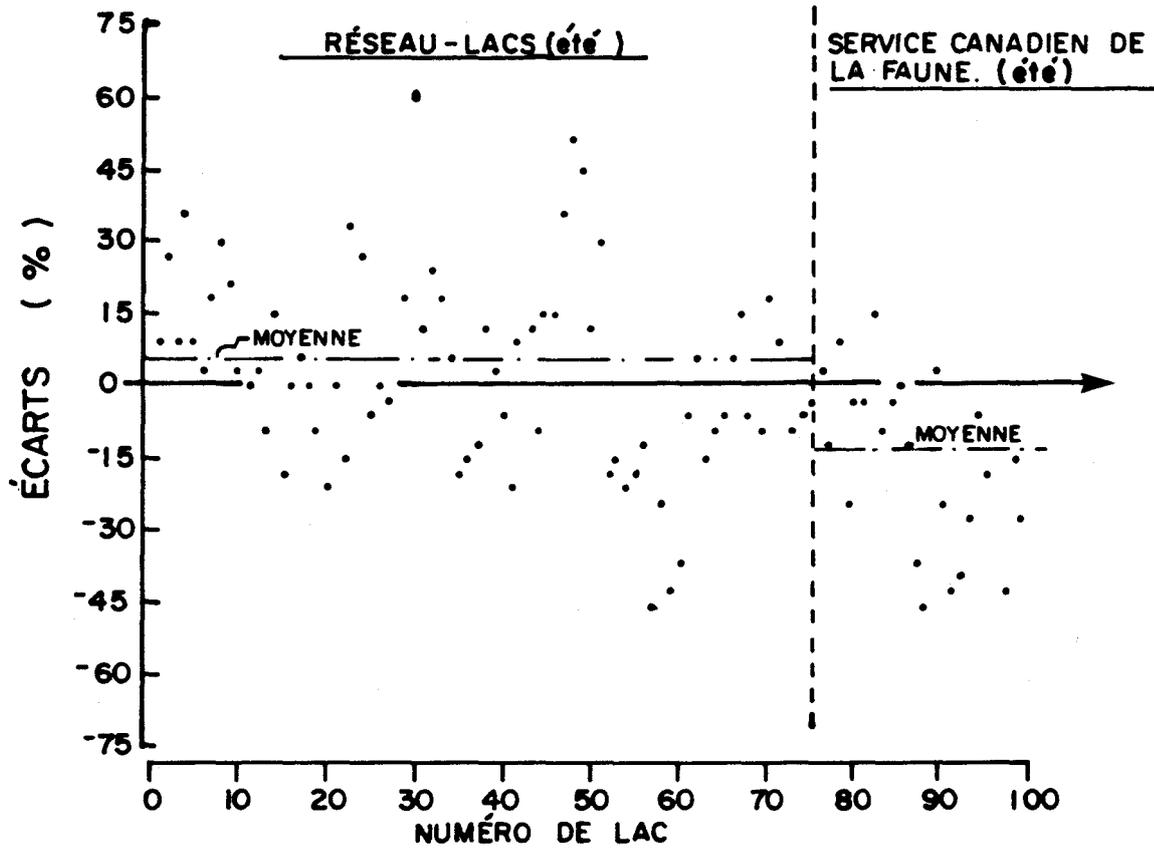


Figure 4.8. Variation dans les écarts de bilan ionique pour les lacs échantillonnés au cours de trois campagnes de mesures.

Tableau 4.8 : Ecart (en %) dans les bilans ioniques et dans les conductivités pour chacune des campagnes.

	Données	Moyennes	Ecart-type	Minimum	Maximum
Bilan ionique	RL - printemps	12,5	18,9	-27,5	80,6
	été	5,4	21,6	-42,7	75,8
	SCF (A) - printemps	-12,4	25,2	-73,9	29,2
	été	-14,0	16,9	-44,3	16,5
	Sauterelle (1)	29,5	20,2	-26,9	83,6
	SCF (B) - automne (2)	-14,9	18,8	-59,6	9,0
Conductivité	RL - printemps	15,1	20,3	-35,4	69,3
	été	8,8	15,9	-23,4	68,3
	SCF (A) - printemps	15,9	17,4	-9,8	81,7
	été	3,7	6,3	-8,1	21,8
	Sauterelle (1)	14,6 (12,0)	37,9 (28,1)	-28,2	263,0 (141,0)
	SCF (B) - automne (2)	-	-	-	-

(1) Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues en éliminant la valeur maximum égale à 263%.

(2) La conductivité n'a pas été mesurée dans ce projet.

Les écarts de bilan ionique et de conductivité sont exprimés en termes d'erreurs relatives; ils sont par conséquent sensibles à de grandes fluctuations lorsque les valeurs des paramètres sont faibles et surtout lorsqu'ils se situent près des limites de détection. La diminution des écarts avec l'augmentation des valeurs de conductivité est apparente pour les données du réseau lac où on dispose d'une grande étendue de valeurs de conductivité (figure 4.9). Une grande partie des fluctuations dans les bilans ioniques peut donc être expliquée par la faible précision analytique de certains paramètres lorsque les valeurs de ces paramètres se situent près de la limite de détection. Lorsque les écarts de bilan ionique sont exprimés autrement, par exemple en portant en graphique la somme des cations en fonction de la somme des anions (figure 4.10), les écarts rencontrés se situent dans des limites acceptables.

Il est évident que le bilan ionique positif pour les lacs du projet Sauterelle et négatif pour les lacs du projet SCF ne peut être expliqué uniquement par la faible précision analytique des paramètres mesurés au laboratoire; en effet, dans les trois projets, les échantillons d'eau ont tous été analysés au même laboratoire du MENQ et pour une même gamme de valeurs des paramètres mesurés, les écarts de bilan ionique varient d'un projet à un autre (figure 4.10). Pour les lacs du projet SCF, le bilan ionique légèrement négatif pourrait être expliqué par une surestimation systématique des bicarbonates. En effet, on a vu (section 4.1.3) que la titration à un pH égal à 4,5 surestime la vraie valeur d'alcalinité pour des eaux peu tamponnées. Le bilan ionique positif, obtenu avec les lacs du projet Sauterelle peut être attribué à une sous-estimation du pH (utilisation du pH de terrain) et à une sous-estimation de l'alcalinité calculée à partir de cette mesure de pH. Cette hypothèse est confirmée en portant en graphique l'écart de bilan ionique en fonction du pH. On observe, en effet, avec les lacs du projet Sauterelle uniquement, une augmentation des écarts avec une diminution du pH (figure 4.11). Cette observation n'est pas étonnante si on considère que la mesure du pH sur le terrain au moyen d'un hydro-lab est plus faible à cause de la sursaturation en CO<sub>2</sub> que l'on re-

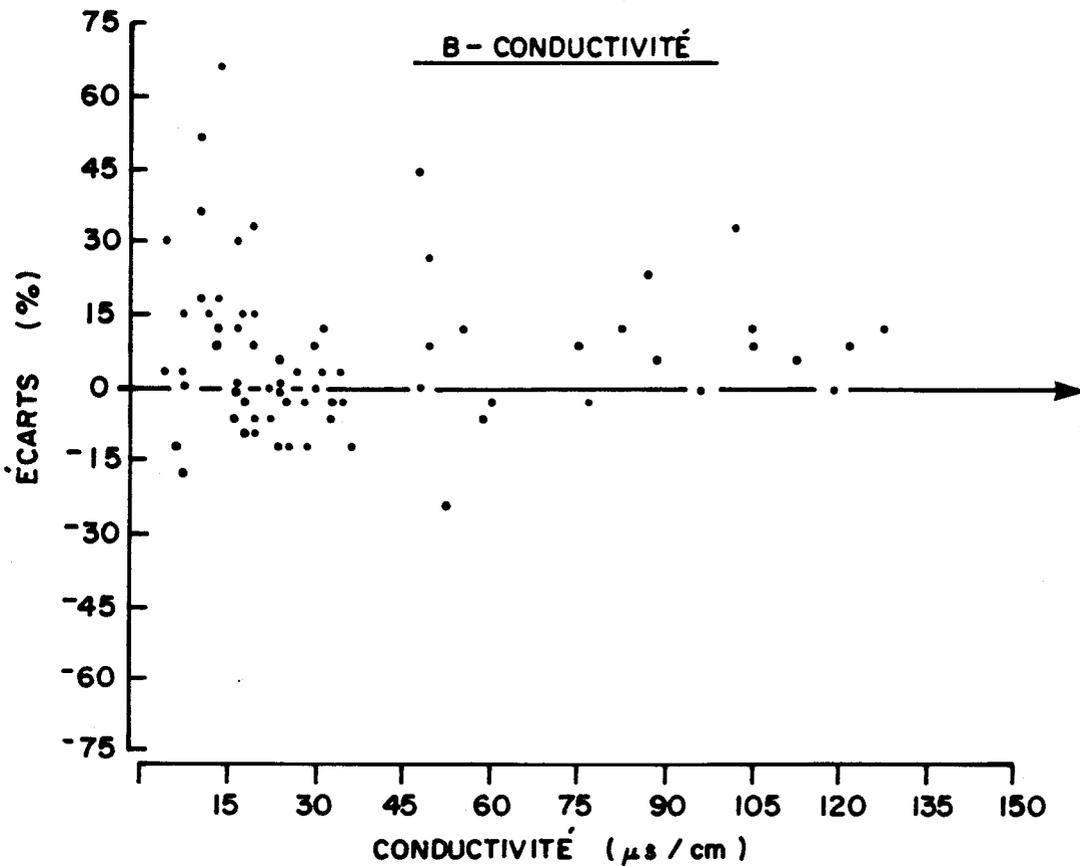
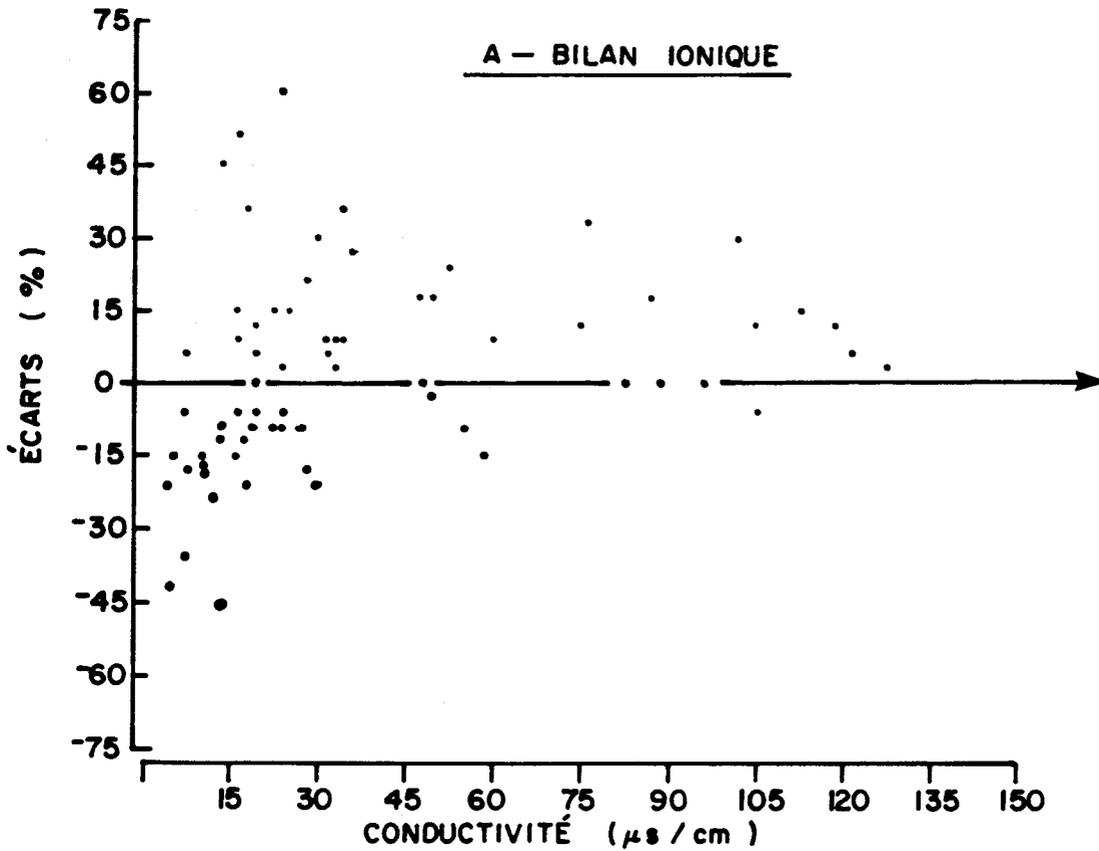


Figure 4.9. Variation des écarts de bilan ionique et de conductivité pour les lacs du réseau (été) en fonction de la conductivité.

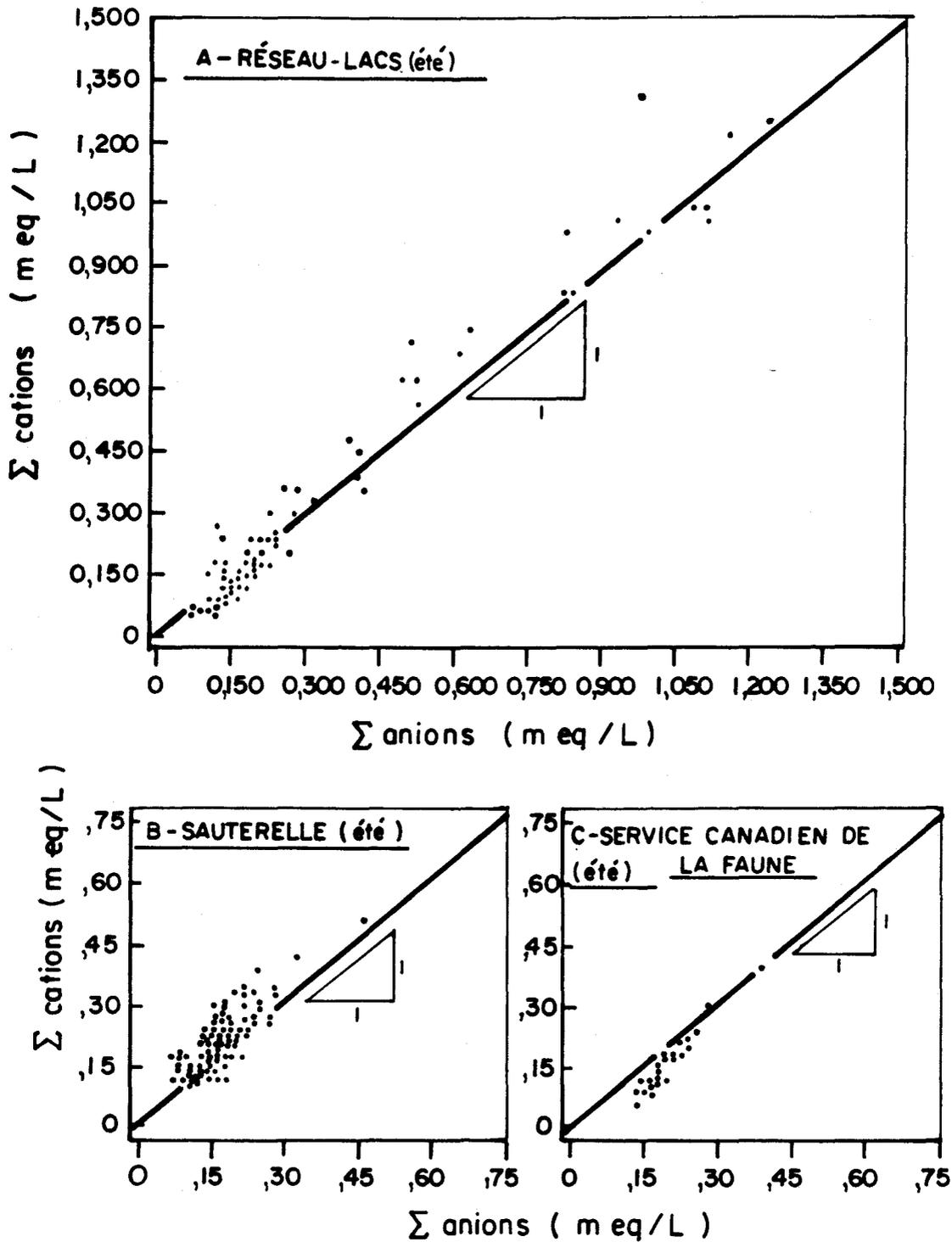


Figure 4.10. Variation de la somme des cations en fonction de la somme des anions pour des lacs échantillonnés au cours de trois campagnes de mesures

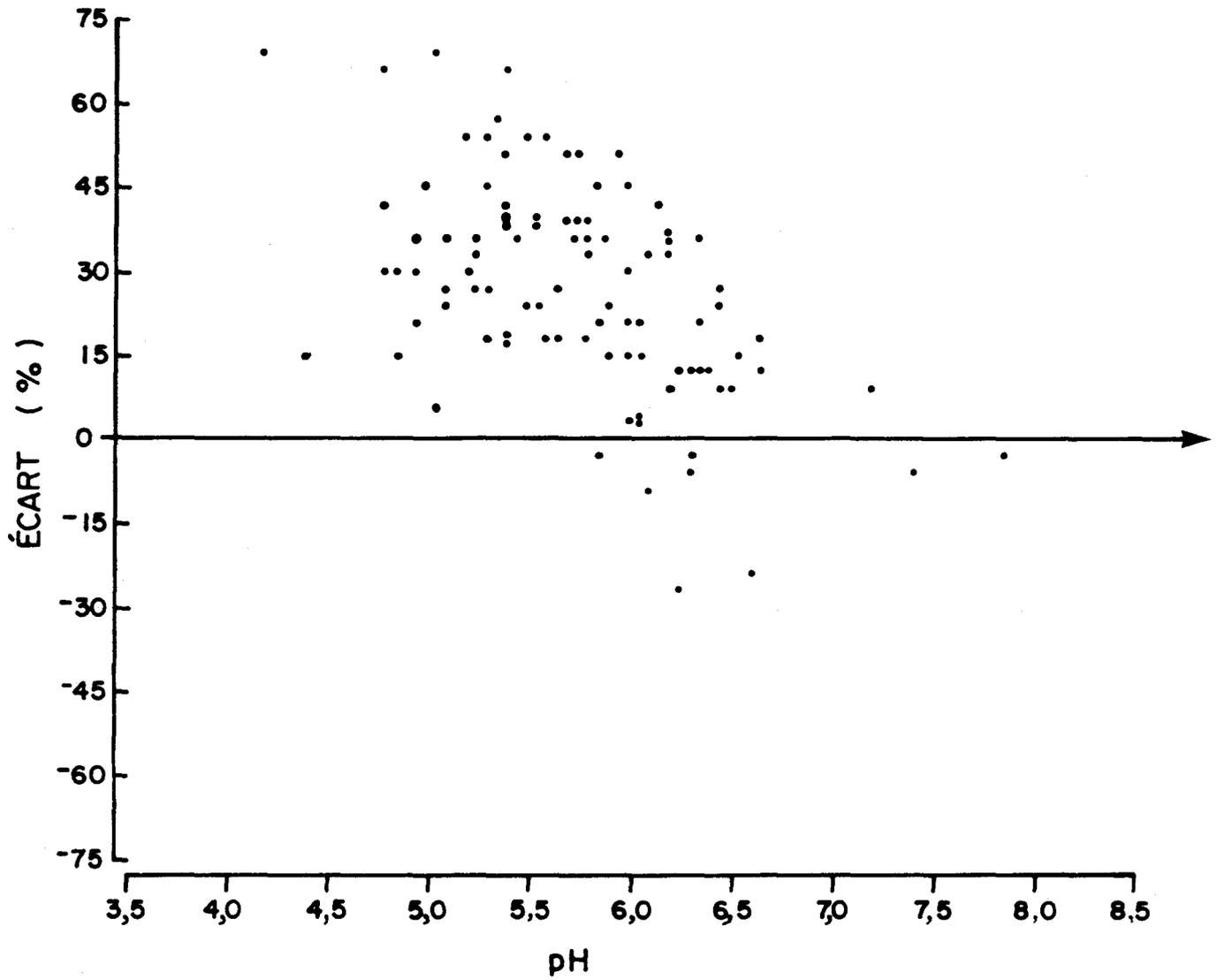


Figure 4. II . Variation des écarts de bilan ionique en fonction du pH pour les lacs du projet Sauterelle .

trouve habituellement dans les eaux lacustres. L'alcalinité calculée à partir du carbone inorganique et du pH de terrain est ainsi sous-estimée, résultant en un déficit d'anions.

Cette étape de validation des données a donc permis de porter un jugement global sur la qualité et la fiabilité des données. On a noté une grande variabilité dans les écarts de bilan ionique montrant la faible précision analytique de la majorité des paramètres spécialement lorsque les valeurs mesurées sont faibles. Malgré les écarts de bilan ionique rencontrés, on peut considérer que la mesure de certains paramètres comme la conductivité, le calcium, le magnésium et les sulfates est fiable. Il en est tout autrement, cependant, des mesures de pH et d'alcalinité qui peuvent comporter une grande erreur. L'analyse statistique des données et l'interprétation qui suivra devront tenir compte de la fiabilité de ces paramètres.

#### 4.2.3 Corrections pour les sels marins

Dans les régions côtières, le transport des aérosols marins contribue, de manière significative, à la concentration de certains éléments que l'on retrouve dans les eaux de surface. Une vérification de l'importance des apports d'origine marine pour les lacs du Québec a été faite à partir de l'ensemble des données disponibles sur les lacs échantillonnés en 1980.

On peut évaluer la contribution marine en faisant les deux hypothèses suivantes:

- les chlorures que l'on retrouve dans les lacs proviennent exclusivement du transport d'origine marine;
- les apports marins pour les autres ions majeurs sont proportionnels aux rapports des concentrations dans l'eau de mer.

La première hypothèse est valable en autant que les apports d'origine géologique sont négligeables et que les activités anthropiques (par exemple utilisation de sels de déglacage sur les routes) ne produisent pas des contributions importantes en chlorures. La seconde hypothèse ne peut être vérifiée facilement; elle est cependant généralement acceptée comme première approximation.

On calcule donc la concentration dans un lac de l'élément X résultant de la contribution marine par:

$$[X]_{\text{marin}} = R [Cl]$$

dans laquelle:

$[Cl]$  est la concentration de chlorures dans le lac;

$$[R] = [X]/[Cl]_{\text{marin}}.$$

Les valeurs de R dans l'eau de mer pour les principaux ions majeurs considérés sont données au tableau 4.9.

La concentration de l'élément X résultant des apports non marins ( $[X]_{\text{excès}}$ ) est obtenue par différence:

$$[X]_{\text{excès}} = [X] - [X]_{\text{marin}}$$

L'importance des apports marins aux concentrations de calcium, de magnésium et de sulfates a été examinée pour des lacs de différentes régions du Québec (tableau 4.10). Pour 213 lacs répartis sur l'ensemble du territoire du Québec, la contribution moyenne des apports marins apparaît négligeable; les moyennes des valeurs  $[X]_{\text{excès}}/[X]$  sont égales à 99,4, 93,7 et 97,8% pour le calcium, le magnésium et les sulfates respectivement (tableau 4.10). Si, de manière détaillée, on examine les contributions région par région (figure 4.12), on peut montrer que la contribution marine est un peu plus importante dans la région hydro-

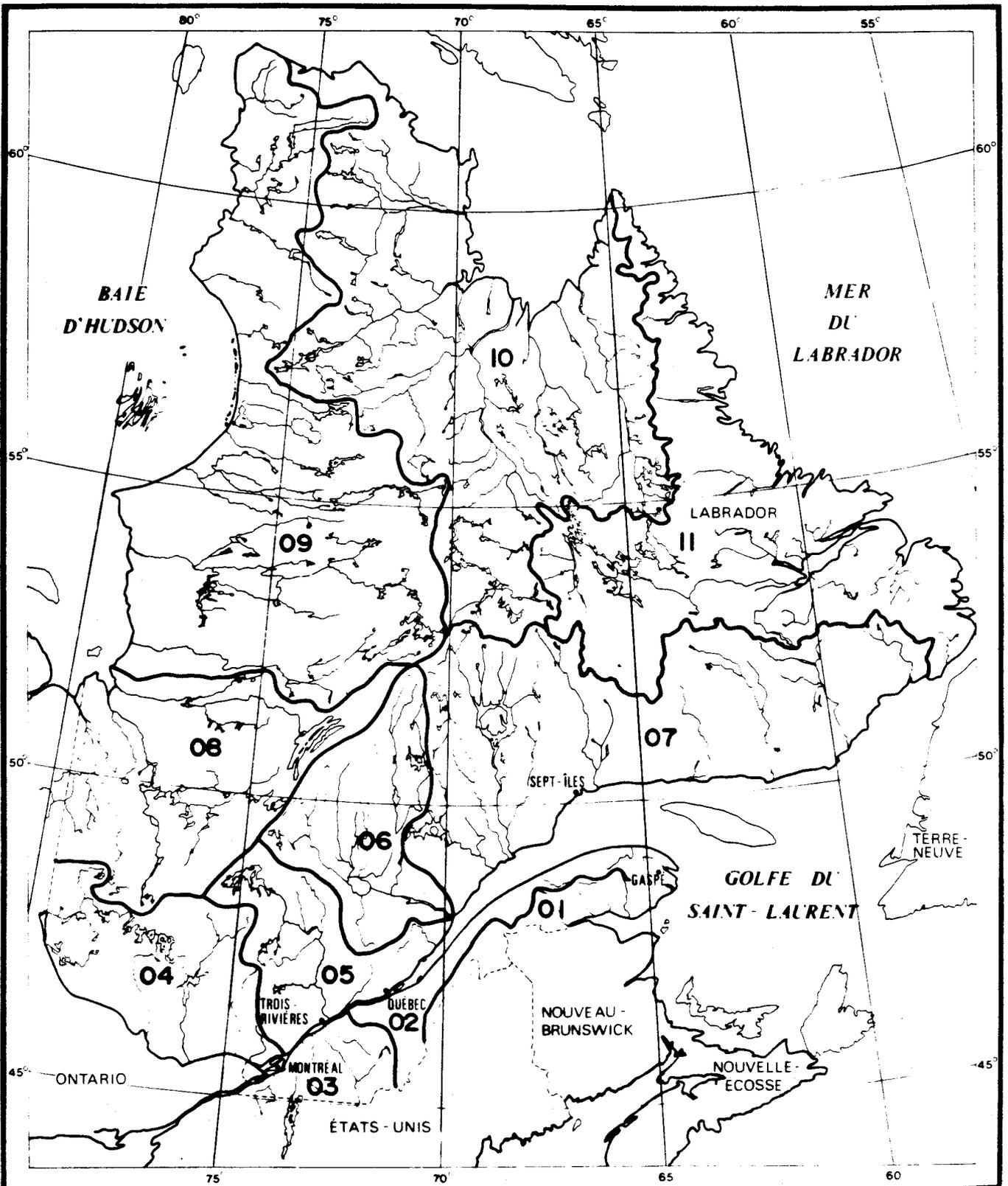
Tableau 4.9 : Rapports dans l'eau de mer des concentrations en ions majeurs sur les concentrations en chlorures.

ions	concentrations exprimées en	
	mg/l	meq/l
SO <sub>4</sub>	0,140	0,1032
Ca	0,0213	0,0378
Mg	0,0669	0,1948
Na	0,557	0,859
K	0,0206	0,0187

Tiré de Riley et Skirrow (1975).

Tableau 4.10 : Contribution relative (en %) des apports non marins aux concentrations de sulfates, de calcium et de magnésium dans les lacs de différentes régions du Québec

Régions hydrographiques	Nombre de lacs	Contribution relative		
		Ca	Mg	SO <sub>4</sub>
01	11	99,8	93,9	95,7
02	8	99,6	93,4	97,4
03	11	98,9	90,0	91,9
04	70	99,7	96,4	99,2
05	48	99,6	95,3	99,0
06	11	99,6	93,9	98,0
07	16	97,3	78,0	96,2
08	14	99,6	95,8	98,6
10	24	99,2	94,2	95,9
ensemble	213	99,4	93,7	97,8



**Figure 4.12. RÉGIONS HYDROGRAPHIQUES**

- RÉGION 00 - FLEUVE SAINT LAURENT
- RÉGION 12 - ÎLES DU FLEUVE SAINT-LAURENT
- RÉGION 13 - ÎLES DU GOLFE SAINT-LAURENT

ECHELLE 100 km 0 200

graphiques 07 située sur la Côte-Nord. En effet, la moyenne des valeurs  $[X]_{\text{excès}}/[X]$  obtenue avec 16 lacs est plus faible spécialement pour le magnésium.

Devant la faible importance des contributions marines sur l'ensemble du territoire québécois, on n'a pas jugé essentiel de procéder de façon systématique à une correction de chacune des valeurs mesurées pour l'apport des sels marins. D'ailleurs, cette correction aurait pu introduire des valeurs erronées dans les régions où les apports géologiques ou anthropiques ne sont pas négligeables (région 03 par exemple). Par conséquent, aucune correction pour les sels marins n'a été faite sur les valeurs mesurées.

#### 4.3 Conclusions générales découlant de l'examen des données

Quelques remarques d'intérêt général pour l'analyse qui sera faite ultérieurement s'imposent, suite à l'examen de l'hétérogénéité et de la qualité des données dont on dispose.

Les données qui serviront à l'étude de la nature et de l'étendue de l'acidification des lacs du Québec ont été accumulées par trois organismes gouvernementaux différents au cours de trois saisons différentes. Chacun de ces organismes poursuivant des objectifs différents de ceux définis dans cette étude, les méthodologies élaborées pour acquérir ces données sont légèrement différentes entre elles et ne sont pas nécessairement optimales pour atteindre l'objectif de notre étude. L'hétérogénéité dans les données, au niveau des saisons et des régions échantillonnées ainsi qu'au niveau des protocoles d'échantillonnage et d'analyse, impose des contraintes sur les modalités d'application des différentes méthodes statistiques qui seront utilisées ultérieurement.

Les données recueillies le printemps ne peuvent être utilisées au même titre que celles recueillies en période estivale. En effet, sur les 258 lacs pour lesquels on dispose de mesures, seulement 99 d'entre eux ont été échantillonnés deux fois dans l'année. Parmi ceux-ci,

seulement les 75 lacs du réseau ont vraiment été échantillonnés le printemps et l'été. Il est donc préférable de prendre comme données de base celles provenant des 234 lacs échantillonnés en période estivale pour faire ressortir les caractéristiques spatiales à l'échelle du Québec. Les données recueillies le printemps seront utilisées principalement pour faire ressortir les différences globales qu'on peut retrouver d'une saison à une autre. Quant aux données provenant des lacs échantillonnés en automne, il est évident que ces données ne peuvent servir à faire ressortir une évolution saisonnière quelconque à cause de la situation géographique particulière de ces lacs (Nouveau-Québec) et de l'absence d'échantillonnage de ces lacs à une autre saison.

La répartition des lacs échantillonnés est différente selon les régions hydrographiques. La majorité des lacs échantillonnés sont situés sur le bouclier canadien dans les régions hydrographiques 04 à 08 (figure 4.12); seulement 31 lacs localisés dans la partie sud du Saint-Laurent ont été échantillonnés par RL et par SCF. Si on considère l'étendue et l'importance du bouclier canadien sur le territoire québécois, il est normal de retrouver un plus grand nombre de lacs appartenant à cette région. Cependant, si on fait une analyse globale de la variabilité spatiale de l'ensemble des paramètres pertinents à l'acidification des lacs, les 31 lacs appartenant aux régions hydrographiques 01 à 03 auront un poids très faible dans l'analyse. Il est donc préférable d'aborder l'étude des caractéristiques spatiales en deux phases. Une première phase peut consister à considérer uniquement les 75 lacs du réseau répartis de manière à peu près uniforme dans chacune des régions hydrographiques du Québec. Cette première analyse devrait mettre en évidence les principales relations entre paramètres qu'on retrouve sur l'ensemble du territoire du Québec et faire ressortir les grandes différences dans les caractéristiques chimiques des lacs situés de part et d'autre du Saint-Laurent. Dans une seconde phase, une analyse considérant uniquement les lacs échantillonnés en été sur le bouclier devrait permettre d'obtenir une plus grande résolution; les zones plus ou moins sensibles à l'acidification devraient être plus facilement mises en évidence et les relations entre paramè-

tres qu'on retrouve dans cette région pourraient être différentes de celles observées sur l'ensemble du Québec. En ce qui concerne les 24 lacs du Nouveau-Québec, leur situation particulière par rapport aux autres lacs nous empêche de les considérer sur la même base. Une analyse comparative sommaire des caractéristiques chimiques de ces lacs peut être faite séparément.

Les méthodologies d'échantillonnage, quelque peu différentes d'un organisme à un autre, imposent quelques contraintes dans le choix des paramètres retenus, spécialement le pH et l'alcalinité. En période estivale, le pH a été mesuré "in situ" avec un hydrolab sur tous les lacs échantillonnés, alors qu'il a été mesuré dans un laboratoire mobile seulement avec les 75 lacs du réseau et les 24 lacs du projet SCF. Le pH de terrain a été jugé plus représentatif des conditions du lac que le pH qui a été mesuré à titre indicatif seulement au laboratoire mobile. D'ailleurs, la considération systématique du pH de terrain permet de considérer un plus grand nombre de données de nature comparable puisque pour les lacs du projet Sauterelle, le pH n'a pas été mesuré au laboratoire. En ce qui concerne l'alcalinité, on sait que ce paramètre n'a pas été mesuré au cours du projet Sauterelle. Par contre, étant donné que le carbone inorganique a été mesuré au cours des trois projets, l'alcalinité attribuée aux espèces carbonatées peut être calculée pour tous les lacs. Si l'on considère l'ensemble des lacs du bouclier, il est donc préférable, dans un souci d'homogénéité, d'utiliser systématiquement l'alcalinité calculée pour l'analyse statistique des données. Par contre, pour une analyse dans laquelle on considère uniquement les données du projet RL, les valeurs d'alcalinité mesurée pourraient être utilisées et fournir une information valable même si les valeurs faibles de ce paramètre peuvent être biaisées.

La précision des mesures, principalement en ce qui concerne les valeurs faibles, a été mise en évidence en considérant les écarts de bilan ionique. L'importance et l'influence de ces erreurs de mesures peut être réduite dans l'interprétation lorsque les valeurs mesurées sont groupées en classes et codées. Ainsi, les méthodes statistiques

multivariées, qui seront utilisées pour décrire la variabilité spatiale, seront appliquées sur des valeurs codées selon leur appartenance à une classe de valeurs.

## 5. ANALYSE DESCRIPTIVE DE LA VARIATION DES PARAMETRES CHIMIQUES RELIES A L'ACIDIFICATION DES EAUX LACUSTRES

A partir des données qui ont fait l'objet d'une vérification et d'une validation, on effectue, dans ce chapitre, une analyse et une interprétation de la variabilité des paramètres et des indices les plus importants reliés au processus d'acidification des eaux lacustres. Après avoir évalué l'importance des variations saisonnières en comparant les données de printemps avec celles d'été, on examine l'évolution spatiale de chacun des paramètres retenus en faisant ressortir les principales caractéristiques spatiales qui permettent de comprendre et d'évaluer l'étendue de l'acidification des lacs au Québec.

Cette première analyse par paramètre est suivie d'une analyse multivariée où l'on considère globalement les paramètres retenus. Cette analyse est d'abord effectuée sur un ensemble de lacs répartis de manière à peu près uniforme sur l'ensemble du territoire du Québec de façon à faire ressortir les grandes différences dans les caractéristiques chimiques des lacs. Une analyse plus détaillée est ensuite effectuée en considérant uniquement les lacs situés dans la région du bouclier canadien qui apparaît comme la zone la plus sensible. L'interprétation des résultats obtenus a pour but de permettre:

- la mise en évidence de certaines zones où le comportement global des paramètres reliés au processus d'acidification est homogène.
- la caractérisation de chaque zone en fonction de sa sensibilité et de son niveau d'acidification.

### 5.1 Comparaison printemps-été

L'objectif de cette section est d'examiner s'il existe une fluctuation saisonnière importante entre les données du printemps et celles de l'été. Cette comparaison permet ainsi de vérifier si des données

limnochimiques recueillies, soit le printemps, soit l'été, peuvent être utilisées sans discernement dans d'éventuelles études de la variabilité spatiale de l'acidification des lacs du Québec.

#### 5.1.1 Importance de la fonte des neiges dans le processus d'acidification

Dans les milieux affectés par les précipitations acides, les quantités importantes de neige qui s'accumulent au sol au cours de l'hiver, libèrent lors de la fonte printanière des quantités massives d'ions  $H^+$  qui se retrouvent brusquement dans les eaux de surface. Plusieurs études scandinaves et américaines ont fait mention de baisses appréciables de pH dans les lacs et surtout dans les cours d'eau primaires lors du dégel au printemps (SNSF, 1980; Canada - Etats-Unis, 1981). Ces baisses de pH ont le plus souvent un effet néfaste sur les organismes aquatiques et plus particulièrement sur la faune piscicole. On a souvent rapporté des mortalités massives de poissons dans des lacs et rivières lors de la fonte des neiges (Beamish, 1976; Schofield, 1976; Hultberg, 1977; Jeffries et al., 1979).

Les causes de ces baisses importantes de pH, lors de la fonte des neiges, sont maintenant assez bien connues. Lorsque s'amorce la période de fonte, les fluctuations importantes de température, durant cette période, causent une alternance de fonte et de recristallisation de la neige. Lors de ce processus, les ions contenus dans le stock de neige s'accumulent préférentiellement sur la surface des cristaux de glace. Ces ions se concentrent ainsi dans les toutes premières eaux de fonte. Johannessen et Henriksen (1978) ont montré, par des études "in situ", que de 50% à 80% des polluants contenus dans le stock de neige sont relâchés dans les premiers 30% d'eau de fonte, les derniers 50% d'eau de fonte étant presque de l'eau pure. A ce phénomène de lessivage rapide des ions contenus dans le stock de neige, il faut ajouter l'effet du manque de contact entre ces eaux de fonte et le sol qui est encore gelé. L'importance de la composante ruissellement de surface dans le cheminement des eaux de fonte fait que ces dernières sont peu

neutralisées par le processus d'altération chimique des minéraux (cf. section 3.1.3). Il en résulte donc une grande quantité d'ions  $H^+$  qui rejoignent les cours d'eau. Jeffries et al. (1979) ont montré que, pour certains lacs de l'Ontario, de 36% à 77% des apports totaux annuels en ions  $H^+$  se produisent durant la période de fonte des neiges.

#### 5.1.2 Données considérées

Seulement 97 de l'ensemble des 258 lacs, pour lesquels on dispose de données, ont été visités à la fois au printemps et à l'été. Parmi ces lacs, 23 ont été échantillonnés par le Service canadien de la faune (SCF) (sud du Québec) et 74 par le Service de la qualité des eaux (SQE).

Les données recueillies dans le cadre du projet Réseau-lacs sont les seules données retenues pour cette comparaison printemps-été. En effet, la période d'échantillonnage des lacs du réseau était l'isothermie printanière, suivant de près le calage des glaces, tandis que pour le projet SCF, la période d'échantillonnage est beaucoup plus tardive (tableau 5.1). De plus, l'ensemble des lacs du projet Réseau couvre de façon assez uniforme le territoire du Québec, tandis que les lacs échantillonnés par SCF sont concentrés seulement dans le sud-est du Québec et sont donc peu représentatifs de l'ensemble du territoire (tableau 5.1).

Il faut mentionner cependant que les données disponibles ne sont pas représentatives de la composition des eaux qui prévaut lors du début de la fonte. A la période où les lacs ont été échantillonnés, la fonte est habituellement très avancée. On doit mentionner, de plus, que l'hiver 1979-1980 a été caractérisé par une quantité de neige au sol très faible dans plusieurs régions du Québec.

TABLEAU 5.1 : Périodes d'échantillonnage des lacs au printemps selon les régions hydrographiques.

Région hydrographique	Période d'échantillonnage	
	Réseau-lacs	Service canadien de la faune (région habitée du Québec)
01	5 mai au 23 mai	7 juin au 23 juin
02	6 mai au 23 mai	26 mai au 27 juin
03	29 avril au 1 mai	27 mai au 6 juin
04	4 mai au 10 mai	-
05	9 mai au 14 mai	29 mai au 25 juin
06	14 mai au 21 mai	5 juin
07	21 mai au 12 juin	-
08	9 mai au 15 mai	-

### 5.1.3 Méthode de traitement

Le test de Student pairé est utilisé pour comparer les moyennes de divers paramètres entre le printemps et l'été (Bobée, 1979). Une comparaison lac par lac étant impossible à effectuer puisque l'on dispose pour chaque lac et chaque paramètre que d'une donnée par saison. Le fait de considérer un test pairé a pour conséquence d'éliminer les effets particuliers de chaque lac et, de manière générale, l'influence de la variabilité spatiale, pour mieux faire ressortir les variations temporelles.

La région hydrographique est choisie comme base pour le découpage spatial, car elle a été reconnue comme un descripteur discriminant dans une étude de la variabilité spatiale de la physico-chimie des lacs du Québec (Legendre et al., 1980). Même si, pour certaines régions (02 et 05), on dispose d'un nombre restreint d'observations, la comparaison région par région est nécessaire en raison des périodes différentes d'échantillonnage pour chacune d'elles (tableau 5.1). La comparaison est donc effectuée pour chacune des régions hydrographiques (01 à 08) pour lesquelles on dispose de données.

### 5.1.4 Résultats et discussion

Les valeurs moyennes, pour le printemps et pour l'été, des paramètres mesurés dans le projet Réseau-lacs sont présentées au tableau 5.2. Les moyennes sont calculées pour chaque région hydrographique où l'on dispose de données. Le rejet de l'hypothèse d'une différence dans les moyennes régionales pour un paramètre donné (test de Student pairé, niveau de signification 5%) est indiqué par un astérisque.

L'examen du tableau 5.2 permet d'effectuer certaines constatations d'ordre général. On remarque d'abord que les valeurs moyennes de carbone inorganique total (CIT) obtenues au printemps sont, sauf pour les régions 04 et 05, significativement inférieures (au niveau de 5%) à celles de l'été. Cependant, pour la région 05, on a une bonne indica-

Tableau 5.2 : Comparaison printemps-été des valeurs moyennes calculées pour chaque région hydrographique des paramètres mesurés dans le projet Réseau-lacs (test de Student).

Paramètre	moyenne printemps/moyenne été							
	région hydrographique							
	01	02	03	04	05	06	07	08
CIT (mg de C/l)	9,6/11,2	8,0/9,2	3,8/5,1	2,4/2,2*	0,7/1,3*	2,3/3,4	0,9/1,6	1,4/2,8
Alcalinité ( $\mu$ eq/l)	765/870	628/645*	233/327*	19/75*	14/24*	139/162*	20/35*	14/105
pH	7,6/7,4*	6,9/6,8*	6,8/6,9*	5,0/5,8	4,9/5,7	6,1/5,9*	5,7/5,7*	5,1/5,9
Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	92/95*	87/76*	50/63*	29/35	15/21	27/33	7,2/10	19/34*
SO <sub>4</sub> ( $\mu$ eq/l)	84/85*	140/135*	127/107	142/137*	98/101*	83/69*	46/57*	94/98*
Cl ( $\mu$ eq/l)	38/38*	45/45*	88/116*	15/14*	10/9*	18/18*	22/24*	15/15*
Ca ( $\mu$ eq/l)	715/825*	599/661*	268/338	175/176*	81/90	121/122*	58/53*	128/158*
Mg ( $\mu$ eq/l)	144/156	163/173*	143/166	58/55*	35/41*	45/48*	22/20*	65/80*
ISC	0,9/1,0*	1,6/2,3*	2,6/2,4*	6,1/4,6	5,6/5,4*	4,4/4,5*	5,7/5,4*	6,3/4,4
COT (mg de C/l)	18/11	15/11*	11/9,4*	11/12*	11/11*	13/10	14/8	14/13*
Couleur (mg de Pt)	18/21*	29/30*	19/21*	27/15	41/32*	36/31*	30/21	68/60*
# de lacs	9	5	8	11	5	8	15	9

\* Différence non significative au niveau de 5%, test païré de Student.

tion d'une importante diminution au printemps. En ce qui concerne l'alcalinité (qui dépend presque entièrement des espèces carbonatées), on distingue une tendance générale vers des valeurs plus faibles au printemps. A partir du tableau 5.3, qui présente une comparaison des variations entre le printemps et l'été de certains paramètres importants (Ca, Mg,  $SO_4$ , alcalinité), on peut vérifier l'importance de la diminution de l'alcalinité au printemps par rapport aux autres paramètres considérés. On peut expliquer cette baisse importante du carbone inorganique au printemps par l'importance du ruissellement de surface lors de la fonte des neiges. On se rappellera qu'une part importante du contenu en carbone inorganique dans les eaux de surface provient du processus de percolation des eaux dans les premières couches organiques du sol, où la pression partielle de  $CO_2$  est généralement très élevée (cf. chapitre 3).

Les valeurs de pH mesurées sur le terrain sont significativement plus faibles (au niveau 5%) en moyenne au printemps dans les régions 04, 05 et 08. On retrouve, pour ces trois régions, une baisse moyenne de 0,8 unité de pH au printemps. Ces régions sont aussi caractérisées par une forte diminution de l'alcalinité au printemps (respectivement 75%, 42% et 87%). Les lacs des bassins de la rive sud du Saint-Laurent (régions 01, 02 et 03) et au nord du Saguenay (régions 06 et 07) n'ont pas montré de diminution significative du pH au printemps. Ces constatations sur le pH sont concordantes avec celles faites sur l'indice de saturation calcique (ISC). En effet, les régions où les valeurs moyennes de pH sont significativement plus faibles (niveau 5%) au printemps sont aussi caractérisées par des valeurs moyennes d'ISC significativement plus élevées au printemps. Ceci traduit probablement un impact important de la fonte des neiges sur les lacs de ces régions (04, 05 et 08) puisque l'on y retrouve au printemps des eaux nettement plus acides.

On peut constater, à l'examen du tableau 5.3, que les concentrations des cations et des anions sont généralement plus faibles au printemps qu'à l'été (variation relative négative). Cependant, la varia-

Tableau 5.3 : Comparaison des variations de certains paramètres entre le printemps et l'été : données du projet Réseau-lacs.

Région hydrographique	Variation relative* (en %)			
	Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	Alcalinité
01	-13	-8	-1	-12
02	-9	-6	-4	-3
03	-21	-14	+19	-29
04	-1	+5	+4	-75
05	-10	-15	-3	-42
06	-1	-1	+20	-14
07	+9	+9	-19	-43
08	-20	-19	-4	-87

\*  $\frac{\bar{X}_{\text{printemps}} - \bar{X}_{\text{été}}}{\bar{X}_{\text{été}}} \times 100$

tion relative des sulfates est généralement moins importante que celle des ions calcium, magnésium et bicarbonates (alcalinité). On peut donc en déduire que les rapports (sulfates/bicarbonates) ou (sulfates/(calcium + magnésium)) sont plus élevés au printemps qu'à l'été. Si on calcule le rapport (sulfates/bicarbonates) pour chacune des régions, on constate que ce rapport est particulièrement plus élevé pour les régions 04, 05 et 08; les valeurs de ce rapport pour ces trois régions passent en effet de 1,8, 4,2 et 0,9 à 7,5, 7,0 et 6,7 respectivement (tableau 5.2). Cette constatation laisse croire en une influence marquée des sulfates contenus dans le stock de neige et lessivés dans les lacs lors de la fonte pour ces trois régions.

Les valeurs moyennes de conductivité sont significativement plus faibles au printemps seulement dans les régions hydrographiques 04 à 07. Cette observation indique donc que dans les régions situées sur le bouclier, l'important volume d'eau de fonte, et probablement, une réduction de l'altération chimique des minéraux entraînent une diminution de la minéralisation des eaux de surface. Cependant, en ce qui concerne le calcium et le magnésium qui sont les principaux cations, la variation temporelle est moins apparente; on observe seulement pour les régions 05 et 08 une tendance à une diminution au cours du printemps (tableau 5.3).

Le carbone organique total (COT) est significativement plus élevé au printemps qu'à l'été dans les régions 01, 06 et 07 et du même ordre de grandeur dans les autres régions. Quant à la couleur, les valeurs printanières sont significativement plus élevées dans les régions 04 et 07. On sait que le ruissellement de surface intense au printemps favorise le transport de matières organiques, provenant de détritiques, ce qui expliquerait en partie les valeurs plus élevées de COT et de couleur au printemps dans certaines régions.

Pour conclure, on peut ajouter que la composition physico-chimique des eaux au printemps diffère de celle de l'été de façon variable suivant les paramètres. On note, de façon générale, que les eaux sont

moins minéralisées au printemps, mais contiennent cependant une plus grande proportion de sulfates. Les conditions printanières dans les régions hydrographiques 04, 05, 07 et 08 semblent particulièrement critiques. On y retrouve, en effet, des valeurs d'alcalinité plutôt faibles (de l'ordre de 20  $\mu\text{eq}/\text{l}$  en moyenne) et des valeurs de pH significativement plus faibles que durant l'été. La comparaison des moyennes des différents paramètres pour chaque région hydrographique fait ressortir des différences significatives (au niveau 5%) dans un nombre suffisamment important de cas pour conclure à une hétérogénéité temporelle des données. Il en résulte que pour une étude de la variabilité spatiale de la qualité de l'eau des lacs du Québec dont l'objectif serait d'examiner l'étendue du phénomène d'acidification, on ne peut retenir les données de printemps simultanément avec celles de l'été pour accroître l'information disponible. Dans la suite de l'étude, on considère donc uniquement les données obtenues lors de l'été.

## 5.2 Description de la variation spatiale des principaux paramètres reliés au processus d'acidification

L'objectif de cette section est, à partir de l'information disponible, d'identifier les régions du Québec où les lacs sont plus ou moins affectés ou vulnérables aux précipitations acides. Pour atteindre cet objectif, on examine pour chaque paramètre retenu, les données recueillies lors des campagnes d'échantillonnage estivales des projets Service canadien de la faune, Sauterelle et Réseau-lacs. Les paramètres retenus sont la conductivité, la somme des cations calcium et magnésium, l'indice de saturation calcique, l'alcalinité, l'anion sulfates, le rapport (bicarbonates/sulfates), le pH et en dernier lieu, les métaux aluminium et manganèse. La variation spatiale de chacun de ces paramètres est décrite en représentant sur la carte du Québec les valeurs obtenues. Pour préciser la distribution de ces valeurs, des histogrammes de fréquence (relative et absolue) des valeurs des paramètres pour le bouclier (régions 04 à 08) sont fournis à l'annexe A. La description de la variation spatiale des paramètres est précédée par un

bref rappel de certains facteurs affectant la minéralisation des eaux lacustres.

### 5.2.1 Facteurs conditionnant la physico-chimie des lacs

La physico-chimie d'un lac est la résultante de plusieurs facteurs d'ordre géologique, hydrologique, météorologique, chimique, physique et biologique qui varient spatialement sur une plus ou moins grande échelle. Il en résulte donc, pour un ensemble de lacs donné, des variations dans la composition des eaux. Dans un milieu naturel, l'altération chimique est le facteur principal qui conditionne la teneur en minéraux dans les eaux. Ceci implique donc l'existence d'une forte relation entre d'une part, la nature géologique de la roche sous-jacente et la composition des sols, et d'autre part, la physico-chimie des lacs.

Les études norvégiennes ont clairement fait ressortir la relation très intime entre les effets sur un lac des précipitations acides et la nature de la roche et des sols (SNSF, 1980). Les milieux les plus sensibles sont généralement ceux où la roche-mère est du type granitoïde (granite, gneiss) recouverte d'une mince couche de dépôts meubles. L'étude de Shilts (1981), sur la sensibilité de la roche sous-jacente et des sols aux précipitations acides, montre que la majeure partie de l'est du Canada (surtout le bouclier canadien) est dominée par un sous-sol et un sol très sensible aux précipitations acides (figures 5.1 et 5.2). De plus, on retrouve très peu de régions où la présence de roches calcaires ou de dépôts de surface calcaires permet d'atténuer les effets des précipitations acides. A partir de ces considérations, on peut déjà supposer qu'une grande partie des eaux de ruissellement du bouclier canadien sont très peu minéralisées et probablement légèrement acides naturellement.

### 5.2.2 Conductivité

La conductivité des eaux est la mesure de leur aptitude de conduire l'électricité; la conductivité des eaux dépend donc de leur concen-

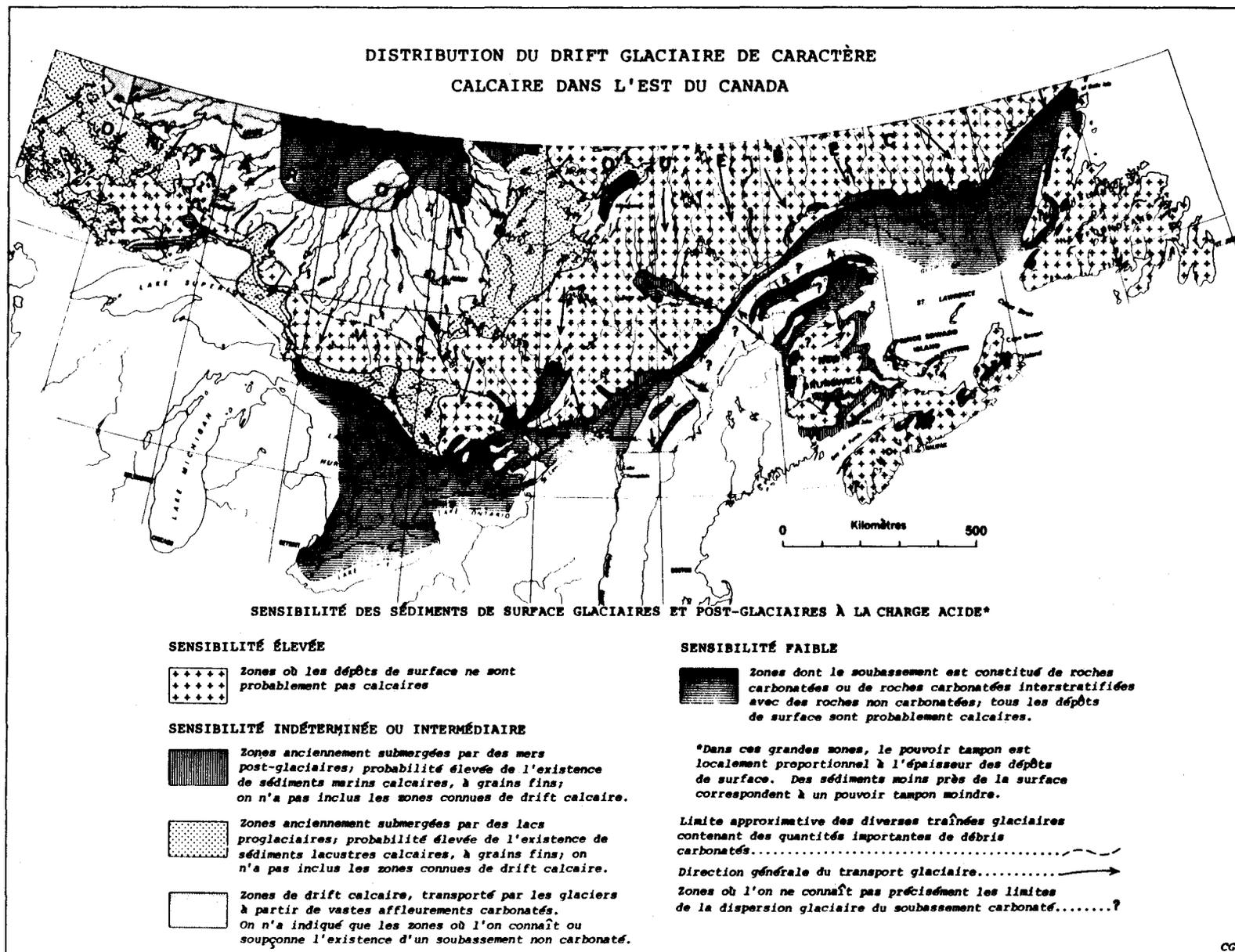


Figure 5.1 : Sensibilité de la roche en place et des sols ou des sédiments dérivés aux précipitations acides (tiré de Shilts, 1981).

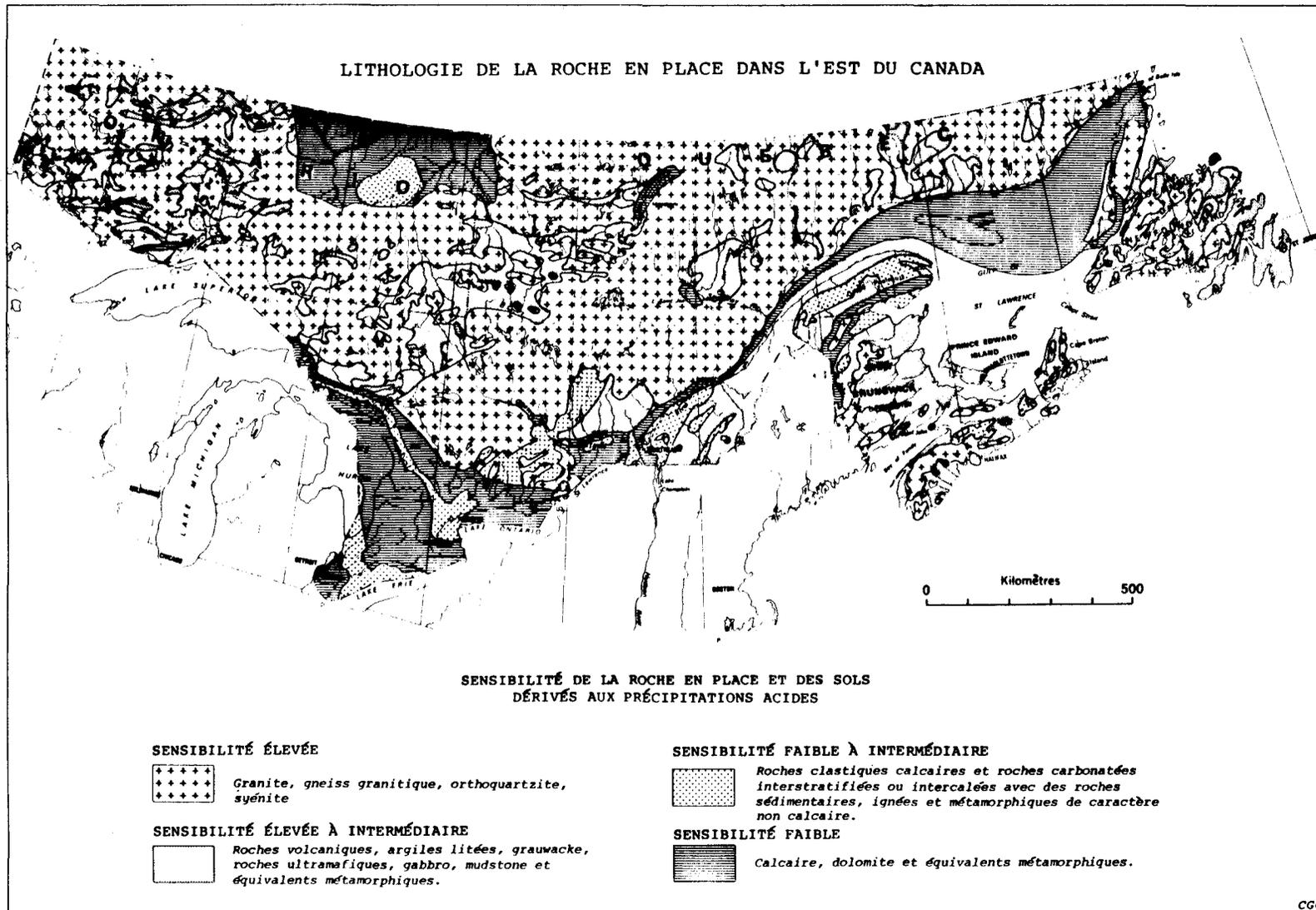


Figure 5.2 : Sensibilité des sédiments superficiels glaciaires et post-glaciaires aux retombées acides (tiré de Shilts, 1981).

tration ionique, de leur température et de la nature des ions présents.

Pour les eaux de type bicarbonaté, que l'on retrouve généralement dans les lacs et rivières du Québec, la conductivité est un indicateur global de la concentration en ions majeurs. Une faible valeur de conductivité caractérise une eau peu minéralisée. Cette mesure ne donne cependant pas d'indication sur les quantités relatives des différents composants de cette eau.

Plusieurs études rapportent des données concernant la variation spatiale de la conductivité des eaux douces à l'échelle du Québec (Bobée et al., 1977; Legendre et al., 1980, Bobée et al., 1981; Grimaud, 1981). Il ressort de façon générale que la conductivité observée reflète bien la géologie des milieux étudiés. Sur le bouclier canadien, 84% des lacs ont une conductivité inférieure à  $32,5 \mu\text{Scm}^{-1}$  (annexe A, figure A.1), tandis que dans la région des basses terres du Saint-Laurent et des Appalaches, on peut observer souvent des valeurs de conductivité supérieures à  $100 \mu\text{Scm}^{-1}$ .

On reconnaît généralement qu'un lac ayant une conductivité inférieure à  $30 \mu\text{Scm}^{-1}$  est vulnérable à l'ajout d'acide fort, donc "facilement acidifiable" (tableau 5.4). C'est d'ailleurs le cas des lacs acides norvégiens où les valeurs de conductivité observées varient entre 10 et  $30 \mu\text{Scm}^{-1}$  (Wright et Henriksen, 1978).

On peut voir à la figure 5.3 la distribution spatiale des valeurs estivales de conductivité mesurées pour les données des trois projets considérés dans cette étude. Les plus faibles valeurs mesurées (moins de  $10 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) proviennent des lacs situés aux plus hautes latitudes (Côte-Nord du Saint-Laurent). On retrouve de plus une vaste bande s'étalant sur le bouclier canadien au nord du 46e parallèle où les valeurs sont presque toujours inférieures à  $20 \mu\text{Scm}^{-1}$ .

Tableau 5.4 : Sensibilité à l'acidification des eaux de surface en fonction de la conductivité

Référence	Sensibilité (conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		
	extrême	modérée	faible
Ministère de l'Environnement de l'Ontario (1979)	35	-	-
Thompson et Elder (1979)	30	22-78	60
Wright et al. (1976)	20	-	-

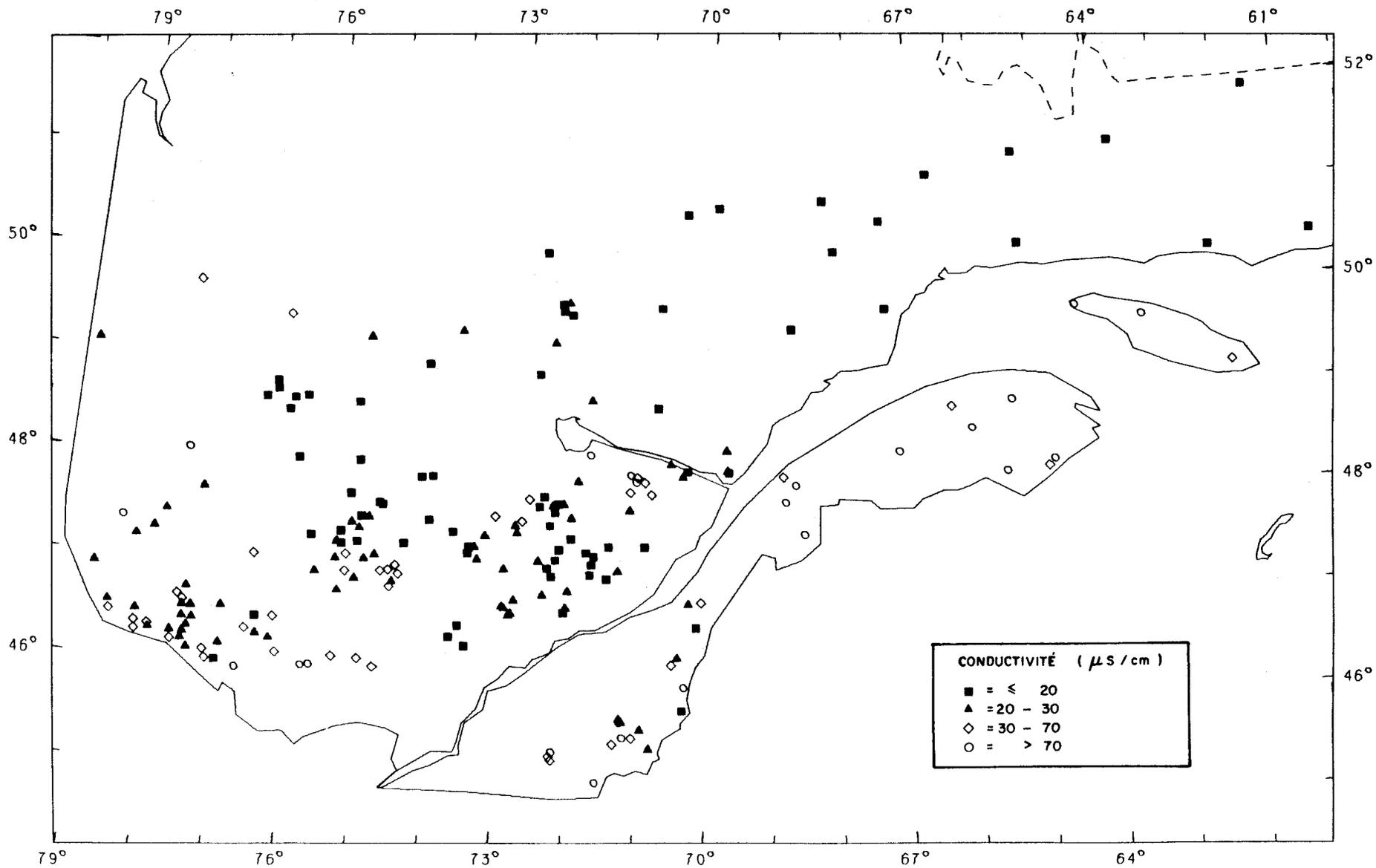


Figure 5.3 . Classification des lacs selon les valeurs de conductivité ( été 1980 ) .

### 5.2.3 Somme des cations calcium et magnésium

La principale source de calcium et de magnésium dans les eaux douces est l'altération chimique des roches et des sols (section 3.1.3). On peut voir à la figure 5.4 la répartition des valeurs de (calcium + magnésium) observées au Québec pour les données des trois projets. La distribution géographique des valeurs peut être facilement reliée à la lithologie de la roche en place et aux dépôts de surface (figures 5.1 et 5.2). On remarque en effet que les plus faibles concentrations de (Ca + Mg) se rencontrent dans les régions dominées par des roches difficilement altérables telles que les granites et les gneiss et dans les zones où les dépôts de surface ne sont pas calcaires. Sur le bouclier, 89% des lacs ont une concentration de calcium inférieure à  $200 \mu\text{eqL}^{-1}$  (Annexe A, figure A.2); cette valeur est considérée comme le seuil au-dessous duquel les lacs sont considérés comme très vulnérables (Thompson et Elder, 1979).

En plus de renseigner sur la variation spatiale du degré de minéralisation des eaux, la présentation des concentrations de (calcium + magnésium) offre un intérêt supplémentaire; en effet, cette valeur a été identifiée par Henriksen (1980) comme un bon indicateur de l'alcalinité "pré-acidification" (section 3.2.2), même si l'acidification peut causer un lessivage accru de ces cations (section 3.2.1).

### 5.2.4 L'indice de saturation calcique

L'indice de saturation calcique (ISC), déjà défini à la section 3.1.4, constitue un paramètre qui, en intégrant les éléments basiques et acides du milieu (pH et alcalinité), constitue une mesure de la sensibilité d'un milieu aquatique à l'acidification. Plus la valeur de l'ISC est élevée, plus les eaux sont sensibles à l'acidification. On admet généralement (Conroy et al., 1974; Kramer, 1981) qu'une valeur d'ISC:

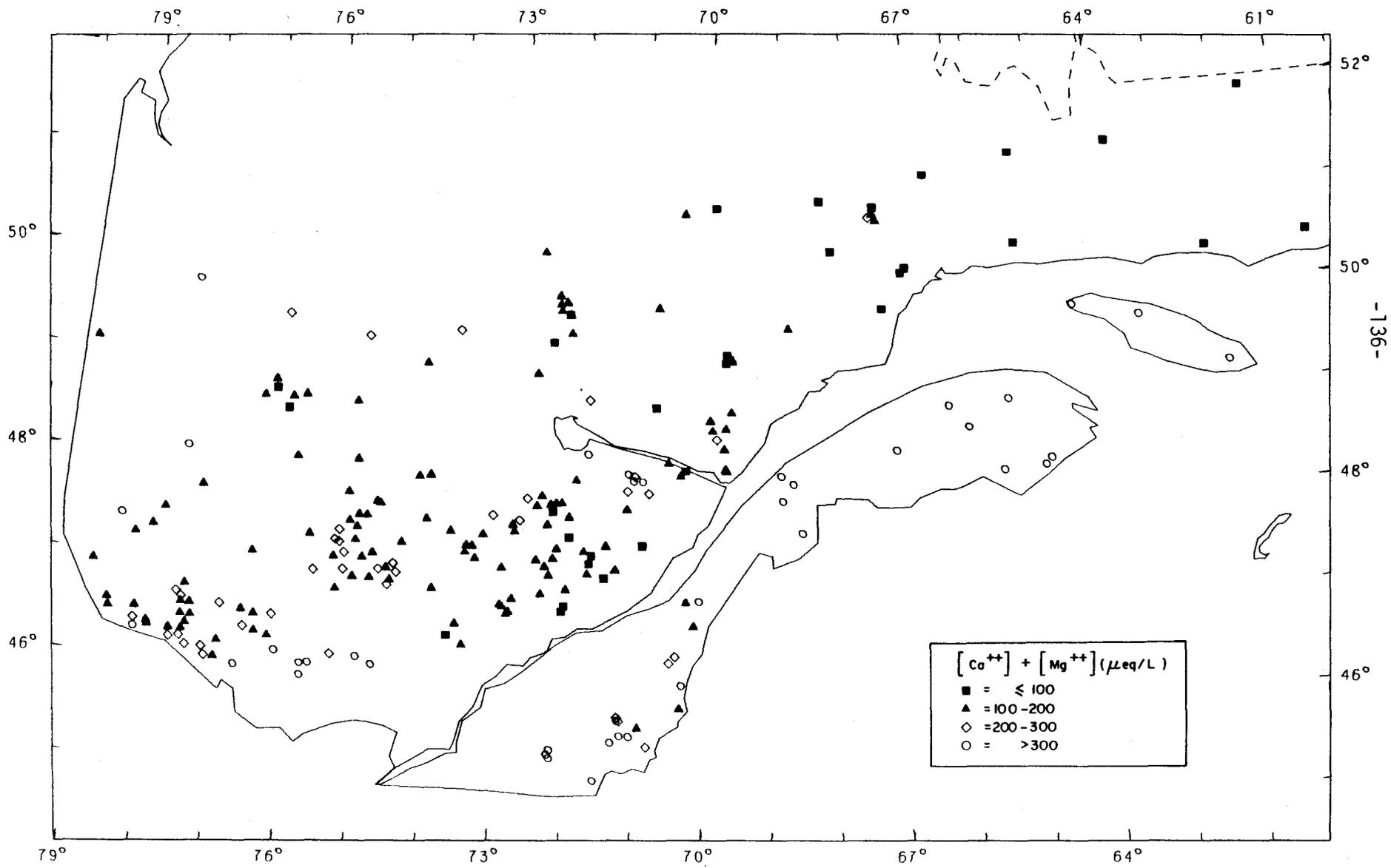


Figure 5.4 . Classification des lacs selon les valeurs de la somme des cations calcium et magnésium ( été 1980 ) .

- inférieure à 3 caractérise les lacs peu sensibles (15% des lacs du bouclier ont un ISC inférieur à 3,5; annexe A, figure A.5);
- comprise entre 3 et 5 traduit une vulnérabilité potentielle à l'acidification (48% des lacs du bouclier ont un ISC compris entre 3,5 et 5,5 ; annexe A, figure A.5);
- supérieure à 5 caractérise un milieu extrêmement sensible à l'acidification (37% des lacs du bouclier ont un ISC supérieur à 5,5; annexe A, figure A.5).

L'ISC a été utilisé à plusieurs reprises pour mettre en évidence la vulnérabilité des eaux du Québec à l'acidification (Environnement Canada, 1981a, 1981c; Kramer, 1981). Les valeurs d'ISC compilées à partir des données de cette étude sont présentées à la figure 5.5. L'ensemble des valeurs obtenues confirme les résultats d'études antérieures. On retrouve dans presque toute la région du bouclier canadien des valeurs d'ISC supérieures ou égales à 5 (65% des lacs; annexe A, figure A.5). Seulement une zone aux abords du système Saguenay - Lac Saint-Jean et une autre au nord de la rivière des Outaouais présente des valeurs d'ISC plus faibles. Par contre, le massif laurentien se distingue par une grande densité de valeurs d'ISC supérieures ou égales à 7.

La zone du Québec s'étendant sur la rive sud du Saint-Laurent semble beaucoup moins vulnérable à l'acidification (valeurs d'ISC inférieures à 3), sauf peut-être pour quelques lacs de la région hydrographique 03.

#### 5.2.5 L'alcalinité

L'alcalinité est le paramètre le plus important pour déterminer la sensibilité d'un lac à l'acidification; ce paramètre mesure en effet la concentration d'ions  $H^+$  pouvant être neutralisés par une eau avant que le pH de cette eau ne dépasse le point d'équivalence (section 3.1.2). Dans les lacs, on considère généralement que seules les espèces carbonatées contribuent à l'alcalinité totale.



Certaines valeurs critiques d'alcalinité ont été estimées par différents auteurs pour identifier des zones plus ou moins sensibles à l'acidification (tableau 5.5). On reconnaît de façon générale qu'un lac ayant une alcalinité inférieure à  $200 \mu\text{eqL}^{-1}$  est vulnérable à l'acidification; 95% des lacs du bouclier ont une alcalinité inférieure à ce seuil (cf. annexe A, figure A.6).

La représentation spatiale des valeurs d'alcalinité (figure 5.6) permet de dégager encore une fois la nature très sensible des lacs du bouclier canadien. En particulier, une zone située au nord du Saint-Laurent, juste aux abords du bouclier canadien, présente des valeurs d'alcalinité caractéristiques des milieux acidifiés. Il en est de même pour la région située au sud-ouest du Québec près de la frontière ontarienne et pour les lacs situés dans la partie inférieure du bassin de la Nottaway (région hydrographique 08).

Comme nous l'avons déjà mentionné (section 3.2.2), la présence de l'ion bicarbonates dans les eaux dépend étroitement de l'altération chimique des minéraux du bassin. Les équations décrivant le phénomène d'altération chimique des minéraux (section 3.1.3) par l'acide carbonique indiquent que la somme des cations calcium et magnésium devrait se retrouver en quantité équivalente aux bicarbonates. Une comparaison entre la distribution spatiale de (calcium + magnésium) (figure 5.4) et de l'alcalinité (figure 5.6) montre que pour la partie sud du bouclier, ces proportions ne semblent pas toujours respectées. En effet, le (calcium + magnésium) est nettement supérieur à l'alcalinité. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'une quantité importante d'acide sulfurique, qui participe intensivement au processus d'altération chimique.

#### 5.2.6 Les sulfates

Contrairement aux autres ions majeurs contenus dans les eaux douces du Québec, les sulfates que l'on retrouve ne sont pas en général d'origine géologique. Ils sont en effet pratiquement absents dans

Tableau 5.5 : Sensibilité à l'acidification des eaux de surface en fonction de l'alcalinité

Référence	Sensibilité (alcalinité µeq/l)			
	extrême	modérée	faible	nulle
OME (1979)	0-40	40-200	200-500	500 et plus
Altshuller et McBean (1980)	0-200	200-400		400 et plus
Zimmerman et Harvey (1979)	0-300		300 et plus	
Glass et al. (1980)	0-100	100-200	200 et plus	

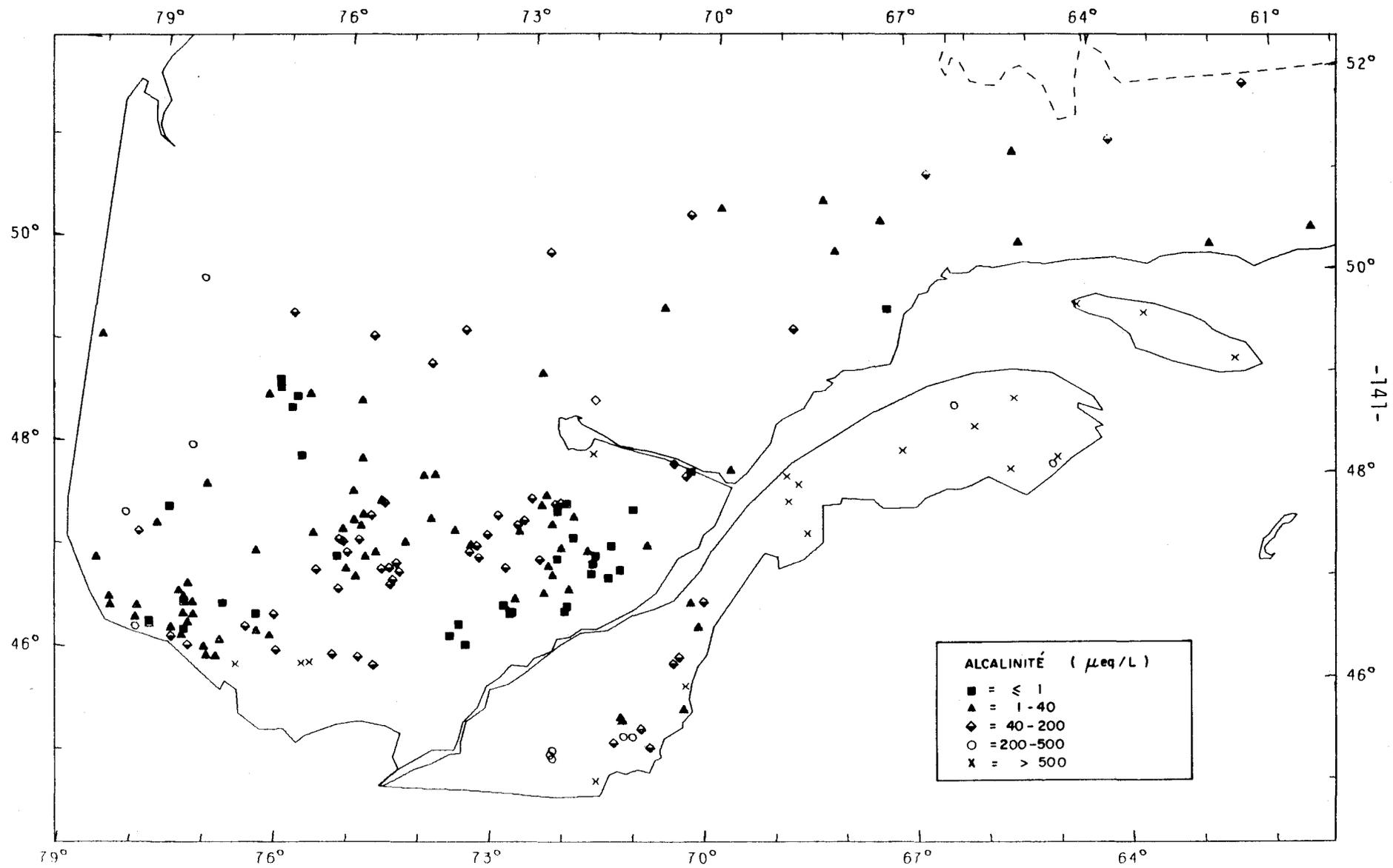


Figure 5.6 . Classification des lacs selon les valeurs de l'alcalinité ( été 1980 ) .

presque tous les minéraux que l'on retrouve au Québec (Meybeck, 1972; Bobée et al., 1977). Leur origine ne peut non plus s'expliquer par les embruns marins (section 4.2.3). Dans les milieux aquatiques, les sulfates proviennent donc en majeure partie des précipitations atmosphériques, puisqu'ils sont un des constituants dissous les plus importants dans les eaux de pluie et dans la neige au Québec (Altshuller et McBean, 1980). Les études de bassins calibrés, tant en Amérique du Nord qu'en Scandinavie, ont montré qu'à long terme les ions sulfates ne sont pas piégés dans le système (lac/bassin versant) (Altshuller et McBean, 1980; SNSF, 1980). La valeur maximale de concentration naturelle en sulfates dans les eaux du bouclier canadien ne devrait pas excéder  $60 \mu\text{eqL}^{-1}$ ; la valeur la plus probable se situerait plus près de  $30 \mu\text{eqL}^{-1}$  (Harvey et al., 1981).

La figure 5.7 illustre les concentrations de sulfates observées dans les lacs du Québec à partir des données de l'étude. On constate nettement qu'il existe un fort gradient de concentrations de sulfates orienté sud-ouest, nord-est. Les concentrations observées dans le sud-ouest québécois sont de l'ordre de  $180 \mu\text{eqL}^{-1}$  et diminuent progressivement vers le nord jusqu'à des valeurs de l'ordre de  $30 \mu\text{eqL}^{-1}$ . Cette variabilité spatiale graduelle s'explique essentiellement par un processus de transport atmosphérique. Les plus fortes concentrations sont en effet observées près des zones fortement industrialisées et les plus faibles le sont dans les zones les plus éloignées des sources d'émission du soufre. La plupart des lacs du bouclier situés au sud du 50e parallèle ont des concentrations excédant d'un facteur 2 et plus la concentration naturelle maximale de  $60 \mu\text{eqL}^{-1}$ . En fait, plus de 80% des lacs visités sur le bouclier ont une concentration de sulfates supérieure à  $60 \mu\text{eqL}^{-1}$  (annexe A, figure A.7).

Les études norvégiennes (SNSF, 1980) ont montré l'existence d'un gradient similaire dans la distribution des concentrations en sulfates des eaux lacustres norvégiennes. On peut citer, à titre indicatif, les résultats de Wright et al. (1976) concernant la physico-chimie de quatre lacs norvégiens situés sur un transect orienté parallèlement à la

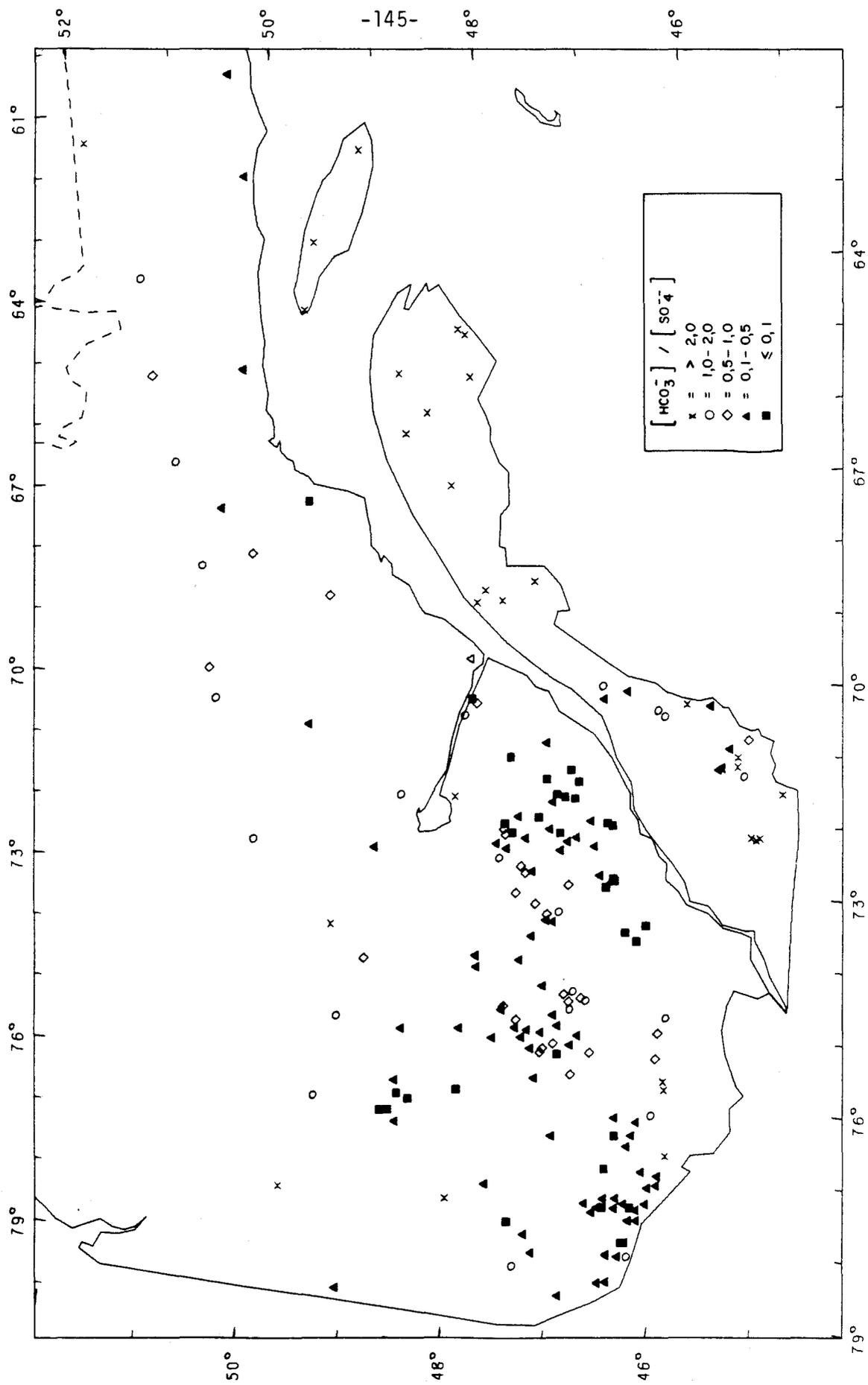


Figure 5.8 . Classification des lacs selon le rapport bicarbonates sur sulfates ( été 1980 ).

côte ouest; Les valeurs observées de sulfates sont respectivement du sud au nord 104, 60, 49 et 40  $\mu\text{eq l}^{-1}$ .

#### 5.2.7 Rapport (bicarbonates/sulfates)

L'importance de l'anion sulfates dans les eaux du bouclier canadien apparaît nettement lors de l'examen du rapport entre les anions bicarbonates et sulfates (figure 5.8). Dans un milieu non influencé par les sulfates, ce rapport devrait largement excéder l'unité (Dickson, 1975). Dans la partie sud du bouclier, l'anion sulfates domine largement dans les eaux. Pour l'ensemble du bouclier, 84% des lacs ont un rapport  $[\text{HCO}_3]/[\text{SO}_4]$  inférieur à l'unité (annexe A, figure A.8).

#### 5.2.8 pH

La concentration en ions hydrogène d'une eau naturelle est la résultante de l'interaction entre plusieurs équilibres chimiques. En effet, de nombreuses réactions acido-basiques (dissolution, précipitation, oxydo-réduction, adsorption-désorption, photosynthèse, décomposition de la matière organique) influencent le pH du milieu aquatique. Donc, en plus d'être conditionné par la composition des eaux de pluie, le pH d'une eau lacustre est influencé par des facteurs propres au milieu étudié. Ce dernier peut même varier de façon journalière dans un lac, ce qui rend l'interprétation de la variation spatiale du pH assez délicate. Malgré ces contraintes, la mesure du pH peut renseigner sur l'état d'acidification des plans d'eau.

Les mesures de pH effectuées lors des trois projets à l'étude sont présentées à la figure 5.9. On perçoit toujours cette dichotomie entre les lacs de la péninsule gaspésienne et ceux du bouclier canadien. Les faibles valeurs de pH se rencontrent plus fréquemment dans la partie du bouclier située au sud du 49e parallèle et en particulier dans deux zones, dont l'une se trouve dans la région hydrographique 05 (parc des Laurentides principalement) et l'autre à la tête de la région hydrographique 08 (Nord-Ouest québécois). On peut constater à la figure A.9

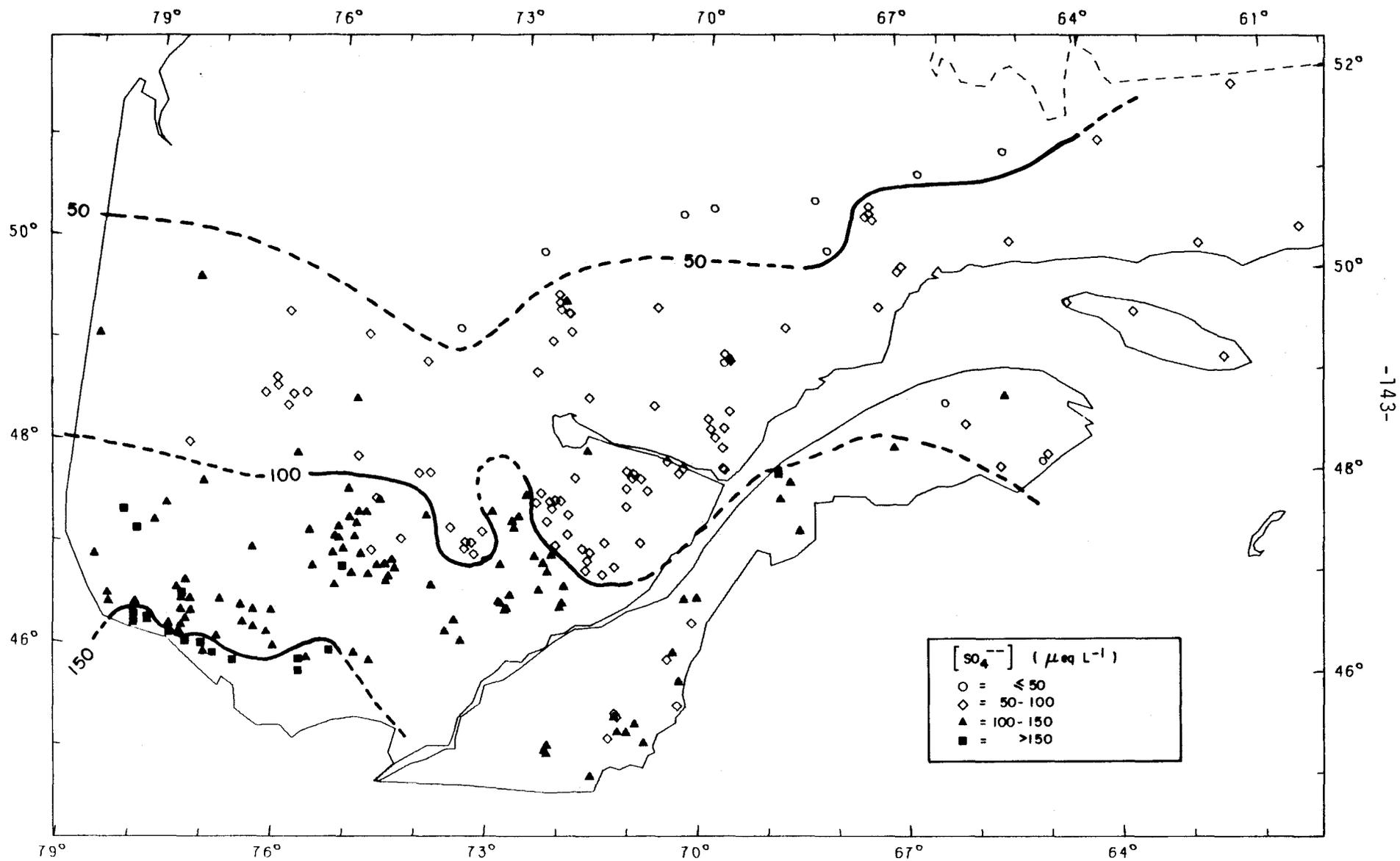


Figure 5.7 . Classification des lacs selon les valeurs de sulfates( été 1980 ).

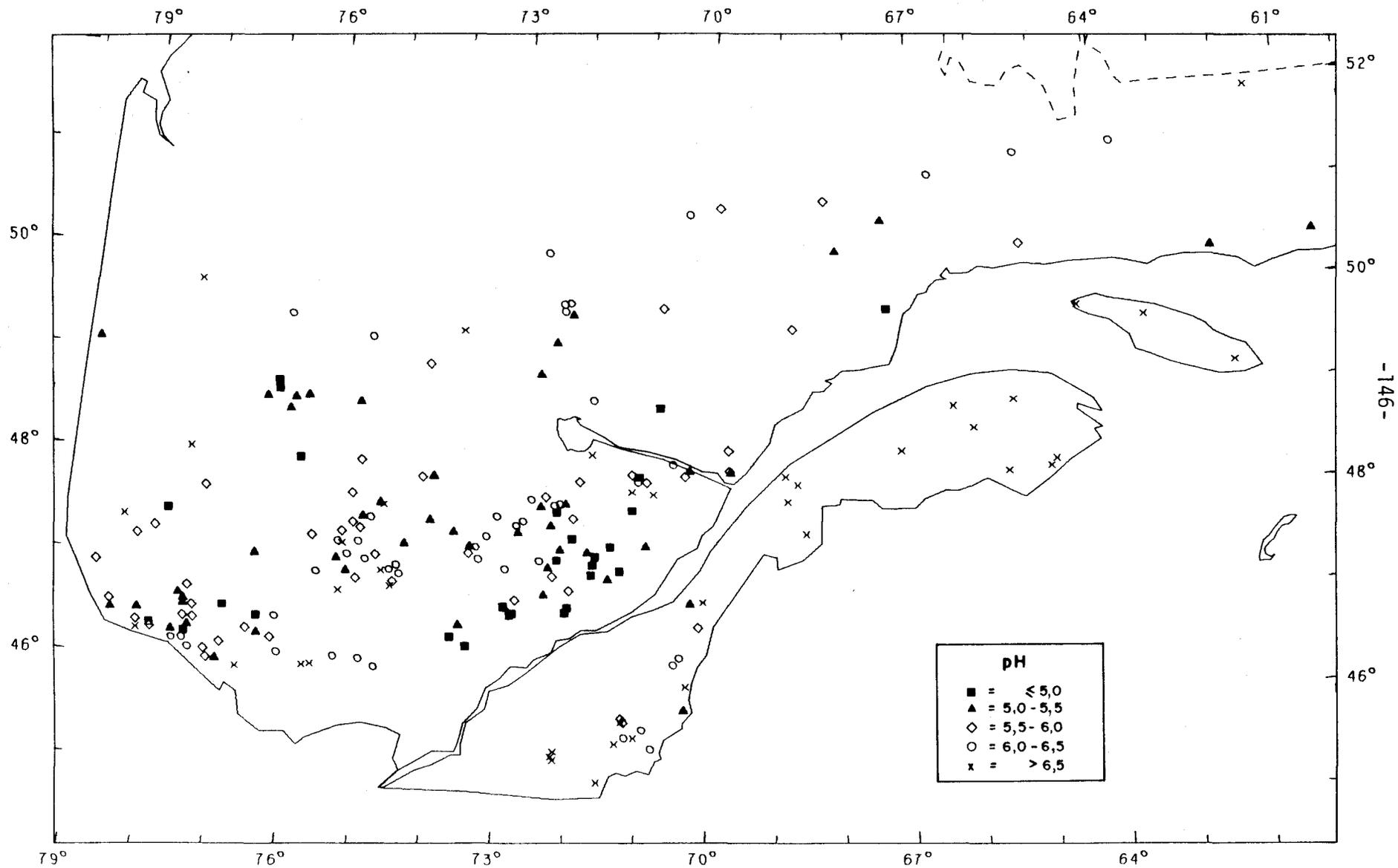


Figure 5.9 . Classification des lacs selon les valeurs du pH ( été 1980 ).

que 41% et 15% des lacs ont un pH respectivement inférieur à 5,5 et 5,0.

La distribution des valeurs de pH pour les lacs du bouclier (annexe A, figure A.9) présente une allure bimodale avec des modes se situant à un pH 5,0-5,5 et 6,0-6,5. Ce type de distribution est souvent observé dans des milieux affectés par les précipitations acides (Wright et Gjessing, 1976).

#### 5.2.9 Aluminium et manganèse

La mobilisation de l'aluminium et du manganèse, passant d'un milieu édaphique à un milieu aquatique, est une conséquence importante de l'acidification d'un bassin versant par les précipitations acides (Dickson, 1978; Wright et Henriksen, 1978; Cronan et Schofield, 1979; Baker et Schofield, 1980). Sur le bouclier canadien, ces métaux sont généralement présents en très faibles concentrations dans les milieux aquatiques non acidifiés. Scheider et al. (1979) postulent que la concentration naturelle en aluminium, pour les lacs du bouclier canadien, devrait se situer entre 2 et 10  $\mu\text{g}\ell^{-1}$ , tandis que celle du manganèse serait de l'ordre de 3  $\mu\text{g}\ell^{-1}$ , selon les observations faites à Experimental Lake Area (E.L.A.).

La solubilité de l'aluminium total est négligeable à un pH supérieur à 5,5 (Wright et al., 1976). En bas de ce seuil, sa concentration augmente significativement et on lui accorde généralement un rôle tampon pour les eaux lacustres (Dickson, 1978; Johannessen, 1980). De plus, l'aluminium peut co-précipiter avec certaines substances humiques ou avec le phosphore (Dickson, 1978). La toxicité de l'aluminium pour les poissons a aussi été largement étudiée (Dickson, 1978; Altshuller et McBean, 1980; SNSF, 1980). Les seuils de toxicité de l'aluminium sont grandement fonction de l'espèce considérée et du pH de l'eau (Baker et Schofield, 1980; Kramer et al., 1981).

Les concentrations d'aluminium total observées au Québec sont présentées à la figure 5.10. Les concentrations d'aluminium observées sur le bouclier sont, pour 74% des lacs, supérieures à  $50 \mu\text{g}\ell^{-1}$ ; pour 27% des lacs, les valeurs sont supérieures à  $150 \mu\text{g}\ell^{-1}$  et dépassent  $250 \mu\text{g}\ell^{-1}$  dans 6% des cas (annexe A, figure A.10). Wright et Henriksen (1978) ont rapporté des concentrations variant de 50 à  $300 \mu\text{g}\ell^{-1}$  pour les lacs de la Norvège, tandis que Dickson (1975) a cité des concentrations variant de 200 à  $600 \mu\text{g}\ell^{-1}$  pour les lacs acides de la Suède.

Les concentrations de manganèse total mesurées au Québec pour les lacs considérés dans cette étude (figure 5.11) sont dans plusieurs cas supérieures à la concentration de  $3 \mu\text{g}\ell^{-1}$  retrouvée dans les lacs de E.L.A. Les concentrations observées sont de l'ordre de 10-20  $\mu\text{g}\ell^{-1}$  pour les lacs du bouclier. Dickson (1975) rapporte des concentrations de 30 à  $40 \mu\text{g}\ell^{-1}$  dans les lacs les plus acides de la Suède tandis que Scheider et al. (1979), dans les lacs de la région de Haliburton-Muskoka en Ontario, ont observé une concentration moyenne de  $50 \mu\text{g}\ell^{-1}$ .

#### 5.2.10 Statistiques descriptives sommaires par région hydrographique

Afin de compléter la description de l'information contenue dans les sections précédentes (5.2.2 à 5.2.9), des caractéristiques statistiques (moyenne, intervalle de confiance de la moyenne, écart-type, coefficient de variation, médiane, minimum et maximum) ont été calculées pour chacun des paramètres physico-chimiques d'intérêt et pour chacune des régions hydrographiques 01 à 10. L'interprétation détaillée de chacune de ces caractéristiques dépassant le cadre de cette étude, les résultats de ces calculs sont reportés à l'annexe B. On présente cependant au tableau 5.6 les moyennes régionales et les intervalles de confiance de ces moyennes (exprimées en pourcentages) pour chaque paramètre physico-chimique d'intérêt. On peut constater de nouveau la diversité dans la composition physico-chimique des eaux des différentes régions. Les eaux de la rive sud du Saint-Laurent (régions 01, 02, 03) sont les plus minéralisées avec une dominance des cations calcium et magnésium et de l'anion bicarbonates. Pour leur part, les

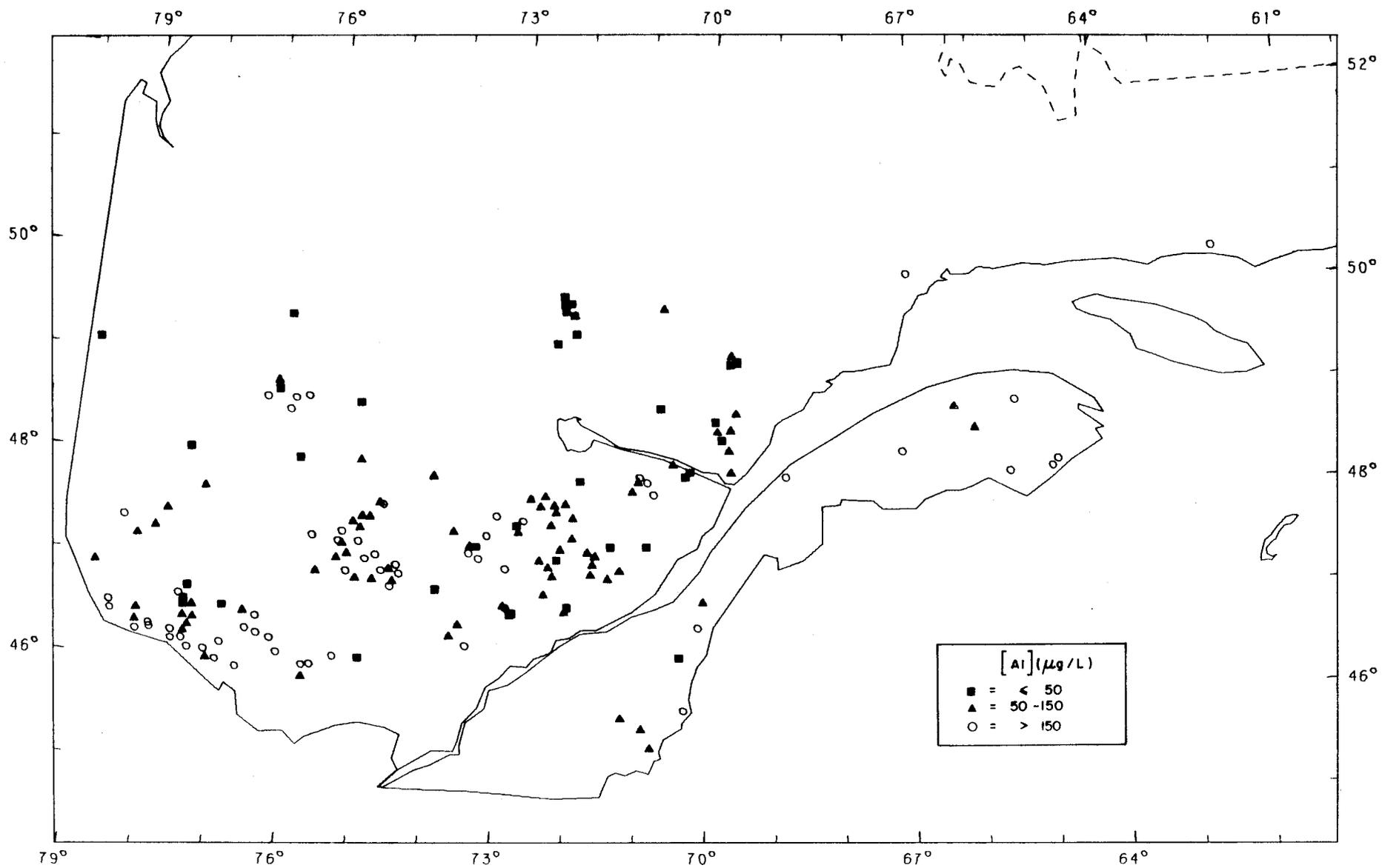


Figure 5.10 . Classification des lacs selon les valeurs de l'aluminium total ( été 1980 ).

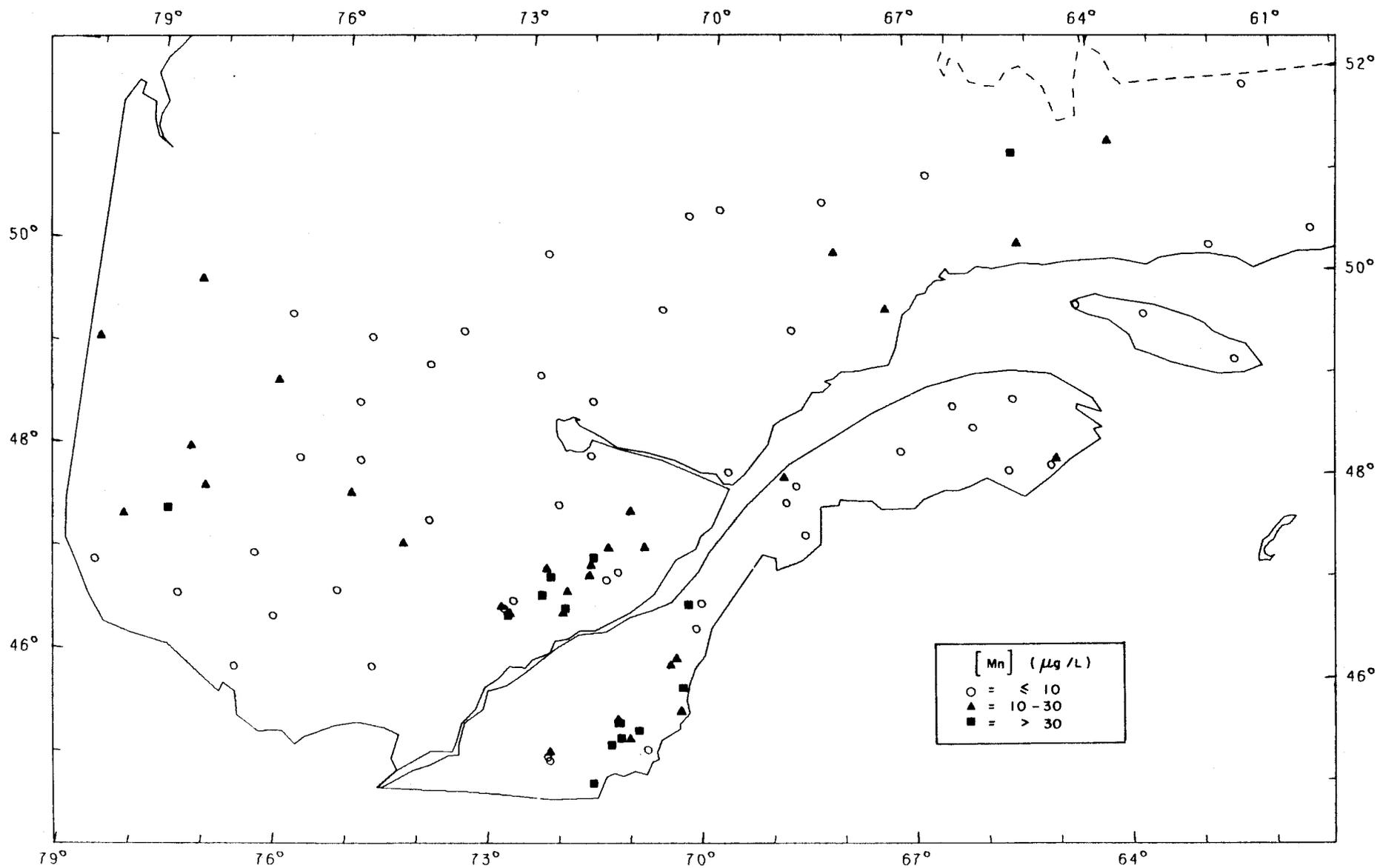


Figure 5.11 . Classification des lacs selon les valeurs du manganèse total ( été 1980 ) .

Tableau 5.6 : Composition physico-chimique des lacs du Québec: moyenne et intervalle de confiance (à 95%) de la moyenne en (%) par région hydrographique

Région hydrographique	Nombre de lacs	Conductivité ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Ca <sup>++</sup> ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ )	Mg <sup>++</sup> ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ )	H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eqL}^{-1}$ )	Al ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	Mn ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )
01 et 02	19	71 ( $\pm 34\%$ )	610 ( $\pm 40\%$ )	132 ( $\pm 38\%$ )	44 ( $\pm 45\%$ )	8 ( $\pm 25\%$ )	101 ( $\pm 18\%$ )	32 ( $\pm 31\%$ )	603 ( $\pm 43\%$ )	0,7 ( $\pm 111\%$ )	75 ( $\pm 65\%$ )	15 ( $\pm 53\%$ )
03	11	57 ( $\pm 35\%$ )	326 ( $\pm 44\%$ )	150 ( $\pm 29\%$ )	81 ( $\pm 51\%$ )	22 ( $\pm 32\%$ )	109 ( $\pm 11\%$ )	88 ( $\pm 81\%$ )	282 ( $\pm 47\%$ )	0,5 ( $\pm 90\%$ )	80 ( $\pm 318\%$ ) [2]	163 ( $\pm 156\%$ )
04	74	32 ( $\pm 16\%$ ) [71]	194 ( $\pm 25\%$ )	63 ( $\pm 10\%$ )	36 ( $\pm 14\%$ )	19 ( $\pm 11\%$ )	135 ( $\pm 4\%$ )	11 ( $\pm 9\%$ )	91 ( $\pm 56\%$ ) [71]	2,8 ( $\pm 32\%$ ) [71]	65 ( $\pm 18\%$ ) [68]	15 ( $\pm 53\%$ ) [12]
05	50	20 ( $\pm 5\%$ ) [49]	97 ( $\pm 8\%$ )	42 ( $\pm 10\%$ )	22 ( $\pm 14\%$ )	8 ( $\pm 13\%$ )	101 ( $\pm 5\%$ )	9 ( $\pm 11\%$ )	27 ( $\pm 41\%$ )	11,6 ( $\pm 59\%$ ) [49]	126 ( $\pm 214\%$ ) [45]	23 ( $\pm 30\%$ ) [20]
06	29	31 ( $\pm 32\%$ ) [25]	167 ( $\pm 37\%$ )	52 ( $\pm 29\%$ )	28 ( $\pm 18\%$ )	11 ( $\pm 45\%$ )	79 ( $\pm 6\%$ )	15 ( $\pm 60\%$ ) [12]	118 ( $\pm 122\%$ ) [12]	6,9 ( $\pm 78\%$ ) [25]	158 ( $\pm 23\%$ ) [20]	13 ( $\pm 100\%$ ) [9]
07	32	12 ( $\pm 25\%$ ) [13]	69 ( $\pm 17\%$ )	28 ( $\pm 14\%$ )	26 ( $\pm 23\%$ )	9 ( $\pm 33\%$ )	65 ( $\pm 9\%$ )	22 ( $\pm 36\%$ ) [21]	33 ( $\pm 58\%$ ) [16]	4,4 ( $\pm 68\%$ ) [18]	143 ( $\pm 40\%$ ) [13]	14 ( $\pm 50\%$ ) [15]
08	14	28 ( $\pm 54\%$ )	128 ( $\pm 36\%$ )	62 ( $\pm 45\%$ )	39 ( $\pm 23\%$ )	16 ( $\pm 44\%$ )	90 ( $\pm 12\%$ )	12 ( $\pm 33\%$ )	69 ( $\pm 93\%$ )	8,9 ( $\pm 106\%$ )	166 ( $\pm 56\%$ ) [11]	15 ( $\pm 60\%$ ) [9]
10	22	-	100 ( $\pm 41\%$ )	59 ( $\pm 36\%$ )	31 ( $\pm 16\%$ )	18 ( $\pm 11\%$ )	33 ( $\pm 12\%$ )	13 ( $\pm 8\%$ )	190 ( $\pm 29\%$ )	0,9 ( $\pm 60\%$ )	-	-

Note: 1 - Le chiffre apparaissant entre crochets représente le nombre de mesures utilisées dans le calcul de la moyenne quand ce dernier est inférieur au nombre de lacs échantillonnés.

2 - HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> représente les valeurs d'alcalinité.

3 - Pour la région 10, on n'a pas considéré les données des deux lacs acides (pH < 5,0).

eaux de la rive nord (régions 04 à 10) en majeure partie sur le bouclier canadien, sont faiblement minéralisées (surtout les régions 05 et 07).

Du côté des cations, ce sont le calcium et le magnésium qui sont les principaux ions; en ce qui concerne les anions, les sulfates dominent dans les régions 04, 05, 07 et 08 tandis que les bicarbonates sont abondants dans les régions 01 à 03, 06 et 10. Par le simple examen des moyennes régionales, on peut ainsi identifier rapidement les régions les plus vulnérables à l'acidification (05 et 07) et les régions qui sont les plus affectées par les précipitations acides (04, 05, 07 et 08).

Afin de mieux préciser la composition physico-chimique des eaux lacustres retrouvées au Québec dans la région du bouclier, il s'avère intéressant de comparer ces valeurs obtenues avec celles provenant d'autres milieux comparables, soumis à des degrés plus ou moins avancés d'acidification par les précipitations. Le tableau 5.7 présente des valeurs d'ions majeurs rapportés pour certaines régions de la Scandinavie et de l'Amérique du Nord. On a indiqué par un astérisque les milieux reconnus comme non influencés par les précipitations acides.

A l'examen de ce tableau, on constate d'abord que les valeurs de conductivité, de calcium et de magnésium pour les régions hydrographiques 04 à 08 et 10 sont comparables à celles rapportées dans certaines régions de l'Ontario et un peu plus élevées que celles retrouvées en Scandinavie (en soustrayant la contribution marine). On peut donc en déduire que la région du bouclier canadien est aussi sensible à l'acidification que la Scandinavie en général. De plus, on remarque que les milieux reconnus comme influencés par les précipitations acides sont tous caractérisés par un rapport (bicarbonates/sulfates) inférieur à 1. Le fait de retrouver pour les régions hydrographiques 04 à 08 un rapport (bicarbonates/sulfates) plus petit que l'unité indique que cette partie du Québec peut être reconnue comme affectée par les précipitations acides. Par contre, en ce qui concerne le Nouveau-Québec, la

Tableau 5.7 : Composition physico-chimique des eaux lacustres de différents milieux oligotrophes de la Scandinavie et de l'Amérique du Nord.

	Source d'information	Nombre de lacs	Conductivité ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Ca <sup>++</sup> ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	Mg <sup>++</sup> ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )	H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq l}^{-1}$ )
Régions hydrographiques 04 à 08 du Québec	cette étude	199	27	141	50	30	13	104	12	66	6,5
* Nouveau-Québec (région 10)	cette étude	22	-	100	59	31	18	33	13	190	0,9
* Experimental lake area, Ontario	Dillon et al., 1980	-	19	80	74	39	10	63	-	62	-
* Labrador, Terre-Neuve	Dillon et al., 1980	-	19	80	54	21	12	60	-	160	-
Sudbury, Ontario	Dillon et al., 1980	-	87	280	110	63	22	530	-	0	-
Muskoka-Haliburton, Ontario	Dillon et al., 1980	-	33	150	72	36	13	170	-	100	-
Mont La Cloche, Ontario	Wright et Gressing, 1976	4	38	150	75	26	10	290	22	8	20
* Nouvelle-Ecosse	Wright et Gressing, 1976	29	-	100	25	135	5	54	135	80	-
* Manitoba	Wright et Gressing, 1976	17	-	170	82	44	13	62	42	182	-
* Georgia, E.U.	Wright et Gressing, 1976	5	-	345	75	149	26	32	149	398	-
* Minnesota, E.U.	Wright et Gressing, 1976	58	-	299	118	41	12	60	21	313	-
* Nord de la Norvège	Wright et Gressing, 1976	21	-	131	78	87	8	54	85	138	-
* Ouest de la Norvège	Wright et Gressing, 1976	25	-	38	14	44	4	33	40	23	-
Sud de la Norvège	Wright et Gressing, 1976	26	27	55	41	70	5	100	71	11	18
Centre-ouest de la Norvège	Wright et Gressing, 1976	23	13	18	16	50	3	33	46	13	6
Côte-ouest de la Suède	Wright et Gressing, 1976	12	72	280		330	20	200	440	0	43
Centre-ouest de la Suède	Wright et Gressing, 1976	6	47	75	80	165	15	200	170	-	22

\* lacs situés dans des régions non influencées par les précipitations acides.

composition physico-chimique des lacs échantillonnés indique que cette région n'est pas soumise à une acidification (rapport  $[\text{HCO}_3]/[\text{SO}_4] \gg 1$ ), à cause de sa localisation éloignée des sources de polluants responsables de l'acidité des précipitations.

### 5.3 Analyse globale de la variabilité spatiale des paramètres chimiques reliés au processus d'acidification des eaux lacustres

L'analyse de la variabilité spatiale, paramètre par paramètre, faite dans la section précédente, a permis d'identifier un certain nombre de régions où les valeurs observées de certains paramètres indiquent une sensibilité élevée et/ou d'une acidification avancée. Une analyse globale de la variabilité d'un ensemble de paramètres reliés à l'acidification est effectuée dans cette section au moyen de l'analyse factorielle des correspondances et de la classification ascendante hiérarchique. Après avoir mis en évidence l'intérêt de ces méthodes pour l'étude, on procède, dans un premier temps, à une analyse qui couvre l'ensemble des régions hydrographiques du Québec avec une répartition de lacs presque uniforme. Cette analyse a pour but de comprendre le comportement relatif des divers paramètres et de déterminer des groupes de stations ou zones possédant des caractéristiques semblables pour l'ensemble des paramètres considérés. Une seconde analyse relative aux données des lacs situés sur le bouclier canadien, donc dans une zone reconnue comme vulnérable à l'acidification, est ensuite effectuée. L'utilisation des méthodes multivariées sur les données du bouclier vise à mettre en évidence les zones sensibles à l'acidification et à mieux comprendre, pour cette région, les relations entre paramètres caractéristiques de l'acidification.

#### 5.3.1 Description de la méthode

Par l'utilisation de méthodes statistiques multivariées, on vise à:

- i) identifier les interrelations entre paramètres reliés au processus d'acidification;
- ii) discerner, dans l'ensemble des lacs échantillonnés, divers groupes de lacs ayant un comportement physico-chimique similaire et décrire les caractéristiques principales des groupements obtenus;
- iii) déterminer, à partir des groupements obtenus, des zones géographiques de sensibilité plus ou moins grandes ou d'acidification plus ou moins avancée.

Les méthodes multivariées qui permettent l'étude globale d'un ensemble de paramètres mesurés à plusieurs stations permettent d'atteindre adéquatement ces objectifs. En effet, l'analyse paramètre par paramètre effectuée précédemment (section 5.2), demande beaucoup d'efforts et rend difficile la comparaison des comportements relatifs des divers paramètres. L'analyse factorielle des correspondances (AFC) et la classification ascendante hiérarchique (CAH) sont les deux méthodes statistiques multivariées qui ont été choisies pour effectuer l'analyse globale de la variabilité spatiale des paramètres reliés au processus d'acidification des eaux lacustres. Le potentiel d'utilisation et l'intérêt de l'utilisation conjointe de ces deux méthodes, pour l'analyse globale de données de qualité, ont déjà été mis en évidence (Lachance et al., 1979; Bobée et al., 1981; Lachance et Bobée, 1981). Une description concise des principales caractéristiques de ces deux méthodes a été donnée par Lachance et al. (1979).

La méthode d'analyse factorielle des correspondances (Benzécri et al., 1973; Lebart et Fenelon, 1973) est un outil mathématique utilisé fréquemment pour l'analyse de grands tableaux de données; il s'agit, en fait, d'une analyse en composantes principales considérant une métrique (distance) particulière entre points représentatifs; cette méthode possède de nombreux avantages sur l'analyse en composantes principales (symétrie, stabilité en particulier).

De manière sommaire, l'AFC permet de représenter simultanément dans un espace factoriel les points paramètres et les points observations représentant respectivement les vecteurs-colonnes et les vecteurs-lignes d'un tableau de données défini préalablement. L'examen des proximités et des éloignements entre ces différents points constitue l'essence de l'analyse de la variabilité spatiale. En effet, en vertu du principe barycentrique spécifique à l'AFC dans la représentation sur les axes factoriels, chaque point paramètre (observation) est le centre de gravité du groupe de points observations (paramètres).

Suite à l'application de l'AFC, l'examen des proximités entre les points dans l'espace factoriel est rendu plus objectif et systématique par l'utilisation de la méthode de classification ascendante hiérarchique (Jambu, 1972; 1976), qui permet de retenir le nombre d'axes factoriels désirés.

La CAH permet, à partir des distances entre chaque paire de points, de regrouper de manière automatique et objective, les points observations en classes et d'ordonner les groupes de points, de façon à visualiser la hiérarchie du classement obtenu; cette méthode qui permet de prendre en compte les projections des points sur le nombre désiré d'axes factoriels (3 ou 4 par exemple) donne plus d'information que l'examen visuel dans un plan factoriel où l'on ne peut considérer que 2 axes à la fois. La caractérisation de la variabilité spatiale résulte de l'interprétation en fonction des points paramètres, des regroupements des points observations.

### 5.3.2 Variabilité spatiale: ensemble du Québec

#### Données utilisées

Les données estivales recueillies par le réseau-lacs ont été retenues pour cette étude de la variabilité spatiale des paramètres caractéristiques de l'acidification pour l'ensemble du Québec; en effet, les données de ce réseau couvrent l'ensemble des régions hydrographiques

étudiées avec une répartition de lacs presque uniforme (figure 4.1). La prise en compte de l'ensemble des données aurait pu rendre l'interprétation plus délicate et subjective en raison d'une densité de stations très variable suivant les régions. En retenant uniquement ces données, on espère ainsi faire ressortir des similitudes de comportement de paramètres qu'on retrouve seulement à une grande échelle et vérifier si, à cette échelle, les groupes de stations qui ont des caractéristiques semblables correspondent à des zones géographiques de plus ou moins grande vulnérabilité à l'acidification.

Parmi l'ensemble des paramètres mesurés par le réseau, les 5 paramètres suivants ont été retenus; ce sont le pH (de terrain), la somme des concentrations de calcium et de magnésium, l'alcalinité (mesurée par titrage), les sulfates et la conductivité (de terrain). Ces paramètres ont été choisis en raison de leur importance dans les processus d'acidification des eaux de surface, soit comme indices de minéralisation ou de sensibilité (alcalinité, conductivité, calcium + magnésium), soit comme mesures d'acidification (alcalinité, pH, sulfates).

D'autres paramètres importants, reliés à l'acidification, n'ont pu être considérés à cause de l'absence de mesures (métaux traces), du trop grand nombre de valeurs manquantes (aluminium) ou du trop grand nombre de valeurs observées inférieures au seuil de détection analytique (manganèse).

En plus des 5 paramètres considérés comme variables actives dans l'AFC, 7 autres paramètres ont été retenus comme variables supplémentaires: ce sont le calcium, le magnésium, le pH mesuré au laboratoire, l'alcalinité calculée à partir du carbone inorganique total et du pH de terrain, le carbone organique total, l'altitude du lac et le volume du lac (estimé à partir du produit de la superficie et de la profondeur maximum). Ces variables ne conditionnent pas les résultats de l'analyse, car on leur attribue un poids nul. Elles peuvent cependant fournir une aide utile dans l'interprétation par leur position dans les plans factoriels.

Des 74 lacs du réseau échantillonnés durant l'été 1980, 9 ont dû être exclus de l'analyse, car leur couleur élevée ( 50 Pt) laisse croire que ces lacs présentent une forte teneur en acide humique. Ce type de lacs est habituellement à un stade de dystrophie plus ou moins avancé et a un comportement différent face à l'acidification (Auclair, 1981).

### Codage binaire

L'AFC portant sur plusieurs variables qui n'ont pas nécessairement la même plage de variation, il est intéressant dans ce cas de procéder à un codage binaire des données. Chaque valeur  $X_{ij}$  du tableau à traiter,  $i$  étant l'indice des lacs ( $i = 1$  à 65) et  $j$  l'indice des paramètres mesurés ( $j = 1$  à 12), est transformée en un vecteur ligne binaire. Le nombre de positions dans ce vecteur ligne dépend du nombre de classes choisies. Dans le cas présent, on a choisi de distinguer pour chaque paramètre  $j$ , 4 classes quasi-équiprobables (i.e. d'effectifs à peu près identiques). Chaque colonne du tableau de départ est ainsi décomposée en 4 colonnes contenant seulement des "0" ou des "1". Le tableau 5.8 montre la liste des seuils utilisés pour le codage. Le passage de la classe 1 à la classe 4 représente toujours une augmentation de la valeur du paramètre. Par exemple, une valeur de conductivité égale à 28  $\mu\text{S}/\text{cm}$  est remplacée par le vecteur (0, 1, 0, 0) puisque la valeur 28 appartient à la deuxième classe de conductivité. Le codage des données permet d'homogénéiser les plages de variations des paramètres, tout en éliminant l'effet des valeurs anormalement élevées ou faibles pouvant résulter d'erreur de mesure ou de transcription. Cette transformation initiale des données permet donc d'assurer une plus grande stabilité à l'analyse effectuée et d'atteindre ainsi un niveau d'interprétation plus fin. La perte d'information due au codage est relativement faible lorsque le nombre de classes est assez élevé comme c'est le cas ici.

Tableau 5.8 : Valeurs des seuils utilisés pour chaque variable dans le codage binaire des données du réseau-lacs (été 1980).

CLASSE	Seuils inférieurs et supérieurs des classes											
	Variables actives					Variables supplémentaires						
	pH terrain	conductivité (µS/cm)	alcalinité(m.) (meq/l)	SO <sub>4</sub> (meq/l)	Ca+Mg (meq/l)	Ca (meq/l)	Mg (meq/l)	pH lab.	alcalinité (c.) (meq/l)	altitude (m)	volume (km <sup>3</sup> )	COT (mg C/l)
1	<5,5	<17,5	<0,05	<0,07	<0,14	<0,08	<0,03	<5,65	<0,025	<230	<0,002	<7,6
2	5,5 à 6,2	17,5 à 32,0	0,05 à 0,15	0,07 à 0,10	0,14 à 0,25	0,08 à 0,14	0,03 à 0,05	5,65 à 6,25	0,025 à 0,12	230 à 320	0,002 à 0,01	7,6 à 9,9
3	6,2 à 7,3	32,0 à 100,0	0,15 à 0,60	0,10 à 0,122	0,25 à 0,85	0,14 à 0,57	0,05 à 0,1	6,25 à 7,25	0,12 à 0,7	320 à 430	0,01 à 0,07	9,9 à 11,4
4	>7,3	>100,0	>0,60	>0,122	>0,85	>0,57	>0,1	>7,25	>0,7	>430	>0,07	>11,4

Etude des points paramètres

L'AFC appliqué au tableau des 20 variables (5 paramètres actifs divisés chacun en 4 classes) pour les 65 lacs du réseau permet d'obtenir une représentation synthétique dans un espace factoriel, de ce vaste ensemble de valeurs. Les premiers axes principaux de cet espace expliquent les pourcentages de variabilité suivants par ordre décroissant:

Axe factoriel	1	2	3	4	5	6	7
Variabilité relative (%)	25,8	17,7	15,1	8,6	6,3	5,9	5,2
Variabilité cumulée (%)	25,8	43,5	58,6	67,2	73,5	79,4	84,6

Les trois premiers axes expliquent près de 60% de la variabilité totale, tandis qu'il faut considérer au moins 7 axes factoriels pour expliquer 85% de la variabilité totale.

La figure 5.12, qui montre la projection des points paramètres sur le plan formé par les deux premiers axes, permet de décrire les principales variations communes à l'ensemble des paramètres. On peut constater que l'axe 1 décrit surtout une opposition entre les valeurs extrêmes des paramètres. Cet axe explique donc la minéralisation des lacs en opposant surtout les valeurs fortes des paramètres (conductivité, (calcium + magnésium), alcalinité et pH) aux valeurs faibles de ces mêmes paramètres. L'axe 2, pour sa part, explique un effet secondaire en opposant principalement les valeurs intermédiaires PH3, CD3, CM3, AL3 aux valeurs fortes CM4, CD4 et AL4. Et enfin, on pourrait voir sur l'axe 3, qui explique un effet résiduel, une séparation entre les paramètres de classe 2 et les paramètres des classes 1 et 3.

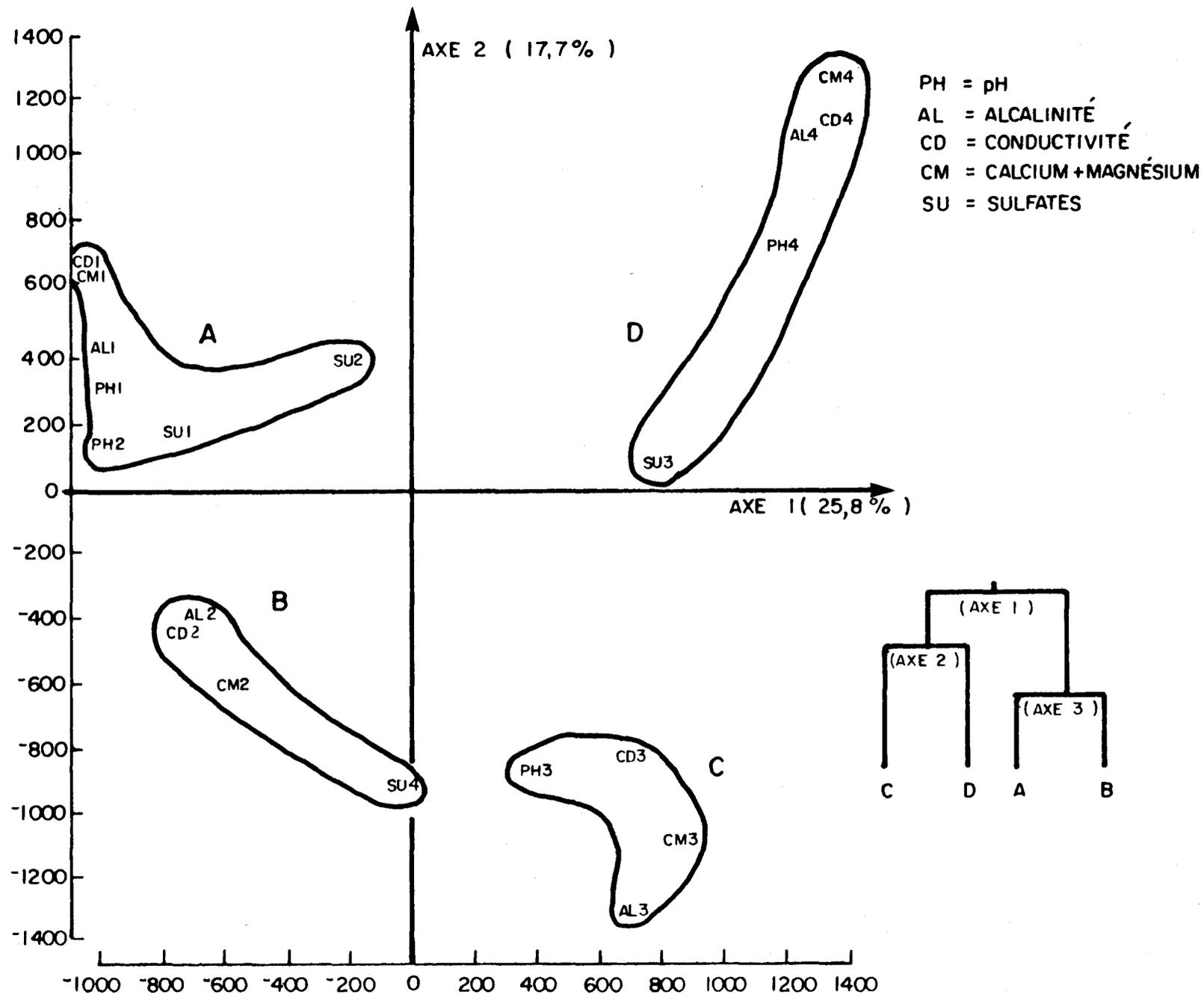


Figure 5. 12. Représentation dans le plan des axes 1 et 2 des points paramètres et regroupement des points en 4 classes : données du réseau-lacs.

En consultant le tableau 5.9, on constate que l'inertie due aux sulfates n'est expliquée vraiment que sur les axes 4, 5, 6 et 7. Il en est de même pour les faibles valeurs de pH, ce qui laisse penser que les variations spatiales du pH et des sulfates sont de nature plutôt particulière et ne suivent pas le comportement de l'ensemble des autres paramètres. On remarque, en effet, à la figure 5.12, que les paramètres liés à la minéralisation de l'eau (conductivité, (calcium + magnésium), alcalinité) sont, pour une classe donnée, toujours voisins dans la représentation graphique. Par contre, les sulfates ne suivent pas cette tendance générale des paramètres caractéristiques de la minéralisation. Cette observation suggère que la provenance des sulfates dans les lacs étudiés est assez peu liée à la nature géologique des bassins versants, mais a une composante importante due au transport atmosphérique sur de grandes distances des sulfates d'origine anthropique.

En appliquant la CAH aux coordonnées des points paramètres sur les 7 premiers axes principaux, on obtient 4 groupes de points (figure 5.12). De façon générale, les groupes A, B, C et D correspondent respectivement aux classes 1, 2, 3 et 4 des paramètres. On a de plus indiqué sur l'arbre hiérarchique le numéro de l'axe principalement responsable des séparations d'un groupe en sous-groupes. On peut ainsi confirmer l'opposition des groupes C et D sur l'axe 2 et l'opposition des groupes A et B sur l'axe 3. En outre, le fait de retrouver généralement dans un même groupe les points représentant la même classe de valeurs confirme l'observation faite précédemment que les paramètres de minéralisation (conductivité, calcium + magnésium) sont fortement interreliés, alors que le pH et surtout les sulfates se comportent plutôt différemment.

L'interprétation de la position des paramètres supplémentaires, dans l'espace factoriel, a permis de vérifier (en raison de la proximité des points représentatifs) qu'aucun changement important ne serait survenu dans l'analyse, si on avait utilisé le pH de laboratoire au lieu du pH de terrain, l'alcalinité calculée avec le pH de terrain, au lieu de l'alcalinité mesurée et enfin, les cations calcium et magnésium

Tableau 5.9 : Qualité de la représentation des points paramètres dans l'espace factoriel selon le nombre de dimensions retenues.

Paramètres	Contribution relative cumulée	
	3 axes (%)	7 axes (%)
PH1	17,3	88,8
PH2	39,2	79,7
PH3	40,5	92,6
PH4	64,4	86,6
CD1	85,3	87,7
CD2	74,9	78,7
CD3	63,3	80,0
CD4	68,8	79,0
AL1	61,1	71,7
AL2	61,1	71,4
AL3	79,3	84,6
AL4	85,0	91,2
SU1	37,7	71,4
SU2	8,6	98,6
SU3	22,6	89,7
SU4	25,5	87,5
CM1	83,9	86,8
CM2	78,2	80,7
CM3	85,9	91,0
CM4	87,7	92,1

PH = pH, CD = conductivité, AL = alcalinité, SU = sulfates,  
 CM = calcium + magnésium

considérés séparément au lieu de leur somme. Les autres paramètres supplémentaires, altitude, volume et carbone organique total n'ont montré aucune similitude de variation avec les autres paramètres, ce qui traduit leur comportement particulier et ne permet pas leur utilisation dans l'interprétation des données considérées.

#### Etude des points stations

Le nombre de lacs considérés étant assez important (65), il devient fastidieux d'étudier la position de chacun des lacs dans le plan des deux premiers axes factoriels, d'autant plus que ces deux axes expliquent seulement 44% de l'inertie totale. En utilisant les coordonnées des points stations sur les 7 premiers axes factoriels, on a obtenu, par l'application de la CAH, un regroupement des lacs en 4, 7 ou 9 classes selon le niveau d'interprétation désiré. La représentation de la hiérarchie du classement est indiquée à la figure 5.13 et la composition des 9 groupes de stations est définie au tableau 5.10.

L'interprétation de la signification du classement obtenu est faite en représentant simultanément dans l'espace factoriel les centres de gravité des groupes de points stations et les points paramètres (figure 5.14). Grâce à une des propriétés de l'AFC (effet barycentrique), une proximité entre un ou plusieurs points paramètres et le centre de gravité d'un groupe de points stations implique une caractérisation de ces stations par le (ou les) point(s) paramètre(s). Sur la figure 5.14, qui montre la double représentation dans le plan des axes 1 et 2 des points paramètres et des centres de gravité des groupes de points stations, on constate, par exemple, une certaine proximité entre les centres de gravité des groupes 8 et 9 et les points PH4, AL4, CD4 et CM4. Les groupes 8 et 9 sont donc caractérisés par des valeurs fortes de (calcium + magnésium), conductivité, alcalinité et pH.

Sur la représentation de l'arbre hiérarchique (figure 5.13), on a indiqué les points paramètres qui ont une contribution importante à la formation des groupes. Une forte contribution est indiquée par le

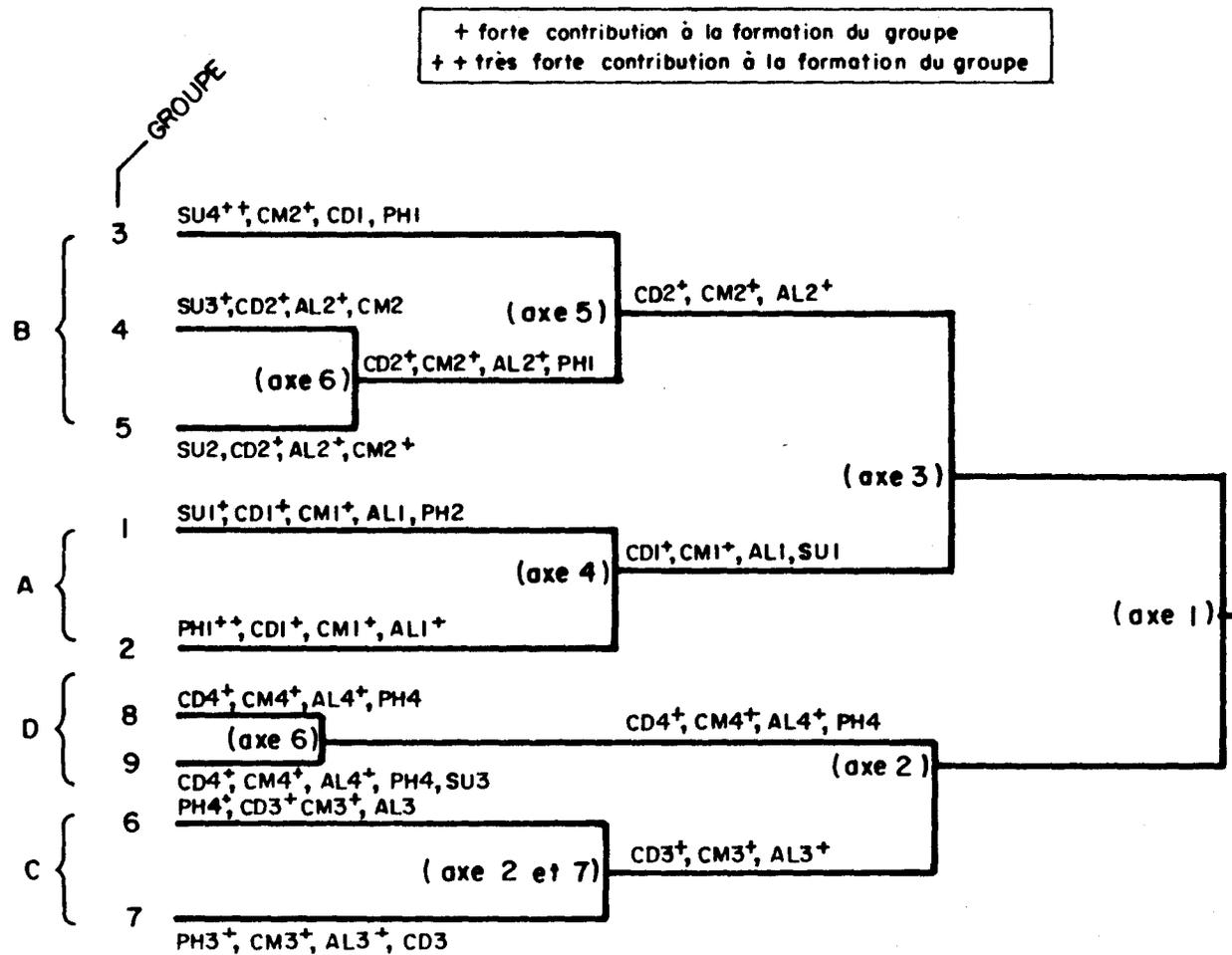


Figure 5.13 . Hiérarchie du classement et caractérisation des lacs du réseau .

Tableau 5.10 : Composition des 9 groupes de stations du réseau-lacs déterminés par la CAH.

groupe	numéro du lac	région hydro-graphique	code SQE	latitude		longitude	
				(degrés)	(minutes)	(degrés)	(minutes)
1	21	07	412	49	41	68	47
	42	05	558	48	12	75	14
	49	06	565	49	52	70	46
	52	07	568	51	24	65	17
	53	07	569	50	52	69	55
	54	07	570	50	57	68	19
	55	07	571	50	30	65	15
	60	07	576	51	28	63	44
	61	07	577	51	55	61	30
	62	07	578	51	12	66	40
	53	07	579	50	27	68	08
2	15	07	335	49	53	67	20
	22	04	445	47	25	74	30
	57	07	573	50	22	62	15
	58	07	574	50	26	60	38
	59	07	575	51	35	58	49
	69	08	585	48	54	76	35
3	9	04	305	46	55	79	00
	10	04	310	46	35	76	19
	13	05	328	46	56	72	50
	34	04	549	46	42	77	44
	35	04	550	46	54	75	25
	36	04	551	47	11	76	41
	39	04	554	47	31	78	02
4	5	02	86	46	22	70	30
	14	07	330	48	17	69	43
	30	03	544	45	47	71	12
	43	05	559	47	54	72	14
	46	06	562	49	33	73	49
	47	06	563	50	22	72	35
	48	06	564	50	48	70	24
	51	06	567	48	56	71	47
	72	08	588	49	25	75	13

Tableau 5.10 : (suite)

groupe	numéro du lac	région hydro- graphique	code SQE	latitude		longitude	
				(degrés)	(minutes)	(degrés)	(minutes)
5	19	05	357	47	03	72	03
	37	04	552	47	52	75	20
	40	04	555	47	47	77	31
	44	06	560	47	52	71	10
	68	08	584	49	06	79	23
6	1	01	17	48	55	66	20
	16	04	342	46	03	76	48
	23	01	533	46	09	70	19
	26	01	536	48	42	66	02
	32	03	546	45	38	71	03
	67	08	583	48	09	77	48
7	3	03	38	45	23	72	11
	4	03	68	45	34	71	19
	7	03	141	45	25	72	13
	11	04	319	46	11	74	49
	24	01	534	48	18	64	53
	29	03	543	45	47	71	14
	31	03	545	45	11	71	33
	33	03	548	45	28	72	11
	38	04	553	47	24	78	40
8	18	01	344	48	22	64	48
	25	01	535	48	16	65	31
	27	02	538	48	14	68	53
	50	06	566	48	24	71	47
	73	13	589	49	13	62	00
	74	13	590	49	44	63	21
	75	13	591	49	52	64	23
9	2	01	18	48	29	67	08
	6	01	110	47	40	68	34
	8	02	254	48	09	68	42
	12	02	324	48	58	65	25
	17	01	343	47	59	68	51

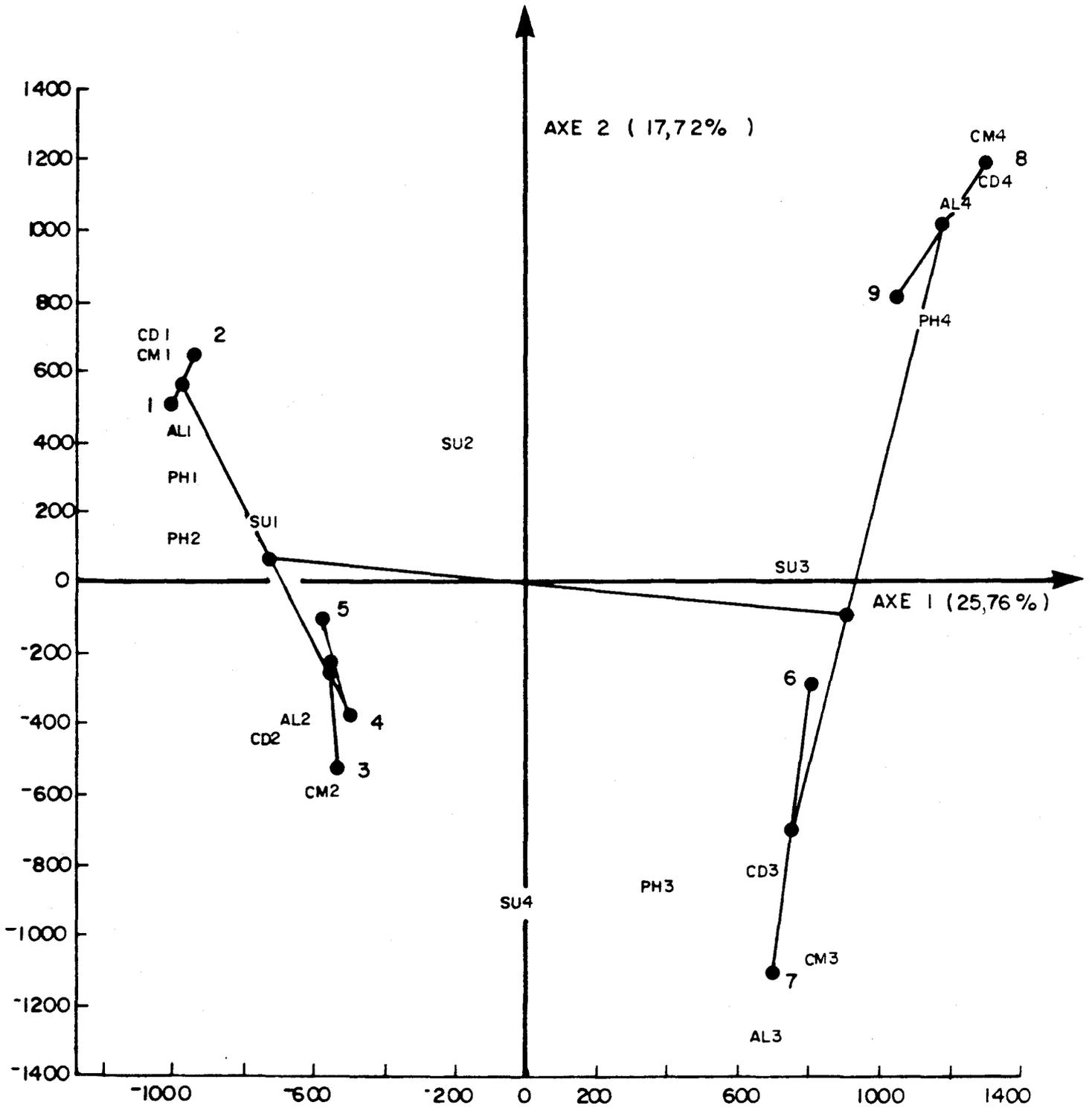


Figure 5.14 . Représentation dans le plan des axes 1 et 2 des points paramètres et des centres de gravité des groupes de points stations : données du réseau-lacs.

signe +. On a également indiqué sur l'arbre hiérarchique quel axe factoriel est le principal responsable de la séparation d'un groupe en sous-groupes.

Un premier niveau d'interprétation intéressant est obtenu en considérant uniquement 4 groupes de stations (figure 5.13). La séparation des groupes, qui se fait selon les axes 1, 2 et 3, résulte de valeurs plus ou moins élevées des paramètres de minéralisation (conductivité, calcium + magnésium, alcalinité). Le pH et les sulfates interviennent peu dans la formation de ces groupes.

En distinguant 9 groupes de stations, on obtient un autre niveau d'interprétation intéressant. Cette séparation en 9 groupes, obtenue sur les axes 4, 5, 6 et 7, est attribuable à la contribution des paramètres pH et sulfates (figure 5.13). On constate, par exemple, que les groupes 3, 4 et 5 correspondant à des lacs peu minéralisés se distinguent par une présence plus ou moins importante de l'anion sulfates (respectivement SU4, SU3 et SU2). Le groupe 3, caractérisé par des valeurs fortes de sulfates et des valeurs faibles de pH, correspondrait à la région la plus affectée par les précipitations acides; la région correspondant aux groupes 4 et 5 serait déjà affectée, mais à un degré moindre.

Les groupes 1 et 2 seraient les plus vulnérables à l'acidification par les précipitations acides à cause des valeurs très faibles d'alcalinité, de conductivité et de (calcium + magnésium). Cependant, les valeurs faibles de sulfates observées pour ces lacs indiquent qu'ils sont encore peu affectés par les précipitations acides. Parmi ces deux groupes, le groupe 2 semble le plus sérieusement menacé à cause des valeurs très faibles de pH qui caractérisent ce groupe (figure 5.13).

Les groupes 6 et 7, correspondant à une minéralisation plutôt élevée, se distinguent entre eux par des valeurs de pH plutôt élevées (PH4 et PH3 respectivement). Ils correspondraient donc à des régions non vulnérables à l'acidification. Quant aux groupes 8 et 9, leur

forte minéralisation, résultant de la présence sur leur bassin versant de roches et sols facilement altérables, les rend pratiquement insensibles aux apports acides atmosphériques.

#### Zones géographiques délimitées par les groupes de stations

Le numéro du groupe, auquel chaque lac appartient, a été reporté sur une carte du Québec montrant la répartition du réseau-lacs (figure 5.15). On constate que les zones qui correspondent aux 4 grandes classes de lacs de minéralisation plus ou moins élevée, sont bien délimitées géographiquement:

- La zone A correspondant aux lacs faiblement minéralisés (groupes 1 et 2) forme une bande qui comprend toute la Côte-Nord et une partie de la région à l'ouest du lac Saint-Jean. A l'intérieur de cette zone, on voit que les lacs du groupe 2, avec un pH plus faible, se retrouvent généralement plus au sud que les lacs du groupe 1.
- La zone B comprenant les lacs peu minéralisés (groupes 3, 4, et 5) couvre la région du Saguenay, le parc des Laurentides, la Mauricie, la région de l'Abitibi et une bande de territoire située au nord du lac Saint-Jean. Il est intéressant de constater que la région couverte par les lacs du groupe 3, qui serait la plus en voie d'acidification, correspond à la partie supérieure du bassin de l'Outaouais.
- Les lacs dont les eaux sont moyennement minéralisées (groupes 6 et 7) sont principalement situés dans la région de l'Estrie et dans la partie inférieure de la vallée de l'Outaouais (zone C). Les lacs des groupes 8 et 9 correspondant à une minéralisation très élevée sont situés dans la péninsule gaspésienne et sur l'île d'Anticosti (zone D).

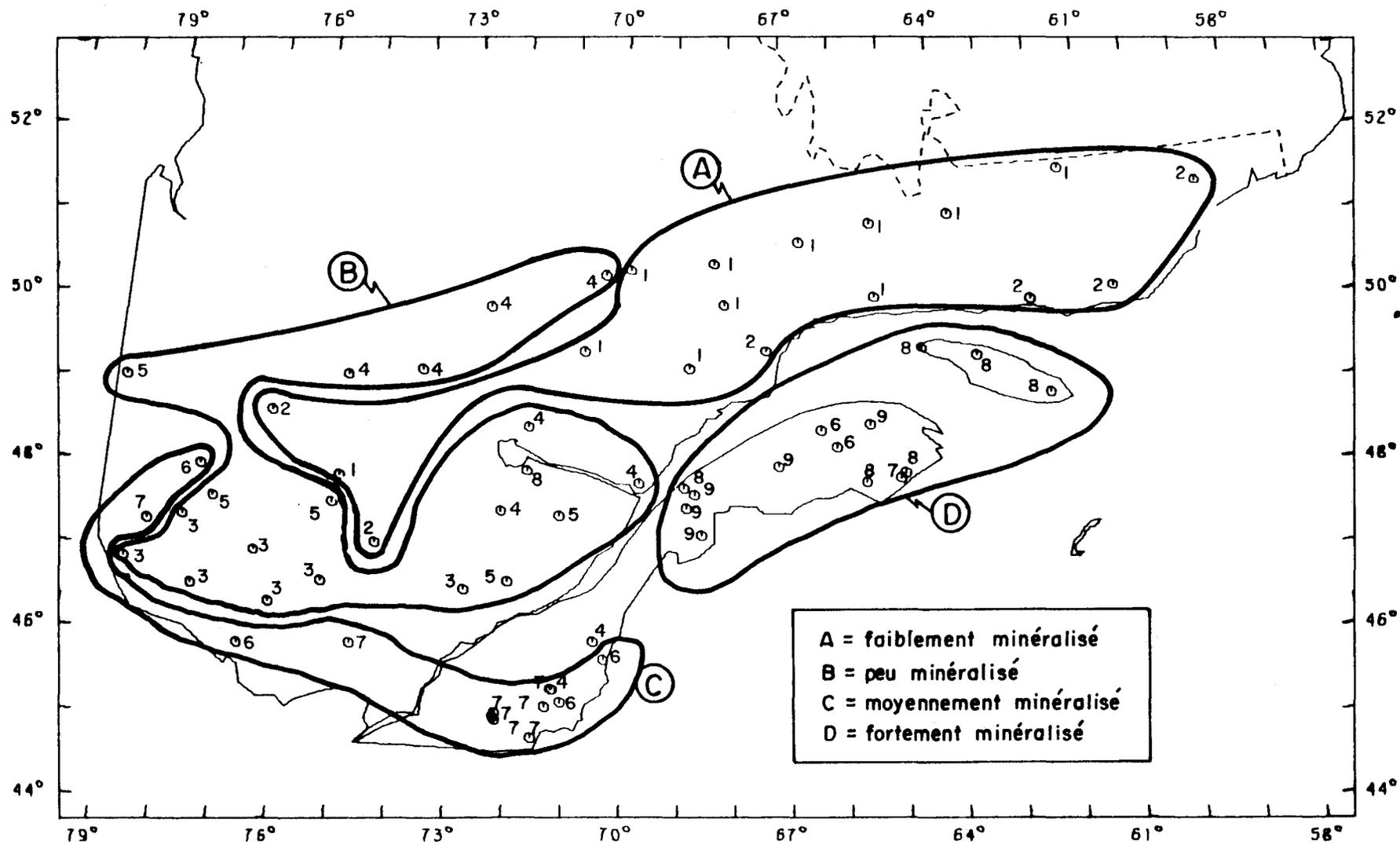


Figure 5.15. Répartition géographique à l'échelle du Québec des groupes de lacs déterminés par analyse multivariée.

### 5.3.3 Variabilité spatiale: région du bouclier

L'analyse de la variabilité spatiale faite à l'échelle du Québec au moyen de l'AFC et de la CAH a fait ressortir que le bouclier canadien (régions hydrographiques 04 à 08) est une région où les eaux lacustres sont peu minéralisées et par conséquent vulnérables à l'acidification. Il a été possible de distinguer à l'intérieur de cette grande région des zones plus ou moins affectées par l'acidification des précipitations. Cependant, le faible nombre de lacs (41) retenu pour l'analyse des données de la région du bouclier ne permet pas une étude de la variabilité spatiale à une échelle très fine. De plus, la gamme étendue de variation des paramètres à l'échelle du Québec nécessitait, lors du codage, de définir des classes correspondant à de grands intervalles de variation (tableau 5.6), ce qui peut masquer certaines fluctuations importantes dans une gamme plus réduite de variation. Pour ces différentes raisons, une étude particulière des données du bouclier a été effectuée.

#### Données utilisées

Toutes les données recueillies au cours de l'été 1980 sur les lacs du bouclier, dont la couleur est inférieure à 50 Pt, ont été retenues pour cette étude de la variabilité spatiale. Ainsi, les données concernant 93 lacs du projet Sauterelle et 15 lacs du projet Service canadien de la faune (SCF) viennent s'ajouter aux données des 41 lacs du réseau.

Parmi l'ensemble des paramètres mesurés sur chacun de ces 149 lacs, les 5 paramètres considérés dans l'analyse statistique précédente ont de nouveau été retenus, soit le pH (de terrain), l'alcalinité (reconstituée à partir du carbone inorganique et du pH de terrain), la conductivité (de terrain), les sulfates et le (calcium + magnésium). Pour les lacs du réseau, on a préféré utiliser l'alcalinité reconstituée plutôt que l'alcalinité mesurée dans un souci d'homogénéité (voir section 4.2.1).

En plus des 5 paramètres considérés comme variables actives dans l'AFC, 5 autres paramètres ont été retenus comme variables supplémentaires (c'est-à-dire qui ont un poids nul dans l'analyse mais sont représentés graphiquement); ce sont l'altitude du lac, la superficie du lac, le volume du lac (estimé à partir du produit de la profondeur maximum et de la superficie), la transparence et l'ISC. Ces variables ont été choisies en raison de leur disponibilité et de leur potentiel explicatif.

Puisque dans le projet SCF, les lacs ont été échantillonnés en surface au cours de l'été (section 4.1.1), et que cette méthodologie d'échantillonnage peut introduire des biais dans la mesure de certains paramètres comme le pH et l'alcalinité, on a attribué aux 15 lacs du projet SCF un poids nul dans l'AFC (observations supplémentaires). Le maximum d'information est ainsi utilisé, sans que les résultats de l'ensemble de l'analyse en soient affectés.

### Codage\_binaire

Comme lors de l'analyse précédente, un codage binaire des données a été effectué. On a choisi de distinguer pour chaque paramètre 3 classes quasi-équiprobables (d'effectifs à peu près similaires). Le tableau 5.11 montre la liste des seuils utilisés pour le codage.

Le nombre de classes choisies pour le codage résulte d'un compromis entre la perte d'information résultant du codage et la signification physique attribuée à chacune des classes. Une analyse préliminaire des données faite en considérant 5 classes (donc avec des intervalles plus réduits) a montré que les fluctuations des paramètres, attribuables à des erreurs d'échantillonnage et de mesure, pouvaient être plus grandes que l'intervalle correspondant à la classe. Par exemple, un point pouvait se trouver dans la classe 1 alors qu'il aurait dû être en 3. Il en résultait alors une impossibilité d'interpréter et d'expliquer la variabilité des paramètres.

Tableau 5.11 : Valeurs des seuils utilisés pour chaque variable dans le codage binaire des données du bouclier (été 1980).

CLASSE	Seuils inférieurs et supérieurs									
	Variables actives					Variables supplémentaires				
	pH	conduc- tivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	alcali- nité(m) ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	$\text{SO}_4$ ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	Ca+Mg ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	Alti- tude (m)	Super- ficie ( $\text{km}^2$ )	Volume ( $10^6\text{m}^3$ )	Trans- parence (m)	ISC
1	<5,43	<18,4	<11	<90	<130	<310	<0,40	<2,20	<3,4	<4,3
2	5,43 à 6,04	18,4 à 27,2	11 à 55	90 à 125	130 à 195	310 à 391	0,40 à 1,4	2,20 à 9,6	3,4 à 5,0	4,3 à 5,4
3	>6,04	>27,2	>55	>125	>195	>391	>1,4	>9,6	>5,0	>5,4

### Etude des points paramètres

L'AFC appliqué au tableau des 15 variables (5 paramètres actifs séparés chacun en 3 classes) pour les 134 lacs du bouclier permet de représenter dans un espace factoriel ce vaste ensemble de valeurs. Les trois premiers axes principaux de cet espace expliquent respectivement 29,3, 20,3 et 14,8% de la variabilité totale. En considérant la projection des points sur les 6 premiers axes factoriels, plus de 90% de la variabilité totale est ainsi expliquée par cette représentation.

La projection des points paramètres sur le plan des deux premiers axes principaux (figure 5.16) permet de décrire les principales relations entre paramètres. L'axe 1 met en opposition les valeurs fortes (classe 3) aux valeurs faibles (classe 1) des paramètres, tandis que l'axe 2 met en évidence les valeurs intermédiaires (classe 2). Le fait de retrouver voisins les points représentant une même classe indique la présence d'une bonne relation entre chacun des 5 paramètres. Cependant, la relation est plus forte entre le pH et l'alcalinité, ainsi qu'entre la conductivité et le (calcium + magnésium) qu'avec les sulfates. Le comportement particulier des sulfates déjà observé lors de l'analyse précédente, indique que la provenance des sulfates dans les lacs du bouclier est essentiellement d'origine atmosphérique et non d'origine géologique.

En ce qui concerne les paramètres supplémentaires, on peut observer sur la figure 5.16 que les points représentant les classes de l'ISC sont voisins des points représentant les classes des autres paramètres, particulièrement le pH et l'alcalinité. Ceci, en montrant le rôle intégrateur de l'ISC, met en évidence la forte relation inverse de ces paramètres avec le pH et l'alcalinité, l'ISC augmentant avec la diminution du pH et de l'alcalinité. On note également d'après les positions des points une certaine relation des paramètres de minéralisation avec l'altitude et la superficie du lac. Les lacs de faible taille et situés dans la partie amont des bassins versants sont moins minéralisés et par conséquent plus sensibles à l'acidification par les précipita-

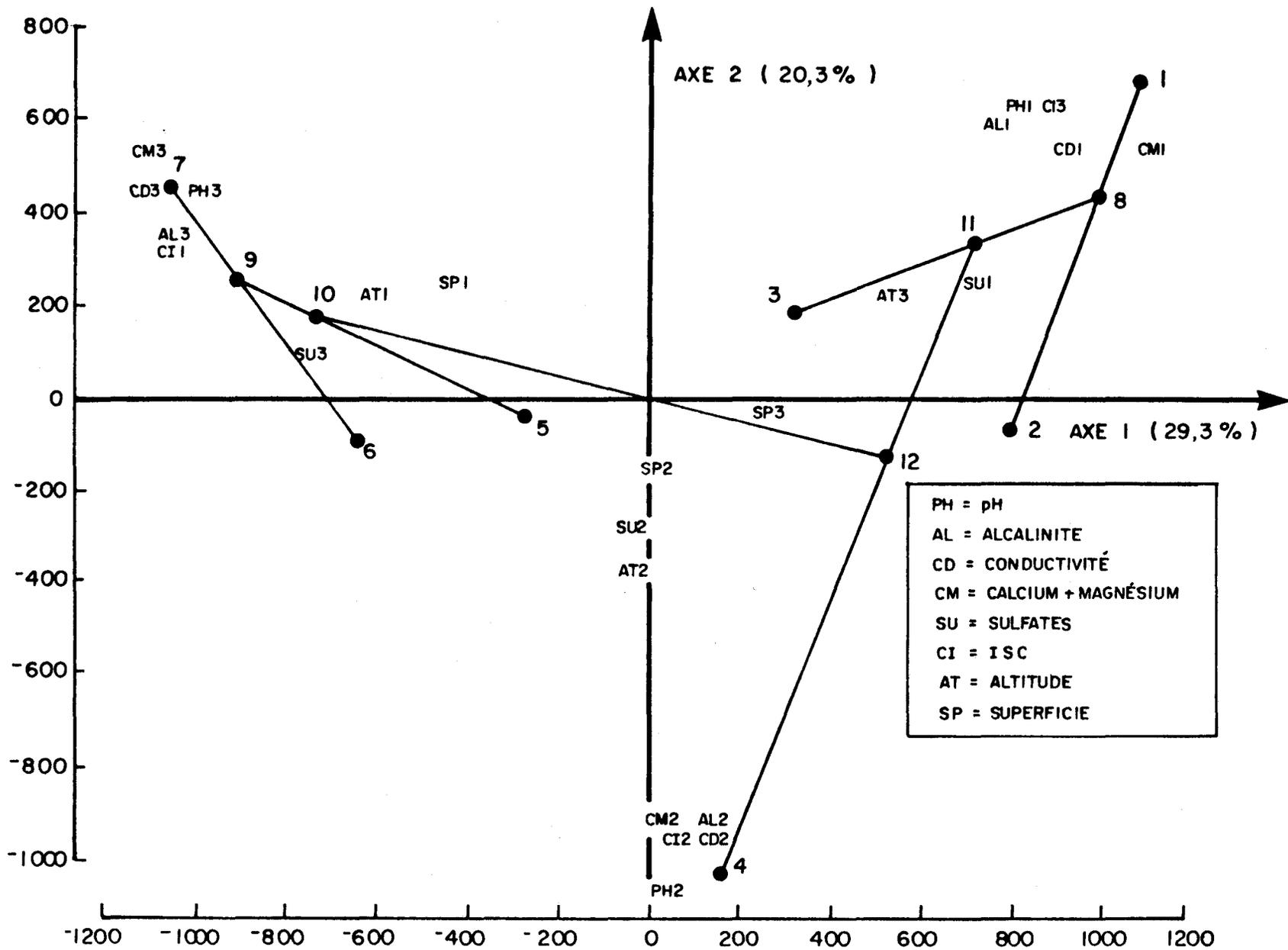


Figure 5.16 . Représentation dans le plan des axes 1 et 2 des points paramètres et des centres de gravité des groupes de points stations : données du bouquet été 1990

tions. Contrairement à la première étude plus globale (ensemble du Québec), ces paramètres ont un pouvoir explicatif en raison de la plus grande homogénéité physiographique et géologique du territoire. Les variables supplémentaires telles que le volume du lac et la transparence ne montrant pas de relation apparente avec les autres paramètres, ne sont pas représentés sur la figure 5.16.

#### Etude des points stations

Le nombre de lacs considérés dans l'analyse étant élevé (149), l'étude de la position des points stations dans l'espace factoriel ne peut être adéquatement effectuée que par l'utilisation d'une méthode de classification automatique. En utilisant les coordonnées des points stations sur les 6 premiers axes factoriels, on a obtenu par l'application de la CAH, un regroupement des lacs en un certain nombre de classes. La représentation de la hiérarchie du classement, en considérant 7 groupes de lacs, est montrée à la figure 5.17. Comme lors de l'analyse précédente, on a indiqué par les symboles + et ++ les points paramètres qui ont une contribution importante à la formation des groupes, et on a reporté sur le plan des axes 1 et 2 (figure 5.16), les centres de gravité des points stations.

Un niveau d'interprétation intéressant est obtenu en considérant uniquement 3 groupes de stations, soit les groupes codés 11, 4 et 10 (figure 5.17). La distinction de ces 3 grands groupes est obtenue principalement dans la direction des axes 1 et 2 (figure 5.16), le groupe 4 s'opposant au groupe 11 selon l'axe 2 et le groupe 10 s'opposant aux deux autres groupes sur l'axe 1. Cette séparation en 3 grands groupes résulte de valeurs plus ou moins élevées des 5 paramètres d'acidification considérés dans l'analyse.

La séparation des lacs en 7 groupes permet un niveau d'interprétation plus fin. Cette séparation, obtenue principalement selon les axes 3, 4 et 5, est attribuable à des contributions variables des valeurs plus ou moins élevées de pH et d'alcalinité d'une part, et des valeurs

+ forte contribution à la formation du groupe  
 ++ très forte contribution à la formation du groupe

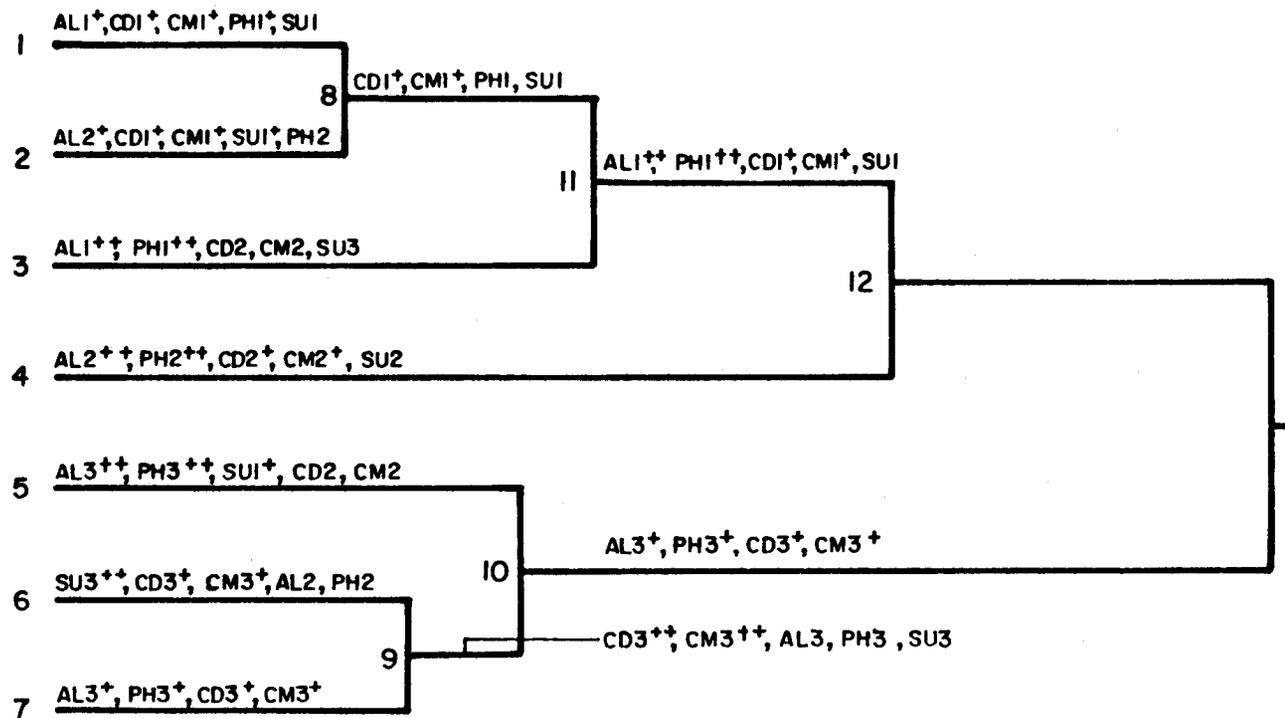


Figure 5.17. Hiérarchie du classement et caractérisation des lacs du bauchier.

plus ou moins élevées de conductivité et de (calcium + magnésium) d'autre part, les sulfates intervenant peu dans la formation des groupes sauf pour le groupe 6 (figure 5.17).

Les groupes 1 et 2 seraient les plus vulnérables à l'acidification à cause des valeurs très faibles de (calcium + magnésium) et de conductivité. Le groupe 1 comprend des lacs plus acides que le groupe 2; cependant, on ne peut considérer que ces lacs soient affectés par les précipitations à cause des valeurs très faibles de sulfates qu'on y retrouve.

Les groupes 3, 4 et 5 correspondent de manière générale à une assez faible minéralisation; cette minéralisation est relativement plus élevée que pour les deux premiers groupes (1 et 2) et par conséquent, les rend un peu moins vulnérables. Ces 3 groupes se distinguent entre eux par des valeurs de pH et d'alcalinité différentes, le groupe 3 étant le plus acidifié et le groupe 5 le moins acidifié. En considérant les valeurs de sulfates pour ces trois groupes, on peut en déduire que les groupes 3 et 4 sont affectés par le transport atmosphérique, le groupe 3 étant le plus affecté.

Les groupes 6 et 7, en raison des valeurs élevées de conductivité et de (calcium + magnésium), comprennent les lacs les moins sensibles à l'acidification. Ces deux groupes (surtout 6) seraient particulièrement affectés par les précipitations en raison des valeurs élevées de sulfates. L'acidification n'a cependant pas encore atteint un seuil critique, l'alcalinité et le pH étant plutôt élevés. Le groupe 6 serait cependant un peu plus acidifié par les effets du transport atmosphérique

#### Zones délimitées par les groupes de stations

Les numéros de groupes auxquels chaque lac appartient, ont été reportés sur une carte géographique de la région du bouclier (figure 5.18). Sur cette figure, on a indiqué pour chacun des groupes, les

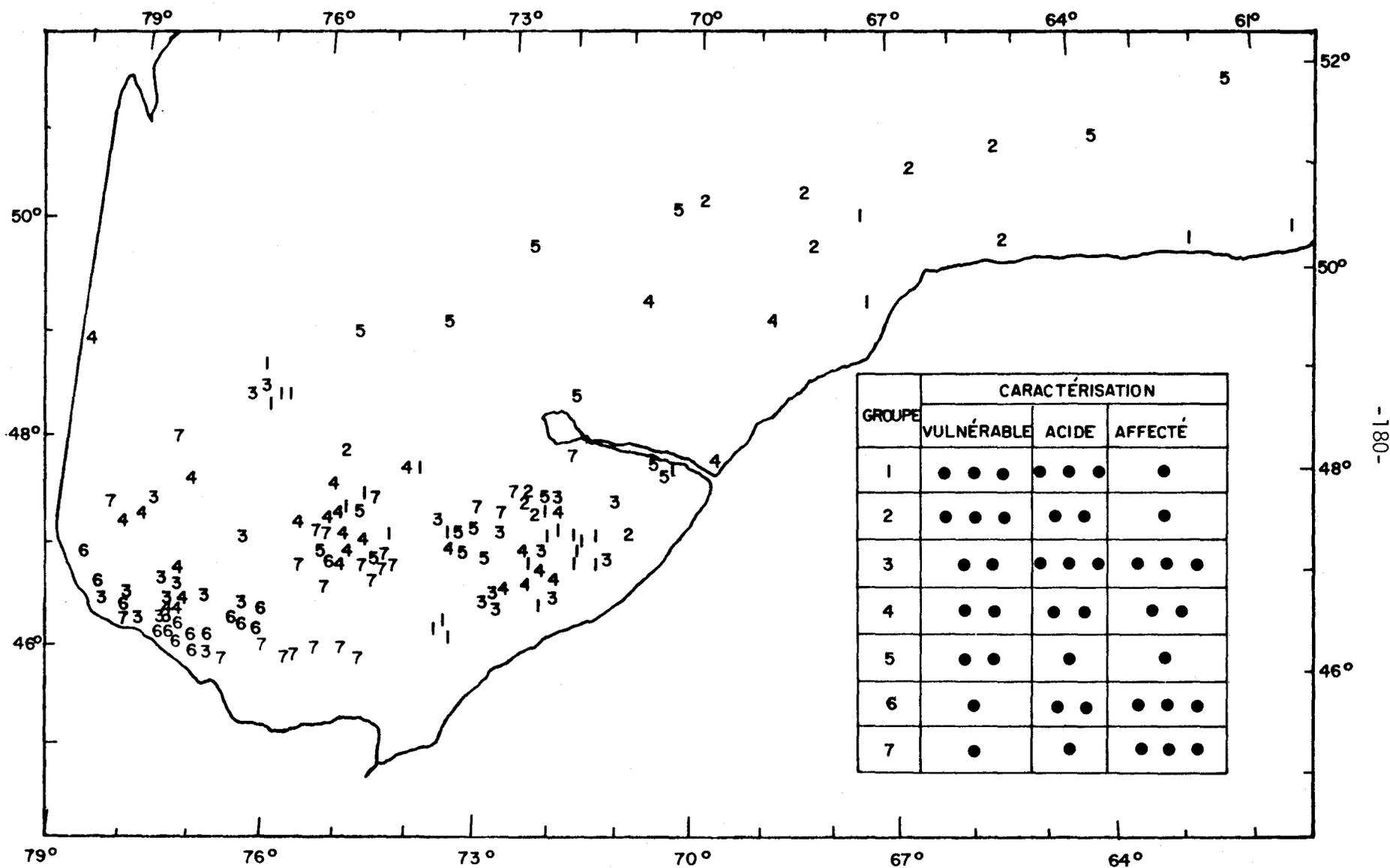


Figure 5.18. Répartition des groupes de lacs du bouclier déterminés par analyse multivariée, selon leur sensibilité et leur niveau d'acidification.

caractéristiques principales (vulnérable, acide, affecté) découlant de la contribution relative des points paramètres à la formation de ces groupes (cf. figure 5.17). Ces caractéristiques sont les suivantes:

- VULNERABLE OU SENSIBLE: traduit le niveau de minéralisation des eaux indiqué par les valeurs de calcium + magnésium et de conductivité;
- AFFECTE OU ACIDIFIE: indique le niveau d'acidification d'un lac en raison de sa teneur en sulfates;
- ACIDE: exprime le niveau d'acidité actuelle mesurée par le pH et l'alcalinité.

Il est important de préciser que cette classification des lacs exprime les tendances générales des variations des paramètres considérés dans l'analyse. Cette description ne peut tenir compte de toutes les particularités rencontrées spécialement en ce qui concerne le comportement des sulfates. En effet, ce paramètre a une faible contribution à la formation des groupes.

Afin de mieux localiser chacun des groupes de lacs, on a compté le nombre de lacs par région hydrographique et les résultats de ce dénombrement apparaissent au tableau 5.12. Une description plus détaillée de la localisation des lacs composant chacun des groupes est fournie au tableau 5.13. En examinant la figure 5.18, on observe une plus grande hétérogénéité spatiale que dans l'analyse globale précédente (figure 5.15), les lacs à l'intérieur d'une petite zone pouvant appartenir à trois ou quatre groupes différents. Cette variabilité spatiale à une petite échelle peut être expliquée par des différences morphométriques telles que la superficie et le volume du lac, l'altitude du lac et le temps de séjour des eaux. L'AFC a d'ailleurs fait ressortir une certaine relation des paramètres d'acidification avec quelques paramètres morphométriques, en particulier l'altitude et la superficie du lac.

Tableau 5.12 : Répartition selon les régions hydrographiques des groupes de lacs du bouclier déterminés par analyse multivariée

groupe de lacs	Nombre de lacs selon les régions hydrographiques					
	04	05	06	07	08	ensemble
1	3	14	2	5	4	28
2	0	4	0	7	0	11
3	14	10	1	0	2	27
4	15	8	1	2	1	27
5	2	5	6	2	1	16
6	15	0	0	0	0	15
7	19	4	1	0	1	25
ensemble	68	45	11	16	9	149

Tableau 5.13 : Composition des 7 groupes de stations sur le bouclier déterminés par la CAH.

groupe	numéro du lac	région hydro-graphique	code SQE	latitude		longitude	
				(degrés)	(minutes)	(degrés)	(minutes)
1	15	07	335	49	53	67	20
	22	04	445	47	25	74	30
	57	07	573	50	22	62	15
	58	07	574	50	26	60	38
	69	08	585	48	54	76	35
	87	07	614	46	50	72	06
	88	06	615	47	24	71	41
	90	05	617	47	13	71	44
	91	05	619	47	19	71	43
	93	05	621	47	30	71	28
	95	05	623	47	16	72	22
	99	05	618	47	11	71	29
	104	05	655	47	49	72	17
	130	05	681	48	06	74	08
	157	08	709	48	38	76	22
	159	08	711	48	47	76	06
	160	08	712	48	45	76	18
	161	06	713	48	16	70	19
	165	05	717	47	26	73	32
	167	05	719	47	34	72	02
	168	05	720	47	27	72	12
	173	05	725	47	26	71	48
	174	05	726	46	32	73	45
175	05	727	46	39	73	38	
176	05	728	46	27	73	31	
183	04	735	47	48	74	54	
188	04	740	47	39	75	09	
233	07	785	50	45	67	25	
2	42	05	558	48	12	75	14
	52	07	568	51	24	65	17
	53	07	569	50	52	69	55
	54	07	570	50	57	68	19
	55	07	571	50	30	65	15
	59	07	575	51	35	58	49
	62	07	578	51	12	66	40
	63	07	579	50	27	68	08
	92	05	620	47	31	70	56
	102	05	653	47	58	72	27
	107	05	658	47	41	72	21

Tableau 5.13 : (SUITE)

groupe	numéro du lac	région hydro- graphique	code SQE	latitude		longitude	
				(degrés)	(minutes)	(degrés)	(minutes)
3	34	04	549	46	42	77	44
	36	04	551	47	11	76	41
	39	04	554	47	31	78	02
	44	06	560	47	52	71	10
	83	05	610	46	47	72	54
	85	05	612	46	51	72	58
	86	05	613	46	52	73	00
	89	05	616	47	16	71	19
	97	05	625	46	53	72	04
	100	05	651	47	52	72	31
	105	05	656	47	21	72	15
	106	05	657	47	34	73	47
	114	04	665	46	06	77	06
	115	04	666	46	20	77	47
	116	04	667	46	20	77	36
	121	04	672	46	34	76	35
	131	05	682	47	54	72	09
	140	04	691	46	39	77	39
	152	04	704	46	38	77	05
	153	04	705	46	36	77	39
	155	04	707	46	20	78	06
	156	04	708	46	30	78	19
	158	08	710	48	44	76	44
172	05	724	47	36	72	50	
181	04	733	47	13	75	29	
226	04	778	46	28	78	49	
228	08	780	48	49	76	34	

Tableau 5.13 : (SUITE)

groupe	numéro du lac	région hydro- graphique	code SQE	latitude		longitude	
				(degrés)	(minutes)	(degrés)	(minutes)
4	13	05	328	46	56	72	50
	14	07	330	48	17	69	43
	19	05	357	47	03	72	03
	21	07	412	49	41	68	47
	37	04	552	47	52	75	20
	40	04	555	47	47	77	31
	49	06	565	49	52	70	46
	68	08	584	49	06	79	23
	94	05	622	47	11	72	18
	96	05	624	47	00	72	25
	112	05	663	47	20	72	30
	128	04	679	47	25	75	52
	134	04	685	47	02	75	11
	136	04	687	47	24	75	11
	139	04	690	46	47	77	37
	150	04	701	46	29	77	38
	154	04	706	46	36	77	31
	164	05	716	47	22	73	33
	166	05	718	47	46	72	02
	182	05	734	48	05	74	18
	185	04	737	47	17	74	55
	187	04	739	47	14	75	04
	190	04	742	47	29	75	26
	194	04	746	47	35	75	17
	197	04	749	47	14	78	26
	198	04	750	47	20	78	11
	227	04	779	46	29	77	29
5	43	05	559	47	54	72	14
	46	06	562	49	33	73	49
	47	06	563	50	22	72	35
	48	06	564	50	48	70	24
	51	06	567	48	56	71	47
	60	07	576	51	28	63	44
	61	07	577	51	55	61	30
	72	08	588	49	25	75	13
	108	05	659	47	33	73	18
	110	05	661	47	14	73	00
	127	05	678	47	19	73	24
	162	06	714	48	20	70	34
	163	06	715	48	13	70	23
	169	05	330	48	17	69	43
	189	04	741	47	39	75	02
	196	04	748	47	09	74	42

Tableau 5.13 : (SUITE)

groupe	numéro du lac	région hydro- graphique	code SQE	latitude		longitude	
				(degrés)	(minutes)	(degrés)	(minutes)
6	9	04	305	46	55	79	00
	10	04	310	46	35	76	19
	113	04	664	46	06	77	14
	117	04	668	46	24	77	33
	118	04	669	46	26	76	43
	119	04	670	46	24	76	33
	120	04	671	46	22	76	21
	123	04	674	47	06	75	20
	124	04	675	46	15	77	46
	125	04	676	46	11	77	31
	126	04	677	46	16	77	37
	148	04	699	46	11	77	17
	151	04	702	46	16	77	04
	199	04	751	46	23	78	19
	202	04	754	46	33	78	44
7	11	04	319	46	11	74	49
	16	04	342	46	03	76	48
	35	04	550	46	54	75	25
	38	04	553	47	24	78	40
	50	06	566	48	24	71	47
	67	08	583	48	09	77	48
	101	05	652	47	56	72	40
	109	05	660	47	45	73	10
	129	04	680	47	04	75	46
	111	05	662	47	43	72	46
	132	04	683	47	22	75	25
	135	04	686	47	23	75	29
	137	04	688	46	09	75	44
	138	04	689	46	08	75	51
	149	04	700	46	14	76	14
	171	05	723	47	40	72	52
	177	04	729	47	08	74	49
	178	04	730	47	07	74	33
	179	04	731	47	02	74	38
	180	04	732	46	59	74	40
186	04	738	47	12	74	36	
191	04	743	46	15	75	03	
192	04	744	46	15	75	25	
193	04	745	47	47	74	51	
200	04	752	46	18	78	18	

Les groupes 1 et 2, caractérisés par une vulnérabilité très élevée se retrouvent principalement sur la Côte-Nord et dans le parc des Laurentides (figure 5.18). Le groupe 1 dont les valeurs de pH et d'alcalinité sont plus faibles correspond principalement à des lacs de la région 05 (parc des Laurentides) alors que le groupe 2 est relatif à des lacs situés sur la Côte-Nord.

Les groupes 3, 4 et 5, représentant des lacs moins vulnérables que les deux groupes 1 et 2, sont localisés un peu plus au sud-ouest. Le groupe 5 qui est le moins acide et le moins affecté par les sulfates d'origine atmosphérique correspond principalement aux lacs du voisinage du Saguenay-Lac Saint-Jean et situés à l'intérieur des régions hydrographiques 05 et 06. Les groupes 3 et 4 comprennent des lacs qui se répartissent essentiellement dans les régions 04 et 05 et correspondraient à des régions où l'acidification par les précipitations atmosphériques devient importante.

Les groupes 6 et 7, caractérisés par une minéralisation plutôt élevée et par conséquent par une moins grande vulnérabilité, correspondent à des lacs qui se retrouvent essentiellement dans la région 04 (tableau 5.12). Les valeurs élevées de sulfates qu'on y retrouve indiquent que ces lacs sont dans une région influencée fortement par les précipitations acides. Cependant, les valeurs encore élevées de pH et d'alcalinité que l'on y observe (spécialement pour le groupe 7) montrent que le pouvoir tampon de ces lacs n'est pas encore épuisé.

Il est important de noter que les notions de vulnérabilité et d'acidification des lacs, élaborées dans cette section, doivent être comprises de manière relative, et non absolue, en fonction des limites de classes pour les différents paramètres (cf. tableau 5.11) et de la variation des valeurs des paramètres. Par exemple, les lacs du sud-ouest québécois (groupes 3, 6 et 7) sont à un stade relativement avancé d'acidification si l'on considère que l'on y retrouve les plus fortes concentrations de sulfates et des faibles valeurs de pH. Par contre, les lacs de la Côte-Nord du Saint-Laurent (groupes 1 et 2) relativement

peu minéralisés, par conséquent vulnérables, ne sont pas exposés à des précipitations aussi acides que les lacs situés plus au sud, en raison de leur éloignement des sources. Ils sont cependant menacés à plus ou moins long terme.

En résumé, l'analyse globale faite au moyen de l'AFC et de la CAH a permis de faire une synthèse des variations des principaux paramètres reliés directement à l'acidification des lacs et d'obtenir ainsi un portrait de la situation des lacs québécois face à l'acidification des précipitations.

Les résultats de ces études statistiques devraient également avoir une incidence sur la conception des futurs plans d'échantillonnage. Ceux-ci montrent en effet, de manière précise, les régions où l'on devrait intensifier la densité du réseau si l'on veut mieux décrire la variabilité spatiale du phénomène d'acidification et en particulier:

- relier davantage le phénomène de l'acidification à des caractéristiques morphométriques, physiographiques, pédologiques ou géologiques;
- estimer statistiquement dans les régions atteintes ou vulnérables, le nombre effectif de lacs acides ou qui pourraient le devenir. Cette estimation pourrait être effectuée au moyen de techniques statistiques d'échantillonnage stratifié (Bobée, 1980).

6. EVALUATION DU NIVEAU D'ACIDIFICATION DES EAUX LACUSTRES:  
APPLICATION DES MODELES EXISTANTS

L'analyse de la variabilité spatiale des paramètres chimiques reliés au processus d'acidification des eaux lacustres, suggère, à l'intérieur de la région du bouclier considérée comme sensible:

- des zones de vulnérabilité plus ou moins grandes résultant de variations dans la composition de la roche sous-jacente et dans la composition et l'épaisseur des dépôts meubles;
- des zones d'acidification plus ou moins accentuées résultant de variations régionales dans les apports acides atmosphériques et dans la capacité de neutralisation du milieu récepteur.

Différents modèles permettant d'estimer ou de prédire le niveau d'acidification des eaux lacustres ont été élaborés au cours des dernières années. Les principaux modèles qui ont été développés sont décrits dans le chapitre 3; ces modèles ont été regroupés en fonction du but visé qu'ils permettent d'atteindre:

- classification des lacs;
- mesure du degré d'acidification;
- prédiction du niveau d'acidification.

Les hypothèses sous-jacentes à leur utilisation ont aussi fait l'objet d'une discussion dans le chapitre 3. L'application de ces différents modèles aux données lacustres du Québec permettra de compléter l'étude entreprise sur l'étendue et l'intensité de l'acidification des lacs au Québec. Ce chapitre a donc pour but:

- de vérifier la validité de l'application de ces modèles aux lacs du Québec à partir des données disponibles;

- de préciser la nature et l'étendue de l'acidification des eaux lacustres;
- d'estimer le degré d'acidification des lacs du Québec dans l'hypothèse d'une éventuelle réduction ou augmentation des émissions des polluants responsables de l'acidification des précipitations.

Les principaux modèles d'acidification sont basés (cf. chapitre 3) sur des relations entre paramètres chimiques. Par conséquent, l'approche utilisée dans ce chapitre consiste principalement à étudier les relations entre paramètres en faisant appel à des techniques de régression linéaire simple. Les relations entre paramètres sont étudiées sur l'ensemble du territoire et également sur une base régionale en considérant la région hydrographique comme base de découpage.

Une étude plus spécifique et plus détaillée concernant l'utilisation et l'application des techniques de modélisation par relations linéaires (relation fonctionnelle, structurelle) pour estimer ou prédire le niveau d'acidification des eaux lacustres sera présentée par Deslauriers (1982). Cette étude abordera, de façon plus générale, les relations linéaires simples entre paramètres. Cette généralisation permet, en effet, de considérer que chacune des 2 variables est constituée d'un terme général (stochastique ou non) et d'une fluctuation aléatoire. La régression simple de  $y$  sur  $x$  [ou de  $x$  sur  $y$ ] est un cas particulier de ce traitement général où la variable  $x$  [ou  $y$ ] est supposée connue sans erreur. En outre, l'application de ces techniques de régression est faite sur les différents groupes de lacs identifiés par les méthodes multivariées (cf. section 5.3). Les résultats de cette étude (Deslauriers, 1982) viendront donc compléter et généraliser ceux de cette section dans le cas de l'application des relations linéaires. Ici, nous nous limitons à l'emploi des régressions simples appliquées à l'ensemble du territoire et dans les différentes régions hydrographiques.

## 6.1 Modification du processus naturel d'altération chimique

Dans un bassin soumis à des précipitations d'une qualité dite naturelle, l'altération chimique des sols et des roches est due à l'action de l'acide carbonique sur les minéraux du bassin (cf. section 3.1.3). Dans un milieu sensible, la présence d'acides forts, tels que  $H_2SO_4$  dans l'eau de pluie, fait qu'on ne retrouve plus dans les eaux de surface les ions majeurs dans les mêmes proportions. Les modèles chimiques permettant d'estimer le niveau d'acidification des eaux de surface sont basés sur l'étude de relations entre certains paramètres reliés au processus. Ces relations sont les suivantes:

- alcalinité - (calcium + magnésium)
- alcalinité-calcium
- pH-calcium
- pH-aluminium
- pH-manganèse

### 6.1.1 Relation alcalinité - (calcium + magnésium)

Dans la description du phénomène d'altération chimique par l'acide carbonique, nous avons vu (cf. section 3.1.3) que pour chaque cation mis en solution, il y a libération d'une quantité équivalente d'anions  $HCO_3^-$ . Puisque l'alcalinité d'une eau résulte principalement de l'altération par l'acide carbonique des minéraux, les principaux cations (calcium + magnésium) devraient se retrouver en quantité équivalente aux bicarbonates dans les rivières et lacs non affectés par les apports acides atmosphériques. Une ordonnée à l'origine négative dans un graphique de l'alcalinité en fonction du (calcium + magnésium) suggère que l'apport supplémentaire de cations provient de l'altération par un acide autre que l'acide carbonique.

Cette relation entre l'alcalinité et le (calcium + magnésium) a été vérifiée sur des lacs de la Suède par Almer et al. (1978) et sur des lacs du Canada par Dillon et al. (1980) et par Harvey et al.

(1981). Sur des lacs situés dans des régions non "polluées" (nord de la Suède, Territoires du Nord-ouest, Labrador), la relation se rapproche de la droite d'équivalence, tandis que sur des lacs situés dans des régions affectées par les précipitations acides (Côte-ouest de la Suède, Sudbury, Mont LaCloche, Haliburton-Muskoka), la relation indique un déficit d'alcalinité.

Une vérification de la relation entre ces deux variables a été faite en utilisant le maximum de lacs du Québec où on dispose de données. Pour l'ensemble des régions hydrographiques (01 à 08), l'alcalinité a été obtenue par reconstitution à partir du carbone inorganique et du pH mesuré sur le terrain, tandis que pour le Nouveau-Québec, l'alcalinité a été obtenue par titrage colorimétrique à pH 4,5. Au tableau 6.1, on présente les paramètres de la régression linéaire simple de l'alcalinité en fonction du (calcium + magnésium), calculés pour chacune des régions hydrographiques du Québec (on a regroupé ensemble les régions 01 et 02) ainsi que pour l'ensemble des régions du bouclier (régions 04 à 08). Les figures 6.1 et 6.2 qui montrent le graphique de l'alcalinité en fonction du (calcium + magnésium) pour des régions hydrographiques du bouclier, permettent de comparer visuellement la droite de régression et les intervalles de confiance à 95% sur les valeurs prédites par la régression avec la droite théorique de pente unitaire.

On constate d'abord, tel que prévue, que la relation entre les deux variables est forte, le coefficient de corrélation se situant entre 0,71 et 0,91, sauf pour la région 07; pour cette dernière, la gamme de variation est faible et la relation est probablement masquée par des erreurs d'ordre analytique. Sur l'ensemble des régions, cependant, la dispersion des points autour de la droite de régression est plutôt grande, ce qui se traduit par de grands intervalles de confiance et rend cette relation assez peu intéressante pour la prédiction.

Tableau 6.1 : Relation linéaire simple entre l'alcalinité et le (calcium + magnésium): paramètres de la régression entre les deux variables.

régions hydrographiques	a	b	r	n
04-08	-0,10**	0,86 <sup>++</sup>	0,91**	161
01-02	-0,03	0,86 <sup>+</sup>	0,97**	19
03	-0,08	0,75 <sup>+</sup>	0,95**	11
04	-0,15**	0,97	0,94**	70
05	-0,07**	0,70 <sup>++</sup>	0,71**	49
06	-0,08*	0,90	0,85**	11
07	0,02	0,14 <sup>+</sup>	0,12	16
08	-0,09**	0,83 <sup>+</sup>	0,97**	14
10	0,05	0,83 <sup>+</sup>	0,93**	20

$$[\text{alc}] = a + b ([\text{Ca}] + [\text{Mg}]) \text{ (en meq/l)}$$

r coefficient de corrélation

n taille de l'échantillon

\*\* significativement différent de zéro au niveau de 1%.

\* significativement différent de zéro au niveau de 5% et non au niveau de 1%.

<sup>++</sup> significativement différent de un au niveau de 1%.

<sup>+</sup> significativement différent de un au niveau de 5% et non au niveau de 1%.

----- = DROITE D'ÉQUIVALENCE  
- - - - - = INTERVALLE DE CONFIANCE À 95%

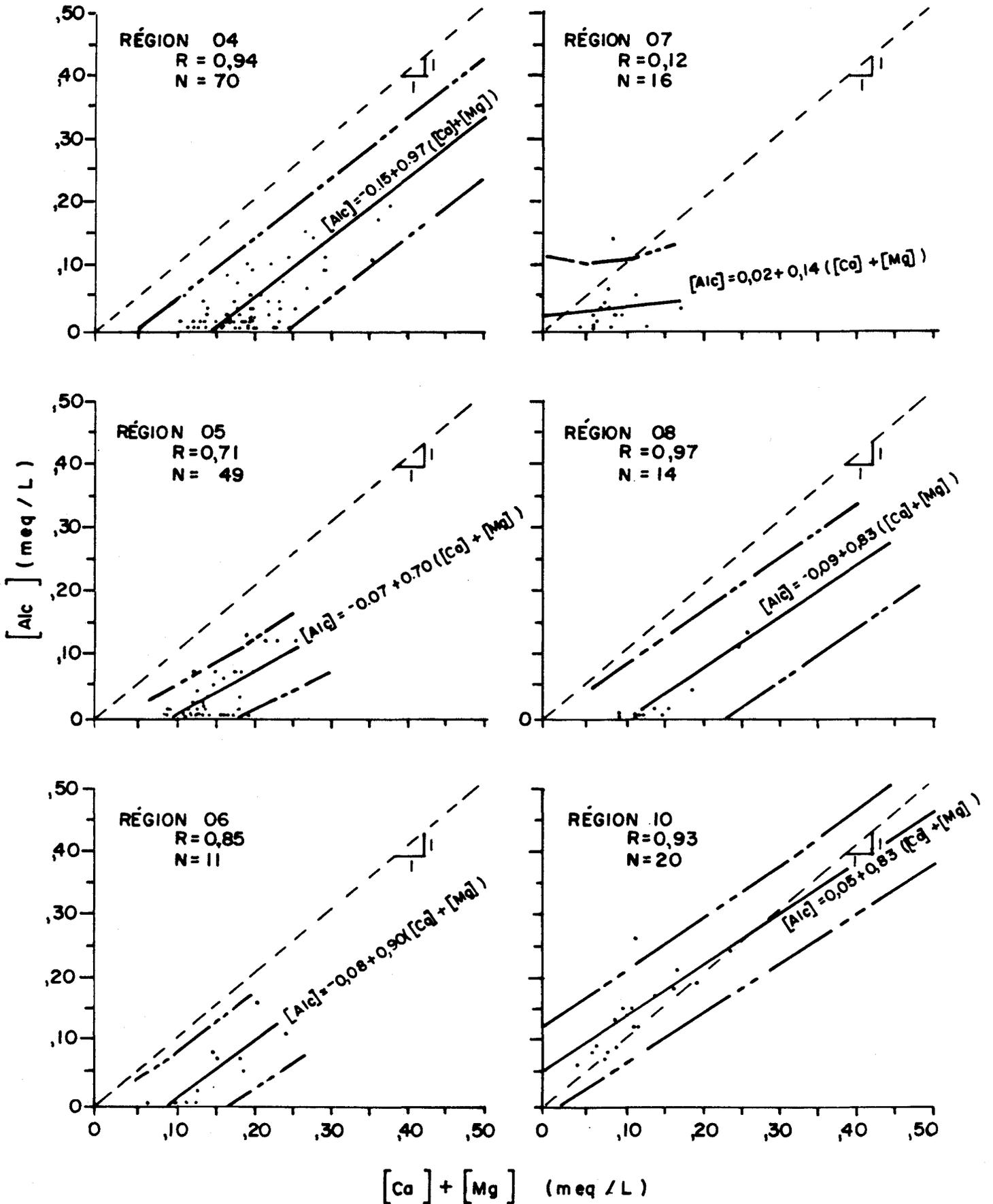


Figure 6.1. Alcalinité en fonction du (calcium + magnésium) pour des lacs du Québec situés dans différentes régions hydrographiques du bouclier.

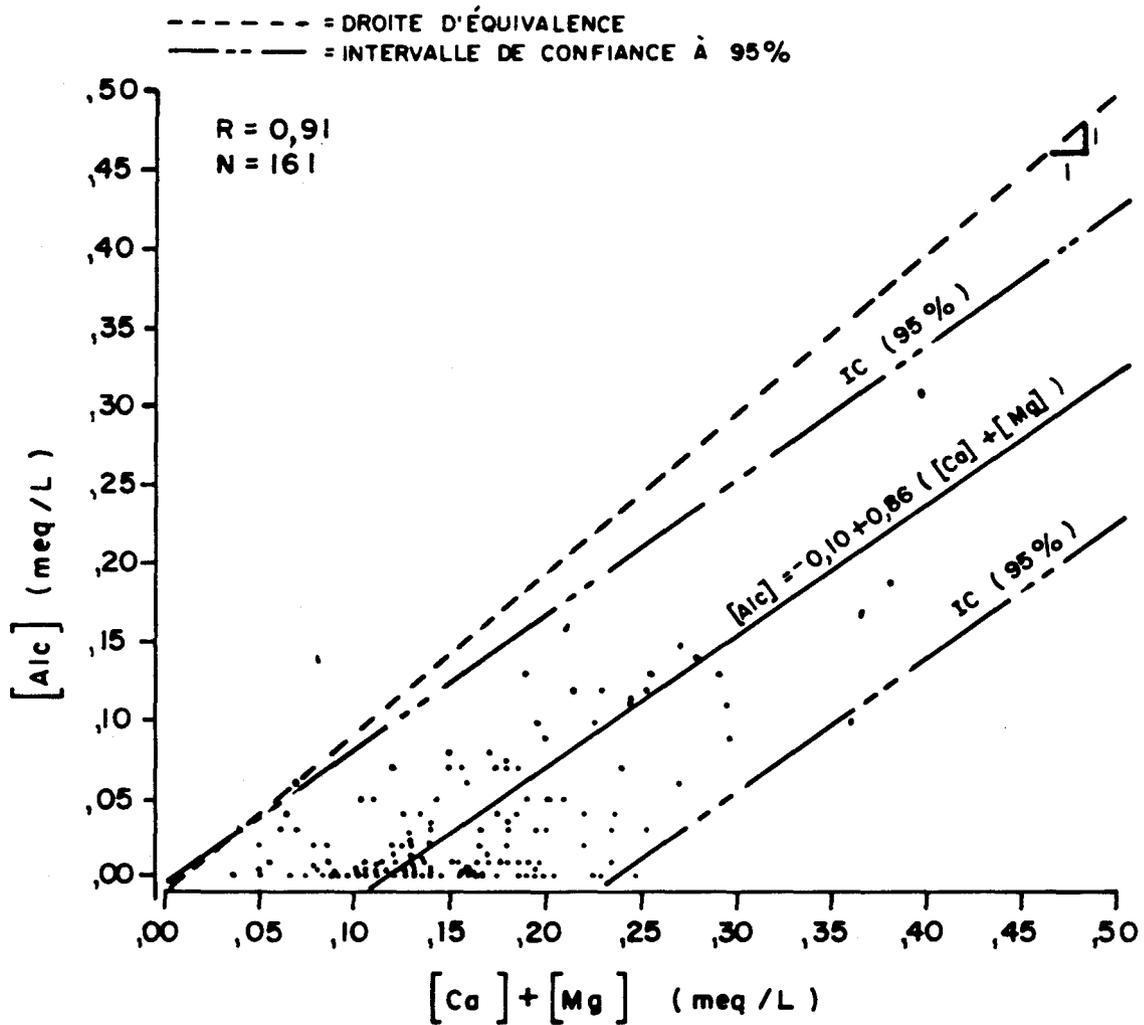


Figure 6.2 . Alcalinité en fonction du (calcium + magnésium) pour les lacs du Québec ( régions 04 à 08 ).

Ainsi, dans la région 04, pour une valeur de 0,30 meq/l de (Ca + Mg), on peut prédire à 95% de confiance que l'alcalinité se situe entre 0,04 et 0,24 meq/l (figure 6.1).

En examinant les graphiques tracés pour chacune des régions hydrographiques situées sur le bouclier (figure 6.1), on observe que toutes les régions, à l'exception de la région 10, ont un excès de (Ca + Mg) (ou un déficit d'alcalinité) par rapport à la droite d'équivalence. La différence est plus accentuée au niveau de la région 04.

Les données analysées sont représentatives d'un modèle théorique:

$$\text{Alc} = \alpha + \beta (\text{Ca} + \text{Mg}) \quad (6.1)$$

ou  $\alpha$  est estimé par  $a$  et  $\beta$  par  $b$ . La théorie de la régression linéaire simple permet de tester si les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent prendre des valeurs données. Ici, compte tenu de ce qui a été dit précédemment pour les régions non affectées, il est intéressant de tester les hypothèses.

$$\alpha = 0 \quad \text{et} \quad \beta = 1$$

Ces tests permettent d'examiner de quelle manière la droite calculée à partir des données (eq. 6.1) s'éloigne de la droite d'équivalence  $\text{Alc} = (\text{Ca} + \text{Mg})$  associée aux lacs non affectés par les précipitations acides.

L'application de ces tests dont les résultats figurent au tableau 6.1 montre que:

- pour tous les groupes de lacs, la pente est significativement inférieure à l'unité à l'exception des régions 04 et 06 où elle est non significativement différente de l'unité;

- les ordonnées à l'origine sont significativement inférieures à zéro pour les régions 04, 05, 06 et 08 et pour les régions 04 à 08 considérées globalement.

Dans la relation observée, une ordonnée à l'origine significativement négative, avec une pente se rapprochant de l'unité, indique que l'altération chimique des sols et des roches n'est pas due uniquement à l'action de l'acide carbonique sur les minéraux du bassin, mais jusqu'à un certain point à l'action d'un acide fort comme l'acide sulfurique, ce qui a pour effet de diminuer le niveau des bicarbonates dans les lacs (cf. section 3.1.3). Une pente significativement inférieure à l'unité est difficilement explicable. Une partie de cette divergence peut être reliée aux erreurs découlant de la reconstitution de l'alcalinité à partir du carbone inorganique et du pH.

Les différences de comportement observées d'une région à une autre, au niveau de la relation entre ces deux variables, montrent que l'ensemble des régions 04 à 08 se comportent à des degrés divers comme les régions de la Suède et de l'Ontario soumises à une acidification par les précipitations. Par contre, le Nouveau-Québec (région 10), en raison de sa position éloignée des centres urbains, serait une région peu affectée par les précipitations acides.

Pour vérifier jusqu'à quel point l'apport supplémentaire de (Ca + Mg) est attribuable principalement à l'altération des minéraux par l'acide sulfurique qu'on retrouve dans les précipitations, on a examiné la relation entre  $SO_4$  et l'excès de cations (Ca + Mg -  $HCO_3$ ) (tableau 6.2). Les figures 6.3 et 6.4 montrent le graphique de ces deux variables pour les régions hydrographiques situées sur le bouclier.

Les coefficients de corrélation, calculés entre ces deux variables sont beaucoup plus faibles que ceux calculés avec la relation précédente. Par exemple, pour les régions 04 et 05, les coefficients de corrélation sont passés de 0,94 et 0,71 à 0,51 et 0,36 respectivement (tableaux 6.1 et 6.2).

Tableau 6.2 : Coefficients de corrélation entre les sulfates et l'excès de cations (calcium + magnésium - alcalinité).

régions hydrographiques	r	n
04-08	0,71**	161
01-02	0,51*	19
03	0,12	11
04	0,51**	71
05	0,36**	49
06	0,28	12
07	0,45*	16
08	0,55*	14
10	0,24	21

r coefficient de corrélation

n taille de l'échantillon

\*\* significativement différent de zéro au niveau de 1%.

\* significativement différent de zéro au niveau de 5%.

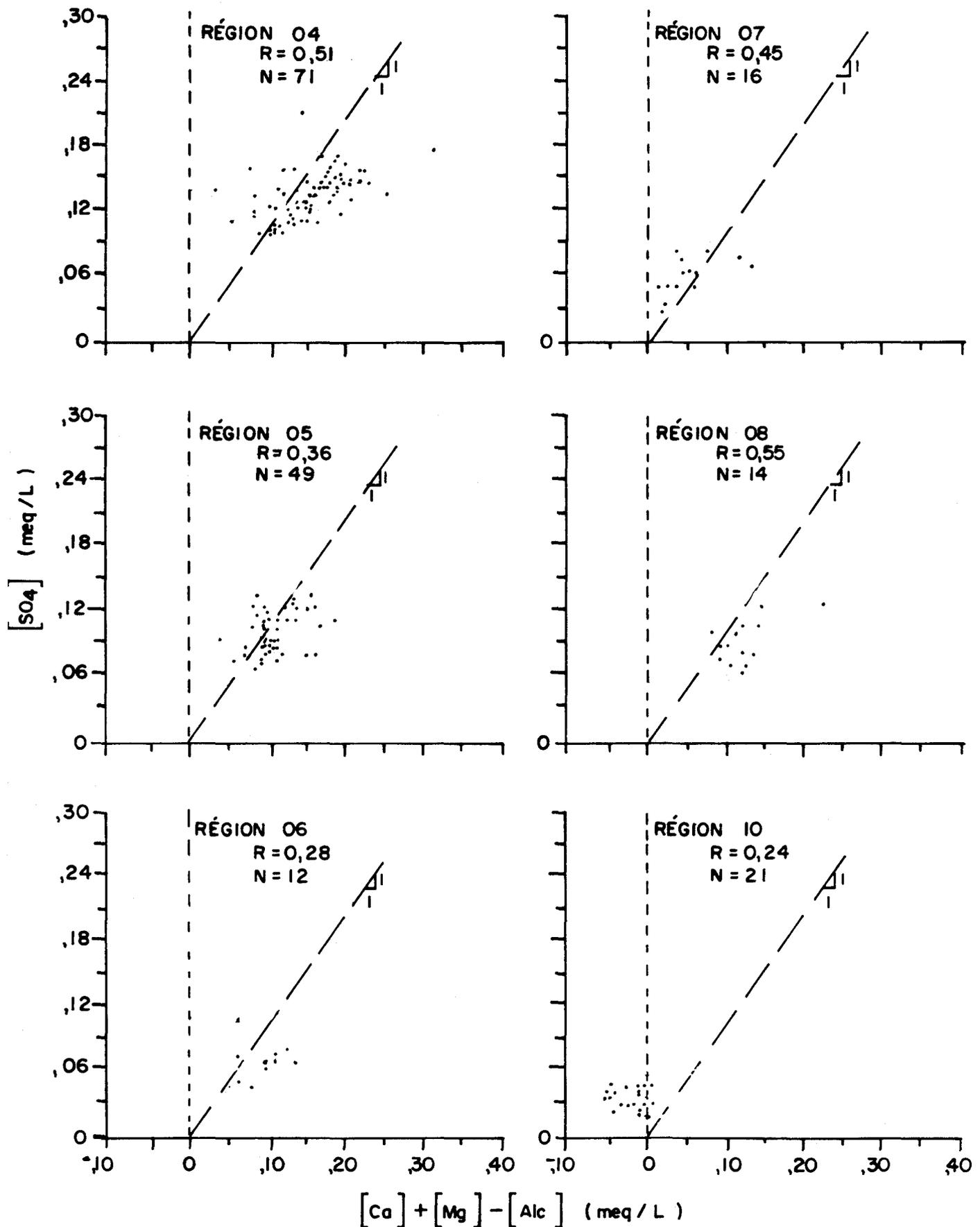


Figure 6.3. Sulfates en fonction de (calcium + magnésium - alcalinité) pour des lacs du Québec situés dans différentes régions hydrographiques du bouclier.

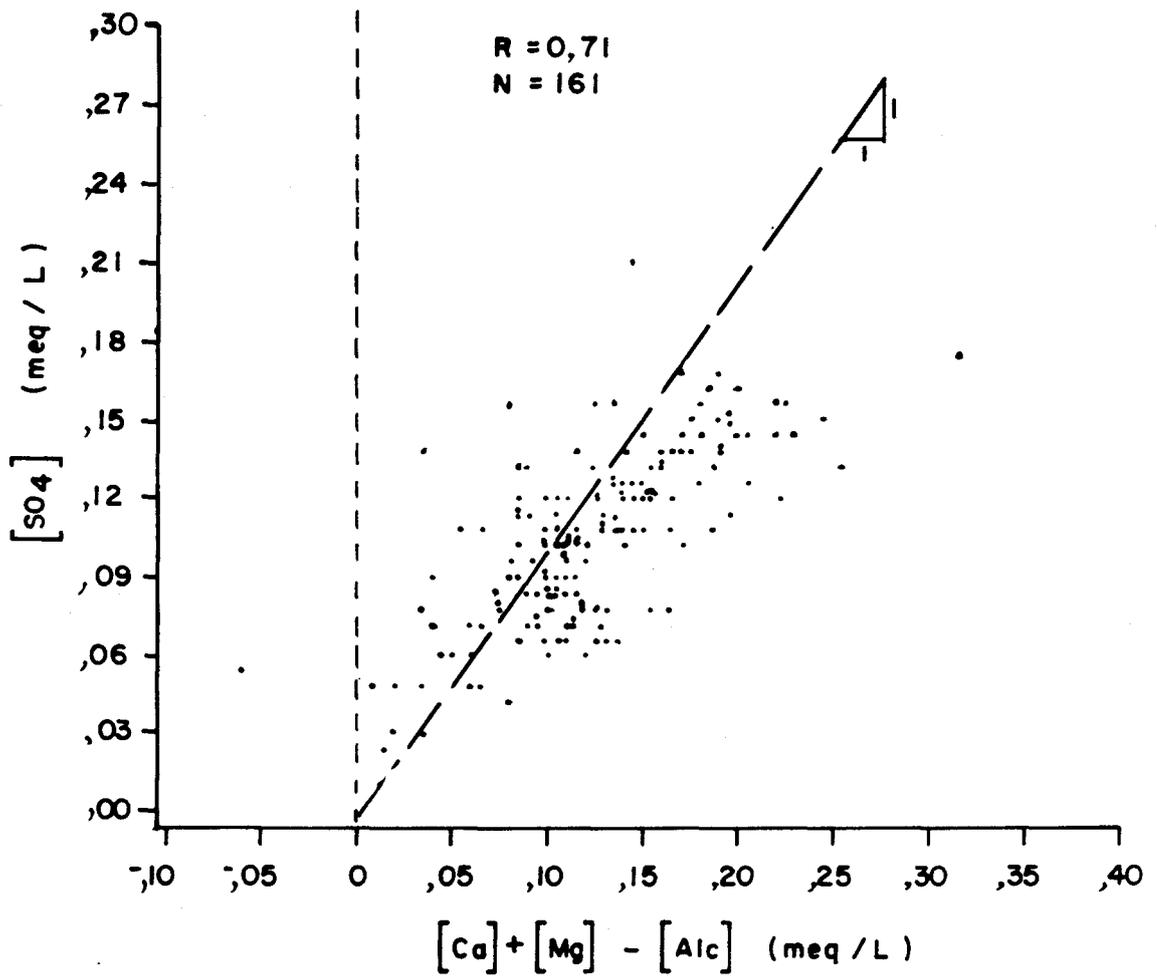


Figure 6.4. Sulfates en fonction de (calcium+magnésium - alcalinité) pour les lacs du bouclier ( régions 04 à 08 ).

Cette faible relation se traduit par une assez grande dispersion des points.

La correspondance observée entre ces deux variables par Dillon et al. (1980) et par Harvey et al. (1981), avec des lacs situés dans des régions comparables de l'Ontario et des Maritimes est semblable à celle obtenue avec les lacs du Québec. La principale cause de la dispersion des valeurs observées pourrait être attribuable à des difficultés analytiques. On a vu en effet, à la section 4.2.2, que les erreurs d'ordre analytique se traduisaient, dans certains cas, par des écarts importants dans le bilan ionique. Plus précisément, sur la majorité des lacs du bouclier échantillonnés lors du projet Sauterelle, on a observé (cf. figures 4.8 et 4.10) un surplus de cations (ou un déficit d'anions) qui serait causé, en partie, par une sous-estimation de l'alcalinité reconstituée à partir du carbone inorganique et du pH mesuré sur le terrain. Par conséquent, pour l'ensemble des régions hydrographiques (01 à 08), les erreurs découlant de la reconstitution de l'alcalinité expliqueraient en partie cette dispersion. En ce qui concerne les lacs du Nouveau-Québec (région 10), échantillonnés par le Service canadien de la faune, l'alcalinité reportée sur le graphique a été déterminée par titrage colorimétrique à  $\text{pH} \approx 4.5$  (cf. tableau 4.1) et cette méthode de mesure a été reconnue comme surestimant d'environ 30  $\mu\text{eq}/\text{l}$  la vraie valeur d'alcalinité (cf. section 3.1.2), ce qui expliquerait les valeurs négatives de  $([\text{Ca}] + [\text{Mg}] - [\text{Alc}])$  à la figure 6.3.

D'autres processus intervenant dans la composition chimique des eaux de surface, peuvent expliquer l'absence de correspondance exacte entre l'apport supplémentaire de (Ca + Mg) et la teneur en sulfates dans les eaux. Il est possible que l'augmentation de l'acidité des précipitations entraîne une augmentation du taux de lessivage des cations (hypothèse discutée à la section 3.2.1), ce qui expliquerait ainsi une partie de l'excès de (Ca + Mg) dans les lacs. En outre, les substances azotées ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ) contenues dans les précipitations peuvent jouer un certain rôle dans l'acidification des eaux de surface. Cependant, on assume généralement que dans un milieu naturel non perturbé,

dans lequel le cycle biologique se maintient dans un état stationnaire, l'impact de  $\text{NO}_3$  tend à compenser celui de  $\text{NH}_4$  (Harvey et al., 1981).

En résumé, l'étude de la relation entre l'alcalinité et le (calcium + magnésium) démontre que les lacs du Québec situés sur le bouclier sont soumis à une certaine acidification par les précipitations. Cette acidification est plus accentuée dans la région 04. L'acidification des lacs serait expliquée en grande partie par l'apport d'acide sulfurique provenant des précipitations.

#### 6.1.2 Relation alcalinité - calcium

On a mentionné (cf. section 3.2.3) que la relation alcalinité - calcium pouvait, d'après Thompson (1980), servir à évaluer le niveau d'acidification d'un groupe de lacs dans lesquels le calcium est le cation principal et le rapport (Ca/Mg) est relativement constant. Cette relation a été vérifiée sur les lacs du Québec; on a calculé pour chacune des régions hydrographiques des équations de régression linéaire de l'alcalinité en fonction du calcium (tableau 6.3). La figure 6.5 montre le graphique obtenu avec les lacs du bouclier (régions 04 à 08); la droite de régression et les intervalles de confiance à 95% sur les valeurs prédites sont représentés sur cette figure.

Le calcul des coefficients de corrélation montre que la relation alcalinité - calcium est aussi forte que la relation alcalinité - (calcium + magnésium) (cf. tableaux 6.1 et 6.3). En comparant les paramètres de régression, on constate que, de façon générale, les pentes se rapprochent un peu plus de l'unité et que les ordonnées à l'origine sont légèrement moins négatives. Cependant, l'information qu'on peut obtenir à partir de cette relation sur le degré d'acidification des lacs est sensiblement la même que pour la relation avec le (calcium + magnésium). On voit, d'après les ordonnées à l'origine négatives, que les régions les plus affectées par l'acidification seraient les régions 04, 05 et 08. Pour les lacs du bouclier, on peut donc utiliser indif-

Tableau 6.3 : Relation linéaire simple entre l'alcalinité et le calcium: paramètres de la régression entre les deux variables.

régions hydrographiques	a	b	r	N
04-08	-0,08**	1,05	0,91**	161
01-02	-0,02	1,02	0,97**	19
03	0,02	0,81	0,89**	11
04	-0,11**	1,11 <sup>+</sup>	0,93**	70
05	-0,06**	0,96	0,69**	49
06	-0,04	0,87	0,72	11
07	0,02	0,20 <sup>+</sup>	0,16	16
08	-0,10**	1,34 <sup>++</sup>	0,97**	14
10	0,07**	1,17	0,93**	20

$$[\text{alc}] = a + b [\text{Ca}] \quad (\text{en meq/l})$$

r coefficient de corrélation

n taille de l'échantillon

\*\* significativement différent de zéro au niveau de 1%.

\* significativement différent de zéro au niveau de 5%.

++ significativement différent de un au niveau de 1%.

+ significativement différent de un au niveau de 5%.

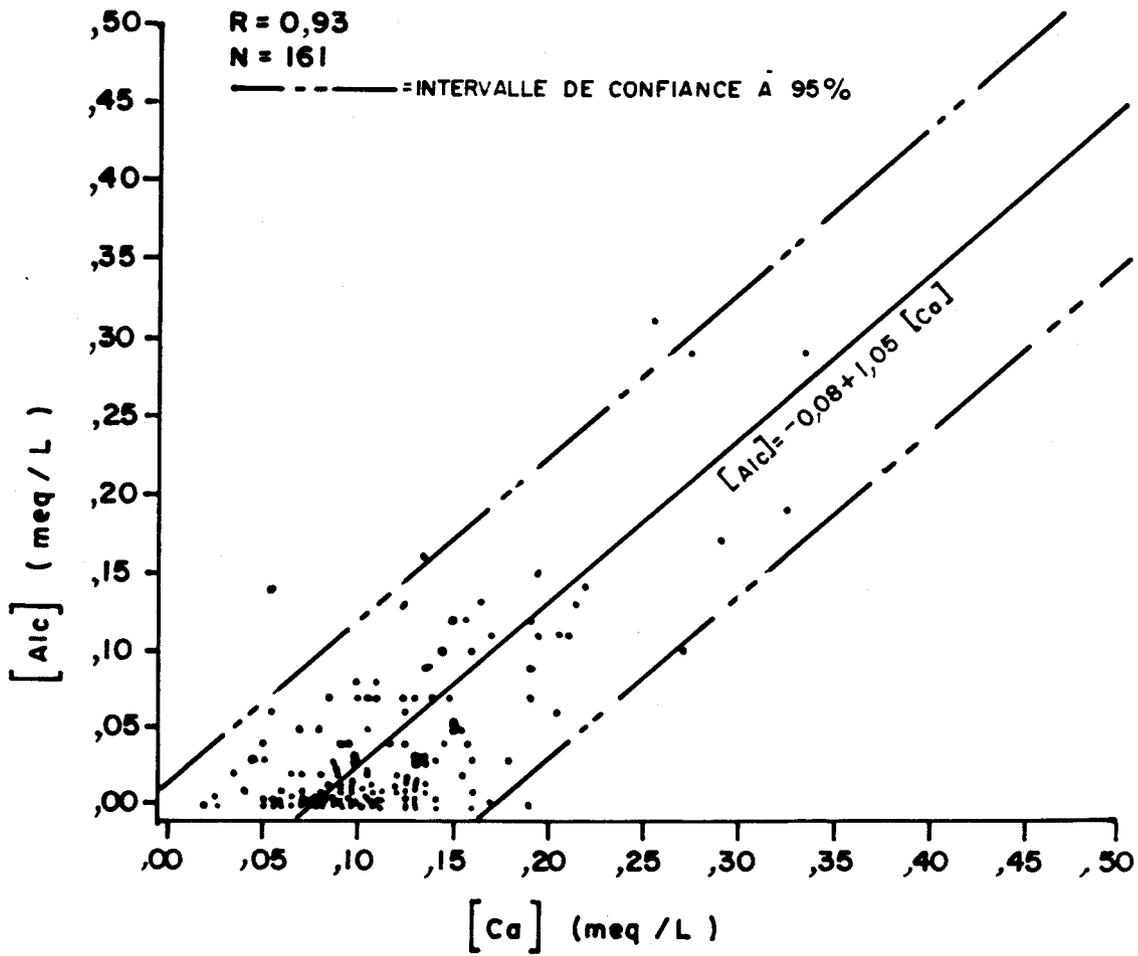


Figure 6.5. Alcalinité en fonction du calcium pour les lacs du bouclier ( régions 04 à 08 ).

féremment la relation alcalinité - calcium ou alcalinité - (calcium + magnésium) pour estimer le niveau d'acidification d'un groupe de lacs.

### 6.1.3 Relation pH - calcium

La relation empirique pH - calcium proposée par Henriksen (1979) pour séparer les lacs acidifiés des lacs non acidifiés a été reportée sur les graphiques montrant le pH en fonction de la concentration du calcium pour différentes régions hydrographiques du Québec (figure 6.6) et pour l'ensemble des lacs du Québec (figure 6.7). L'examen de la position des points par rapport à la droite empirique d'Henriksen fait ressortir que sur le bouclier, les régions 04, 05 et 08, où on retrouve la majorité des points au-dessus de la droite empirique, seraient les régions les plus affectées par les précipitations acides (figure 6.6). Les régions 06 et 07 seraient un peu moins acidifiées, la droite empirique passant à travers le nuage de points. Quant à la région 10, la majorité des points se retrouvent sous la droite indiquant que cette région éloignée des centres industriels ne serait pas soumise à une acidification par les précipitations.

Dans un tracé du pH en fonction de la concentration de calcium, la position des points représentant les lacs de la Gaspésie et des Appalaches est difficile à interpréter (figure 6.7). En effet, la droite empirique d'Henriksen est applicable à des lacs dont le niveau de calcium se situe entre 0 et 300  $\mu\text{eq}/\text{l}$ . La position des points par rapport à la droite empirique extrapolée à des valeurs de calcium plus grandes que 300  $\mu\text{eq}/\text{l}$  indiquerait que ces lacs sont en voie d'acidification, alors que la capacité des bassins à neutraliser  $\text{H}^+$  est très élevée. Il semble donc que la droite empirique de Henriksen ne peut être extrapolée linéairement et n'est pas applicable pour les lacs dont les eaux sont plutôt minéralisées, comme c'est souvent le cas dans les régions mentionnées ci-dessus.

En résumé, selon le modèle empirique d'Henriksen (1979), la majorité des lacs du bouclier auraient subi une certaine acidification par

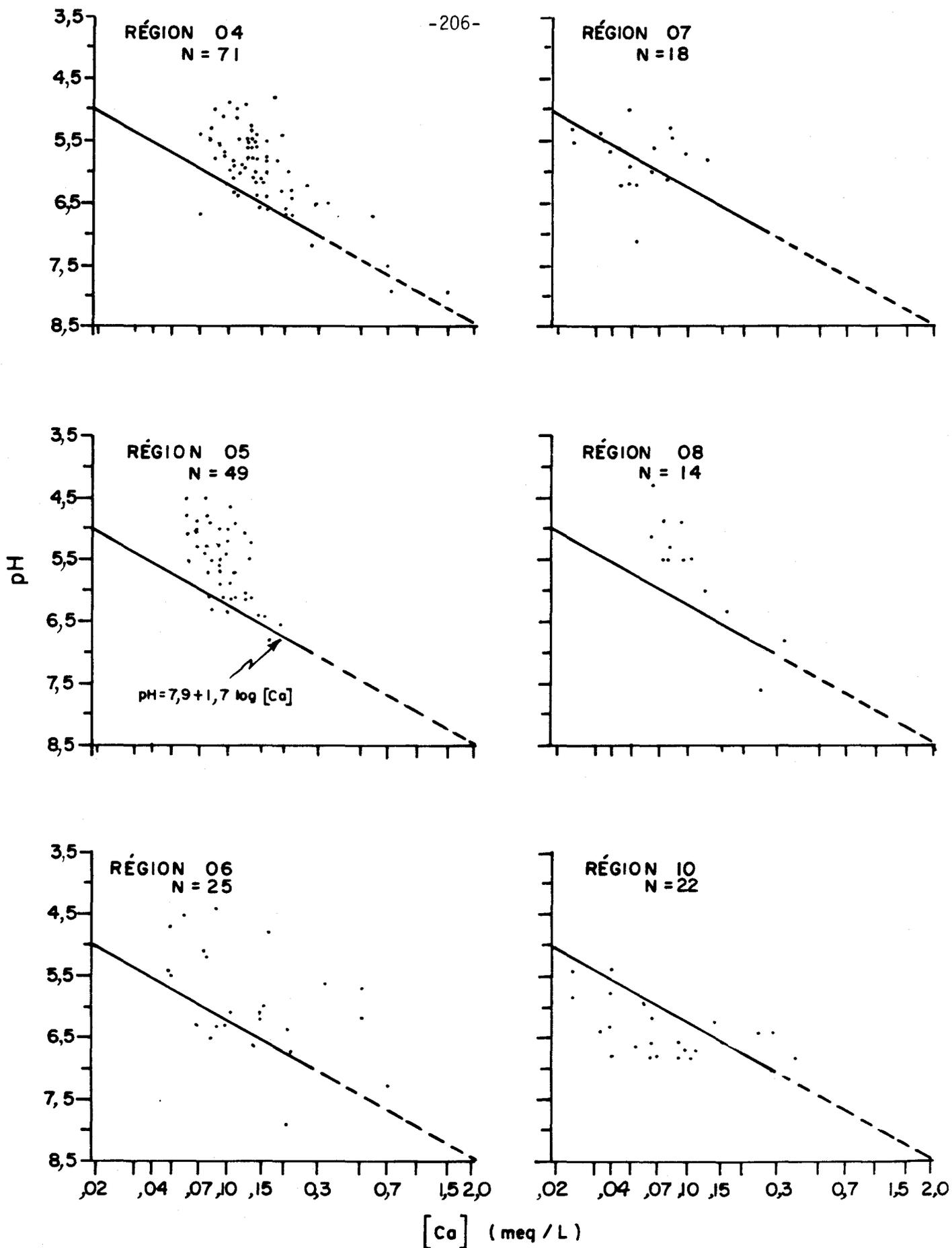


Figure 6.6 .pH en fonction du calcium pour des lacs de différentes régions hydrographiques du bouclier.

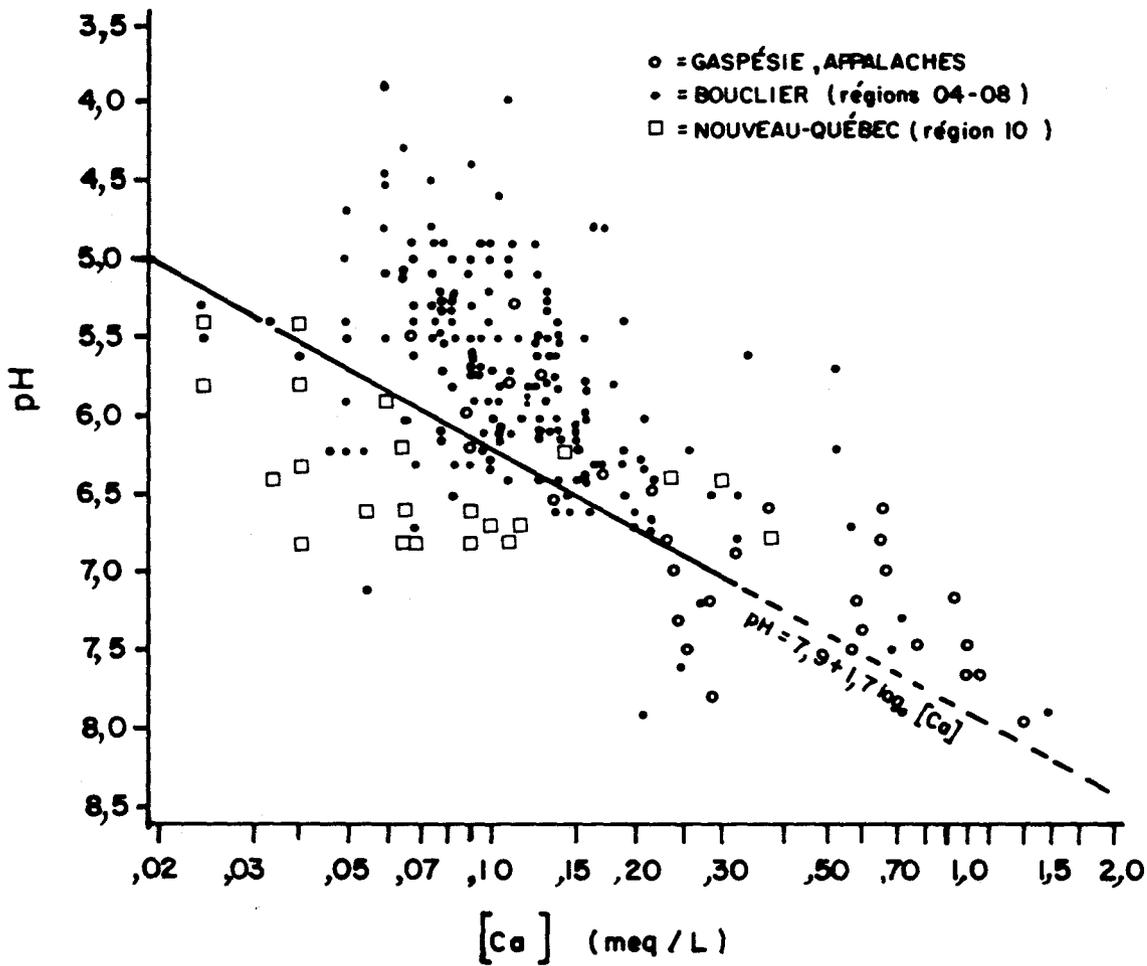


Figure 6.7 . pH en fonction du calcium pour les lacs du Québec .

les précipitations. Les régions 04, 05 et 08 seraient les régions les plus affectées par les précipitations acides tandis que les régions éloignées situées dans le Nouveau-Québec n'auraient pas encore subi d'acidification par les précipitations. La droite empirique de Henriksen ne semble pas applicable aux lacs de la Gaspésie et des Appalaches.

#### 6.1.4 Relations pH - aluminium et pH - manganèse

L'aluminium est reconnu comme un des métaux les plus susceptibles d'être mobilisés lors du processus d'acidification (Harvey et al., 1981); on rapporte, en effet, des concentrations élevées dans des lacs et cours d'eau acidifiés (Cronan et Schofield, 1979; Driscoll et al., 1980). La solubilité de l'aluminium, négligeable à un pH 6-7, augmente rapidement dans une eau dont le pH devient inférieur à 5,0.

Les valeurs d'aluminium considérées dans cette étude (cf. section 5.2.9) concernent la forme totale (soluble et particulaire). Puisque la forme totale est reliée à la fois à l'érosion et aux processus d'altération chimique, la relation pH - aluminium total ne peut pas être utilisée comme un indice d'acidification du milieu. D'ailleurs, les faibles coefficients de corrélation calculées entre ces deux paramètres (tableau 6.4) ont confirmé l'intérêt réduit de l'examen de cette relation.

Des valeurs élevées de manganèse sont mesurées dans les lacs acidifiés (Harvey et al., 1981). La corrélation entre le pH et le logarithme de la concentration de manganèse a été calculée sur les lacs du bouclier. On note encore une absence de relation entre le pH et le manganèse (tableau 6.4). Cette relation peut cependant être masquée par la complexité des différentes formes sous lesquelles on retrouve ce paramètre.

Tableau 6.4 : Coefficients de corrélation du pH avec log [Al] et log [Mn] pour les lacs du bouclier.

régions hydrographiques	coefficients de corrélation du pH avec			
	log [Al]		log [Mn]	
04-08	-0,27**	(134)	-0,28*	(65)
04	-0,26*	(64)	-0,34	(12)
05	-0,38**	(41)	-0,27	(20)
06	0,06	(15)	-	(9)
07	-	(3)	0,19	(15)
08	0,24	(11)	0,28	(9)

\*\* significativement différent de zéro au niveau de 1%.

\* significativement différent de zéro au niveau de 5%.

( ) nombre de lacs

- impossibilité de calculer le coefficient de corrélation

## 6.2 Vérification du modèle de titration à grande échelle

L'hypothèse que l'acidification des lacs peut être comparée à une sorte de titration à grande échelle d'une solution bicarbonatée par un acide fort tel que l'acide sulfurique a été proposé récemment par Henriksen (1980) (cf. section 3.2.4). En supposant que la concentration de (calcium + magnésium) est équivalente à l'alcalinité existant avant l'acidification des précipitations et que l'ajout d'acide est équivalent à la concentration de sulfates dans les lacs, Henriksen (1980) a construit un nomogramme permettant à la fois de classer les lacs en trois groupes selon leur niveau d'acidification et de prédire le niveau d'acidification d'un lac résultant d'une augmentation ou diminution du pH des précipitations. La validité de l'application de ce modèle est vérifiée dans cette section. Dans un premier temps, on vérifie la transposabilité du nomogramme d'Henriksen (1980) pour classer les lacs en trois groupes selon leur niveau d'acidification. Dans une seconde étape, on examine la relation entre le pH et les sulfates pour différents niveaux de calcium. En effet, la présence d'une telle relation est une confirmation de l'hypothèse de titration à grande échelle (cf. section 3.2.4).

### 6.2.1 Nomogramme de Henriksen (1980)

Le nomogramme de Henriksen (1980) (cf. figure 3.2 c) est construit à partir des relations entre le (calcium + magnésium) et les sulfates pour des intervalles de pH compris entre 4,6 et 4,8 et entre 5,2 et 5,4. C'est pourquoi on examine dans un premier temps la corrélation linéaire entre ces deux variables. Le tableau 6.5 contient les valeurs des coefficients de corrélation calculés pour différents intervalles de pH (4,5-5,0, 5,0-5,5, 5,5 et plus, 4,5 et plus) en considérant les lacs sur une base globale ou régionale.

A l'examen des résultats, on se rend compte de la présence d'une assez bonne relation entre ces deux variables, la corrélation étant

Tableau 6.5 : Coefficients de corrélation entre le (calcium + magnésium) et les sulfates pour différents intervalles de pH et pour différentes régions hydrographiques du Québec.

Intervalle de pH	coefficients de corrélation selon les régions hydrographiques								
	04-08	01-02	03	04	05	06	07	08	10
4,5 - 5,0	0,59** (20)	-	-	0,44 (5)	0,22 (9)	-	-	-	-
5,0 - 5,5	0,85** (46)	-	-	0,94** (15)	0,46** (16)	-0,57 (4)	0,49 (5)	0,70 (6)	-
5,5	0,43** (103)	0,34 (17)	0,53* (11)	0,62** (51)	0,61** (20)	0,27 (17)	0,78** (10)	0,95** (5)	0,01 (20)
4,5	0,48** (199)	0,27 (19)	0,53* (11)	0,40** (72)	0,37** (50)	0,19 (29)	0,28 (32)	0,44 (14)	-0,06 (22)

\*\* significativement différent de zéro au niveau 1%.

\* significativement différent de zéro au niveau 5%.

( ) nombre de lacs.

généralement significativement plus grande que zéro lorsque le nombre de valeurs est suffisamment élevé.

Lorsqu'on examine la relation entre le (calcium + magnésium) et les sulfates indépendamment des valeurs de pH ( $\text{pH} > 4,5$ ), on obtient une corrélation significativement plus grande que zéro pour les régions 03, 04 et 05, ainsi que pour les régions du bouclier prises globalement (04-08). La corrélation entre les deux variables est généralement un peu plus élevée pour des niveaux fixes de pH; c'est le cas notamment pour les régions 04 et 05 avec des valeurs de pH comprises entre 5,0 et 5,5 et supérieures à 5,5, ainsi que pour le bouclier (régions 04 à 08) avec des valeurs de pH 4,5-5,0 et 5,0-5,5.

L'examen du tableau 6.5 montre que le nomogramme de Henriksen semble transposable aux lacs du Québec. En effet, la présence d'une relation plus forte entre les 2 variables pour des plus petits intervalles de pH montre qu'il est possible d'obtenir des droites de régression de  $(\text{Ca} + \text{Mg})$  sur  $\text{SO}_4$  pour ces intervalles de pH. Cependant, le faible nombre de lacs avec un pH compris entre 4,5 et 5,0 rend impossible l'étude de la relation de  $(\text{Ca} + \text{Mg})$  en fonction de  $\text{SO}_4$  sur une base régionale et nécessite de considérer la relation sur une base globale.

Sur le graphique montrant le (calcium + magnésium) en fonction des sulfates pour les intervalles de pH compris entre 4,5 et 5,0 et entre 5,0 et 5,5 (figure 6.8), on a tracé la droite de régression  $[\text{Ca}] + [\text{Mg}] = a + b [\text{SO}_4]$ , ainsi que les deux intervalles de confiance à 95% relatifs à la droite et aux valeurs prédites. Le premier intervalle de confiance fait ressortir l'imprécision sur l'estimation de la valeur moyenne de  $y$  pour  $x$  donné, tandis que le second intervalle montre l'erreur que l'on peut commettre en prédisant une valeur individuelle de  $(\text{Ca} + \text{Mg})$  à partir d'une valeur de  $\text{SO}_4$ . La grande étendue des intervalles de confiance sur la droite, pour un pH compris entre 4,5 et 5,0 est due à la grande dispersion des points et au faible nombre de lacs dans cette gamme de pH. Il est évident, à partir de l'exa-

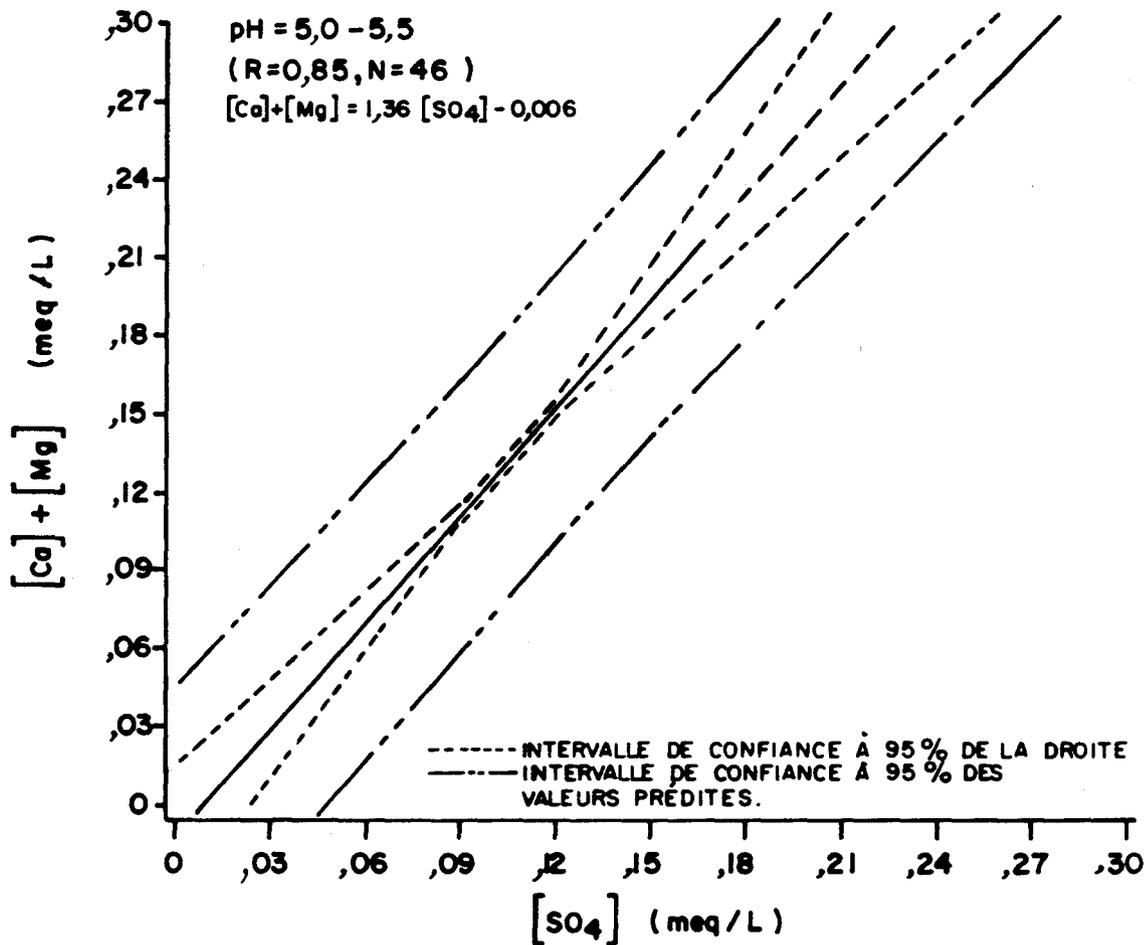
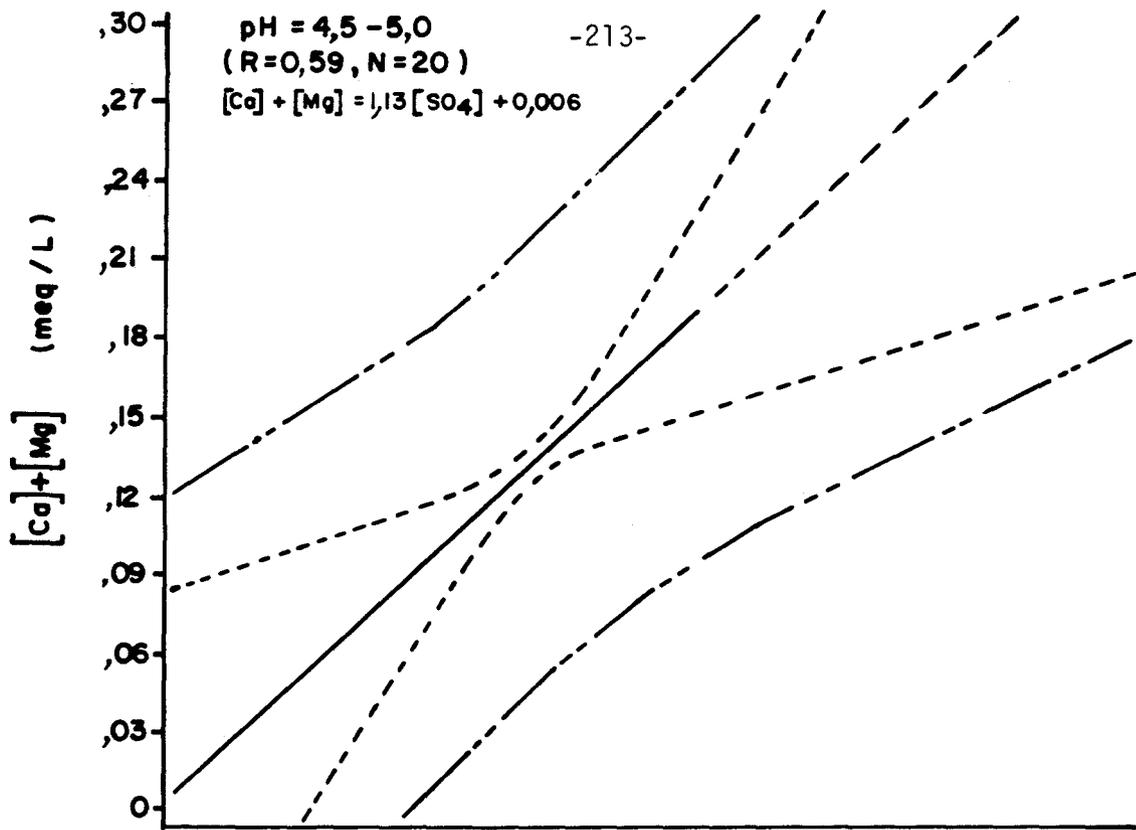


Figure 6.8 . Calcium + magnésium en fonction des sulfates pour des intervalles de pH (4,5-5,0)(5,0-5,5) pour les lacs du Québec ( régions 04-08 ) .

men de ces intervalles de confiance, que les droites de régression calculées doivent être utilisées avec prudence.

Les droites de régression calculées dans cette étude pour les lacs du bouclier ont été comparées à celles obtenues par Henriksen (1980) pour les lacs du sud de la Norvège (tableau 6.6). Si on compare d'abord les pentes, on observe que dans les deux cas, les pentes sont plus élevées pour les lacs du Québec que pour les lacs de la Norvège. Cependant, la grande variance sur chacune des pentes calculées ne permet pas d'affirmer qu'il existe une différence significative, la pente de chacune des droites de Henriksen tombant à l'intérieur de l'intervalle de confiance des pentes calculées. En ce qui concerne les ordonnées à l'origine, on observe une différence significative pour les valeurs de pH inférieures à 5,0; l'ordonnée à l'origine pour les lacs du Québec est positive, alors que celle relative aux lacs de la Norvège est négative.

La validité de l'application du nomogramme d'Henriksen a été vérifiée en construisant des "saucisses de Schofield" (Wright et al., 1980) pour les lacs du Québec (figure 6.9). Ces diagrammes sont construits de la façon suivante: les lacs qui ont des niveaux semblables de sulfates sont groupés par intervalles de  $(Ca + Mg)$  et portés sur le graphique de façon à ce que l'épaisseur de la "saucisse" soit proportionnelle au nombre de lacs dans chaque intervalle. A l'intérieur de la "saucisse", on distingue par des ombrages différents les niveaux de pH mesurés dans les lacs. Ensuite, on a porté sur le graphique les quatre droites de régression de  $(Ca + Mg)$  en fonction de  $SO_4$ , les deux premières étant les droites calculées pour les lacs du Québec pour des pH 4,5-5,0 et 5,0-5,5 et les deux autres étant celles calculées par Henriksen sur les lacs du sud de la Norvège pour un pH 4,6-4,8 et 5,2-5,4.

L'examen de ce graphique montre que la droite de Henriksen pour un pH compris entre 4,6 et 4,8 n'est pas transposable aux lacs du Québec, car elle ne sépare pas bien les lacs acides (pH 4,5-5,0) des lacs en

Tableau 6.6 : Comparaison des droites de la régression  $[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] = a + b [SO_4^{-2}]$  obtenue dans cette étude pour les lacs du Québec (régions 04-08) avec celles obtenues par Henriksen (1980) pour les lacs du sud de la Norvège.

Source	Intervalle de pH	b	a	r	N
Cette étude	4,5 - 5,0	1,13 (0,38 à 1,88)	0,006 (-0,002 à 0,015)	0,59**	20
Henriksen (1980)	4,6 - 4,8	0,75	-0,011	0,85**	207
Cette étude	5,0 - 5,5	1,36 (1,10 à 1,62)	-0,006 (-0,033 à 0,021)	0,85**	46
Henriksen (1980)	5,2 - 5,4	1,13	-0,005	0,96**	58

\*\* significativement différent de 0 au niveau 1%.

( ) intervalles de confiance à 95%.

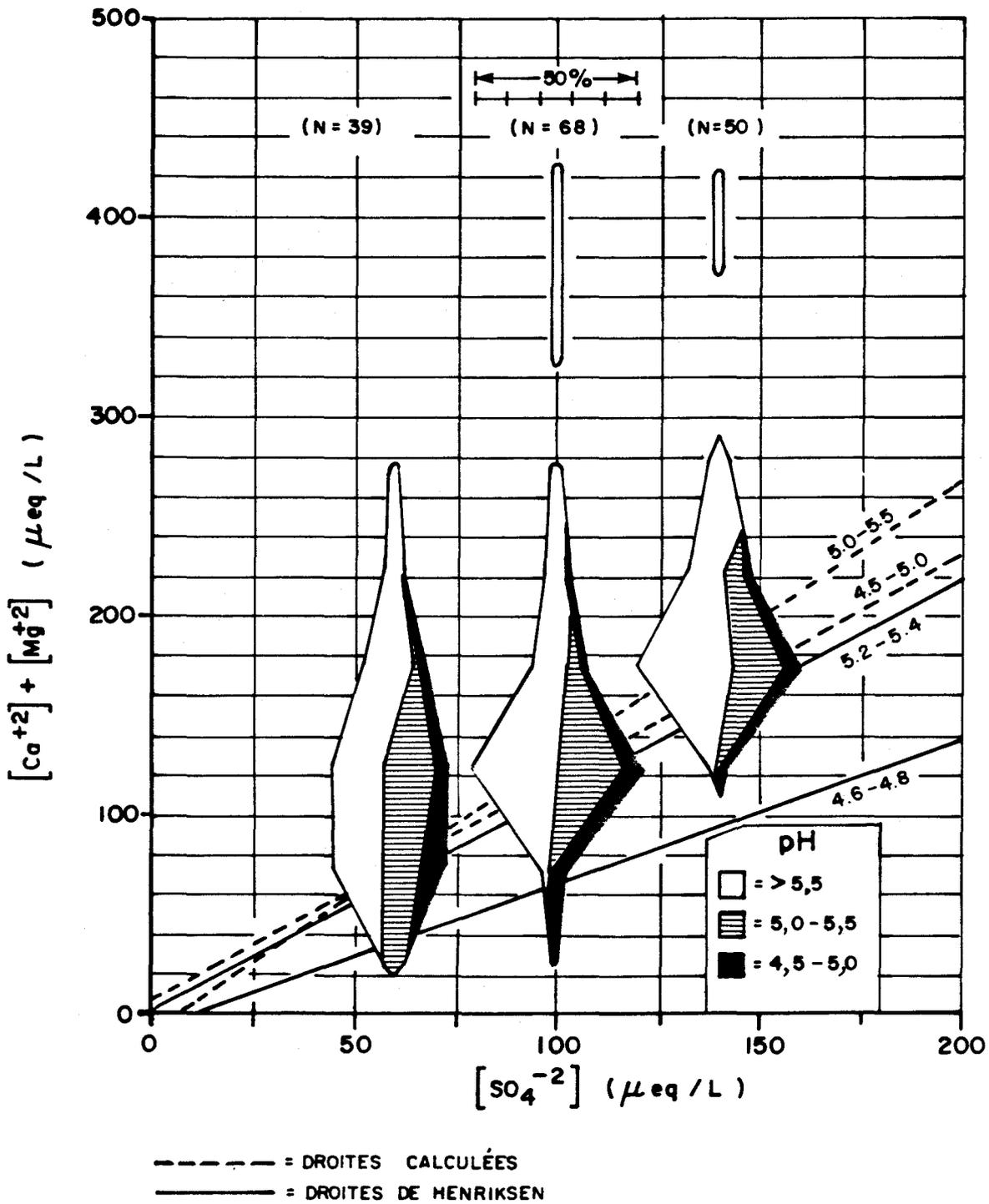


Figure 6.9 . Diagrammes de Schofield obtenus avec les lacs du Québec ( régions 04-08 ) pour des intervalles de sulfates de 40-80, 80-120, 120-160  $\mu eq / L$  .

transition (pH 5,0-5,5). De même, la droite de Henriksen obtenue pour des pH compris entre 5,2 et 5,4 n'est pas valable pour séparer les lacs en transition des lacs bicarbonatés (pH > 5,5).

La validité du modèle d'Henriksen ne peut cependant être rejetée à partir des données actuelles pour les lacs du Québec. En effet, la grande dispersion des points observés autour des droites de régression de (Ca + Mg) en fonction de  $SO_4$  (figure 6.8) se répercute sur ce diagramme. Pour un niveau donné de sulfates, on retrouve des pH 4,5-5,0 et 5,0-5,5 sur une grande étendue des valeurs de (Ca + Mg). Cette fluctuation du pH pour des niveaux donnés de  $SO_4$  et de (Ca + Mg) peut être expliquée par:

- des variations de la pression partielle de  $CO_2$  d'un lac à un autre;
- des erreurs de mesure.
- possiblement la présence d'acides organiques en concentration plus ou moins importante;

L'ensemble de ces facteurs peut expliquer, en partie, la faible conformité du nomogramme d'Henriksen aux lacs du Québec. Il faut ajouter, en outre, que le nomogramme a été obtenu à partir de données provenant d'un grand nombre de petits lacs de tête de bassin du sud de la Norvège. Cette région est soumise à des retombées acides atmosphériques importantes. Le grand nombre de lacs acidifiés (207 lacs avec des pH compris entre 4,6 et 4,8) a permis d'obtenir des droites de régression de (Ca + Mg) en fonction de  $SO_4$  avec une assez grande précision. Les droites de régression calculées dans la présente étude ont été obtenues à partir de données relatives à un faible nombre de lacs dont la superficie est plus ou moins grande. De plus, ces lacs sont répartis dans une vaste région où les apports acides atmosphériques sont d'une intensité variable. Les concentrations de sulfates varient entre 50 et 150  $\mu\text{eq}/\text{l}$  (cf. figure 5.7). Il en résulte donc que les droites

de régression calculées dans cette étude comportent beaucoup d'imprécision. La relation de  $(Ca + Mg)$  en fonction de  $SO_4$  pour un pH 4,6-4,8 et 5,2-5,4 mériterait d'être précisée pour les lacs du Québec; ceci nécessiterait un échantillonnage plus dense des zones concernées.

### 6.2.2 Relation entre le pH et les sulfates

Dans certaines régions de la Scandinavie, affectées par les précipitations acides, on a observé dans les lacs une certaine relation entre le pH et les sulfates (SNSF, 1980; Almer et al., 1978). Cette relation entre le pH et les sulfates est apparue beaucoup plus forte pour des lacs qui ont des niveaux de calcium du même ordre de grandeur (Mohn et al., 1980). La présence d'une relation entre ces deux paramètres pour des niveaux fixes de calcium a été interprétée comme un indice d'acidification du milieu et une confirmation de l'hypothèse que l'acidification des lacs peut être comparée à une sorte de titration à grande échelle d'une solution bicarbonatée par un acide fort tel que  $H_2SO_4$  (cf. section 3.2.3).

Pour les lacs du Québec, des coefficients de corrélation ont été calculés entre les paires de variables suivantes:  $[H]$  et  $[SO_4]$ , pH et  $[SO_4]$ , pH et  $\log [SO_4]$ . Les calculs ont été effectués en considérant les régions hydrographiques globalement ou individuellement et en séparant les lacs suivant différents niveaux de calcium. Dans ce rapport, on présente uniquement les résultats des calculs obtenus entre pH et  $\log [SO_4]$  (tableau 6.7). En effet, les coefficients de corrélation entre pH et  $[SO_4]$  étaient similaires à ceux rapportés au tableau 6.7; en ce qui concerne la relation entre  $[H]$  et  $[SO_4]$ , les résultats quelque peu différents n'apportaient pas d'information supplémentaire intéressante.

Si on examine d'abord la relation du pH en fonction de  $\log [SO_4]$  pour les lacs de différents teneurs en calcium ( $[Ca] > 0$ ) ou pour les lacs de teneur élevée en calcium ( $[Ca] > 200 \mu\text{eq}/\ell$ ), on constate,

Tableau 6.7 : Coefficients de corrélation entre  $\log [SO_4]$  et pH pour des niveaux de calcium fixés.

[Ca] ( $\mu\text{eq/l}$ )	coefficients de corrélation pour les régions								
	04-08	01-02	03	04	05	06	07	08	10
0-50	-0,69** (12)	-	-	-	-	-	-0,79** (9)	-	-0,65 (7)
50-100	-0,30** (70)	-	-	-0,33 (13)	-0,44** (32)	0,22 (9)	-0,58 (8)	-0,32 (8)	0,27 (9)
100-150	-0,25* (55)	-	-	-0,34* (33)	-0,05 (15)	-	-	-	-
150-200	-0,27 (19)	-	-	-0,56* (13)	-	-	-	-	-
200	0,33 (21)	-0,21 (14)	-0,34 (8)	0,48 (12)	-	0,39 (7)	-	-	-
0	0,08 (176)	-0,10 (19)	0,17 (11)	0,15 (71)	-0,08 (48)	0,03 (25)	-0,47* (18)	0,11 (14)	-0,25 (22)

\*\* significativement différent de zéro au niveau de 1%.

\* significativement différent de zéro au niveau de 5%.

( ) nombre de lacs.

d'après le niveau de signification des coefficients de corrélation, que la relation n'est pas significative à l'exception de la région 07 ( $r = -0,47$ ). L'absence de relation observée au niveau des régions peut s'expliquer par les grandes variations du niveau de minéralisation des eaux à l'intérieur des régions (cf. figures 5.3 et 5.4), alors que pour la région 07, la variation est beaucoup plus faible. Ces variations du niveau de minéralisation contribuent en effet à masquer la relation entre le pH et les sulfates.

Le calcul des coefficients de corrélation en groupant les lacs par intervalles fixes de calcium est beaucoup plus révélateur de la présence d'une relation entre le pH et les sulfates. Par exemple, pour les lacs du bouclier (régions 04 - 08), le coefficient de corrélation entre  $\log [SO_4]$  et pH, calculé sur l'ensemble des lacs est égal à 0,08, tandis que calculé par intervalles de calcium, il varie de -0,25 à -0,69 pour des niveaux de calcium inférieurs à 200  $\mu\text{eq}/\ell$ .

Le nombre relativement faible de lacs rend difficile la comparaison selon les régions hydrographiques, de la relation entre le pH et les sulfates pour des niveaux fixes de calcium. On observe cependant des coefficients de corrélation significativement différents de zéro dans les régions 07 et 05 pour des niveaux de calcium compris entre 0 et 50 et entre 50 et 100  $\mu\text{eq}/\ell$  respectivement et dans la région 04 pour des niveaux de calcium compris entre 100 et 150 et entre 150 et 200  $\mu\text{eq}/\ell$ . La présence dans ces régions d'une relation significative entre  $\log [SO_4]$  et pH montre que pour les lacs de faible teneur en calcium ( $[Ca] < 200 \mu\text{eq}/\ell$ , les ions  $H^+$  et  $SO_4^{--}$ , dans la composition physico-chimique, joue un rôle indicatif d'une certaine acidification du milieu par les apports atmosphériques.

Afin de mieux comparer la relation obtenue au niveau de chaque région du bouclier, on a calculé le coefficient de corrélation partiel du pH avec  $\log [SO_4]$  en fixant la valeur de la variable Ca. Les calculs des coefficients de corrélation ont également été effectués en

Tableau 6.8 : Coefficients de corrélation partielle entre pH et log [SO<sub>4</sub>] pour les lacs du bouclier suivant différents niveaux de calcium

Régions hydrographiques	Coefficients de corrélation partielle			
	[Ca] < 1500 µeq/l	[Ca] < 200 µeq/l	[Ca] < 150 µeq/l	[Ca] < 100 µeq/l
04-08	-0,13* (177)	-0,37** (156)	-0,39** (137)	-0,44** (82)
04	-0,27* (71)	-0,41** (59)	-0,41** (46)	-0,28 (13)
05	-0,37** (49)	-0,37** (49)	-0,37** (47)	-0,57** (32)
06	-0,07 (25)	-0,20 (18)	0,10 (16)	0,37 (12)
07	-0,54* (18)	-0,54* (18)	-0,54* (18)	-0,54* (17)
08	-0,48* (14)	-0,47 (12)	-0,56 (10)	-0,57 (8)
10	-0,26 (22)	-0,09 (19)	-0,09 (19)	-0,08 (16)

\*\* significativement différent de zéro au niveau de 1%.

\* significativement différent de zéro au niveau de 5%.

( ) nombre de lacs.

éliminant graduellement les lacs de teneur en calcium plus grande que 200, 150 et 100  $\mu\text{eq}/\ell$  (tableau 6.8).

En examinant les coefficients de corrélation calculés pour le bouclier (régions 04-08), on observe une augmentation de la relation  $\text{pH} - \log [\text{SO}_4]$  avec l'élimination graduelle des lacs de forte teneur en calcium. Le coefficient de corrélation passe de -0,13 à -0,44. Cette augmentation de la relation reflète l'importance de plus en plus grande des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{SO}_4^{--}$  dans les lacs de faible minéralisation.

Le fait d'éliminer graduellement les lacs de forte teneur en calcium permet une meilleure comparaison de la relation  $\text{pH} - \log [\text{SO}_4]$  selon les régions. Pour la région 04, la faible relation observée sur l'ensemble des lacs devient comparable à celle observée dans les régions 05, 07 et 08 en considérant seulement les lacs de teneur en calcium plus faible que 200  $\mu\text{eq}/\ell$ . De plus, la forte relation observée dans la région 07 est en partie explicable par la faible minéralisation des lacs de cette région.

En résumé, on a donc vu que la relation entre le pH et les sulfates peut être utilisée comme indice d'acidification du milieu aquatique par les apports atmosphériques pourvu qu'on tienne compte des variations dans la minéralisation des eaux d'un lac à l'autre. Le calcul des coefficients de corrélation partielle du pH avec  $\log [\text{SO}_4]$  en fixant la variable Ca a fourni une indication d'une plus grande acidification du milieu dans les régions hydrographiques 04, 05, 07 et 08. La présence d'une bonne relation entre le pH et les sulfates confirme l'hypothèse que l'acidification des lacs peut être comparée jusqu'à un certain point à une sorte de titration à grande échelle par un acide fort.

### 6.3 Applications de modèles prévisionnels du niveau d'acidification

L'étude comparative d'un certain nombre de relations entre paramètres chimiques effectuée dans les sections précédentes (sections 6.1 et 6.2) a fait ressortir que les régions hydrographiques du Québec situées

sur le bouclier sont soumises à une acidification plus ou moins avancée qui varie régionalement selon la sensibilité des sols et de la roche sous-jacente et selon l'intensité des retombées acides atmosphériques. Des considérations basées sur l'existence de relations entre paramètres chimiques ont donné lieu au cours des dernières années à l'élaboration de certains modèles simples (cf. section 3.2.5) permettant de prédire le niveau d'acidification des eaux lacustres en fonction de variations de l'intensité des apports acides d'origine atmosphérique. L'application de ces modèles prévisionnels aux lacs du Québec permet donc d'estimer le seuil critique d'acidité des précipitations qui entraînera une acidification complète de la majorité des lacs et en même temps de faire ressortir le degré d'acidification des régions sensibles du Québec.

Dans un premier temps, on applique le modèle élaboré par Thompson et Bennett (1980) et basé essentiellement sur les relations sulfates-bicarbonates dans les eaux lacustres (cf. section 3.2.5). Ce modèle est employé pour estimer le niveau d'augmentation des sulfates qui entraînera une acidification complète ( $\text{pH} < 4,5$ ) de la majorité des lacs d'une région. Le second modèle appliqué a été élaboré par Hesslein (1979); il est basé sur la relation entre la perte d'alcalinité d'un lac et l'augmentation des apports en ions  $\text{H}^+$  dans les précipitations (cf. section 3.2.5). Ce modèle permet d'estimer le pH critique de la pluie qui entraîne une perte complète d'alcalinité de la majorité des lacs d'une région.

Il faut ajouter cependant que l'application de ces modèles est fondée sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices; les principales sont les suivantes:

- l'alcalinité d'un lac résulte essentiellement de la capacité de tamponnement des espèces carbonatées dans l'eau;
- l'augmentation de l'acidité des précipitations ne modifie pas le taux d'altération des cations;

- le processus d'acidification des eaux est réversible.

Ces hypothèses qui font encore l'objet de controverses ont été discutées au chapitre 3.

### 6.3.1 Equilibre sulfates-bicarbonates

Le modèle de prévision, appliqué dans cette section (cf. section 3.2.5), est basé principalement sur le remplacement progressif des bicarbonates par les sulfates qui se produit au fur et à mesure que le niveau d'acidification des lacs augmente. Utilisant cette relation et considérant que la pression partielle dans un lac demeure relativement constante dans le temps, Thompson et Bennett (1980) ont développé une équation permettant de prédire le pH d'une eau lacustre en faisant varier sa teneur en sulfates (cf. équation 3.57). A partir de cette équation, on peut donc estimer:

- le niveau d'augmentation de la concentration en sulfates qui entraîne une perte complète d'alcalinité attribuée aux bicarbonates, donc une acidification du lac;
- le pH de cette eau avant que ne débute le phénomène d'acidification des eaux lacustres par les précipitations acides.

L'application systématique de ce modèle à chacun des lacs où on dispose de données présente cependant un intérêt limité. En effet, des erreurs d'estimation assez importantes peuvent être faites au niveau de certains lacs en raison des erreurs de mesure des paramètres, pH, alcalinité et sulfates et en raison de la réponse spécifique propre à chaque lac. Chaque système lac/bassin versant répond différemment aux apports acides en raison de la variété des espèces tampons et des régimes d'écoulement. Par contre, l'application de ce modèle sur des données représentatives d'une région présente un plus grand intérêt, car les résultats permettent de comparer régionalement les niveaux d'acidi-

Tableau 6.9 : Valeurs médianes de  $[H^+]$ ,  $[HCO_3^-]$  et  $[SO_4^{-2}]$  des lacs de faible teneur en calcium ( $< 200 \mu\text{eq}/\ell$ ) pour les régions hydrographiques du bouclier.

Région hydrographique	$[H^+]$ ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	$[HCO_3^-]$ ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	$[SO_4^{-2}]$ ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	N
04	1,82	18	131	59
05	4,79	7	94	49
06	1,03	31	70	10
07	2,04	25	55	16
08	3,98	6	84	12
10	0,32	136	32	18

fications prévus tout en éliminant les difficultés d'interprétation des variations particulières de chaque lac.

Des valeurs médianes de pH, d'alcalinité et de sulfates ont été calculées sur l'ensemble des données relatives à une région hydrographique (tableau 6.9). Les médianes ont été jugées plus représentatives d'une région que les moyennes, car ce paramètre statistique basé sur les rangs est moins influencé par la présence de valeurs anormalement élevées ou faibles. Pour les ions  $H^+$  et l'alcalinité, le choix de la médiane s'avérait spécialement important, car la moyenne régionale était beaucoup plus élevée que la médiane en raison de l'asymétrie de la distribution des valeurs. En outre, on a considéré, dans le calcul de la médiane, uniquement les lacs de faible teneur en calcium ( $< 200 \mu\text{eq/l}$ ). L'élimination des lacs de minéralisation élevée (importante pour la région 04) a été faite dans le but de mieux comparer régionalement les niveaux d'acidification prévus par le modèle.

Les résultats de l'application du modèle apparaissent à la figure 6.10 qui montre la variation de la valeur prédite du pH en fonction de la variation de la concentration en sulfates. L'examen de cette figure montre que le pH avant acidification se situerait à des valeurs légèrement acides. Les valeurs calculées varient entre 6,2 pour la région 07 et 6,6 pour les régions 04 et 10.

L'observation la plus impressionnante est la faible augmentation du niveau de sulfates qui entraînerait une acidification suite à une perte complète d'alcalinité due aux bicarbonates. Une augmentation de la teneur en acide sulfurique des lacs de 6% pour les régions 05 et 08 et 13% pour la région 04 entraînerait une acidification de la majorité des lacs sensibles de ces régions. Par contre, pour la région 10, il faudrait une augmentation d'un facteur 5 de la teneur en sulfates pour retrouver le même niveau d'acidification.

L'application de ce modèle fait donc ressortir le niveau critique d'acidification des lacs du bouclier dans les régions hydrographiques

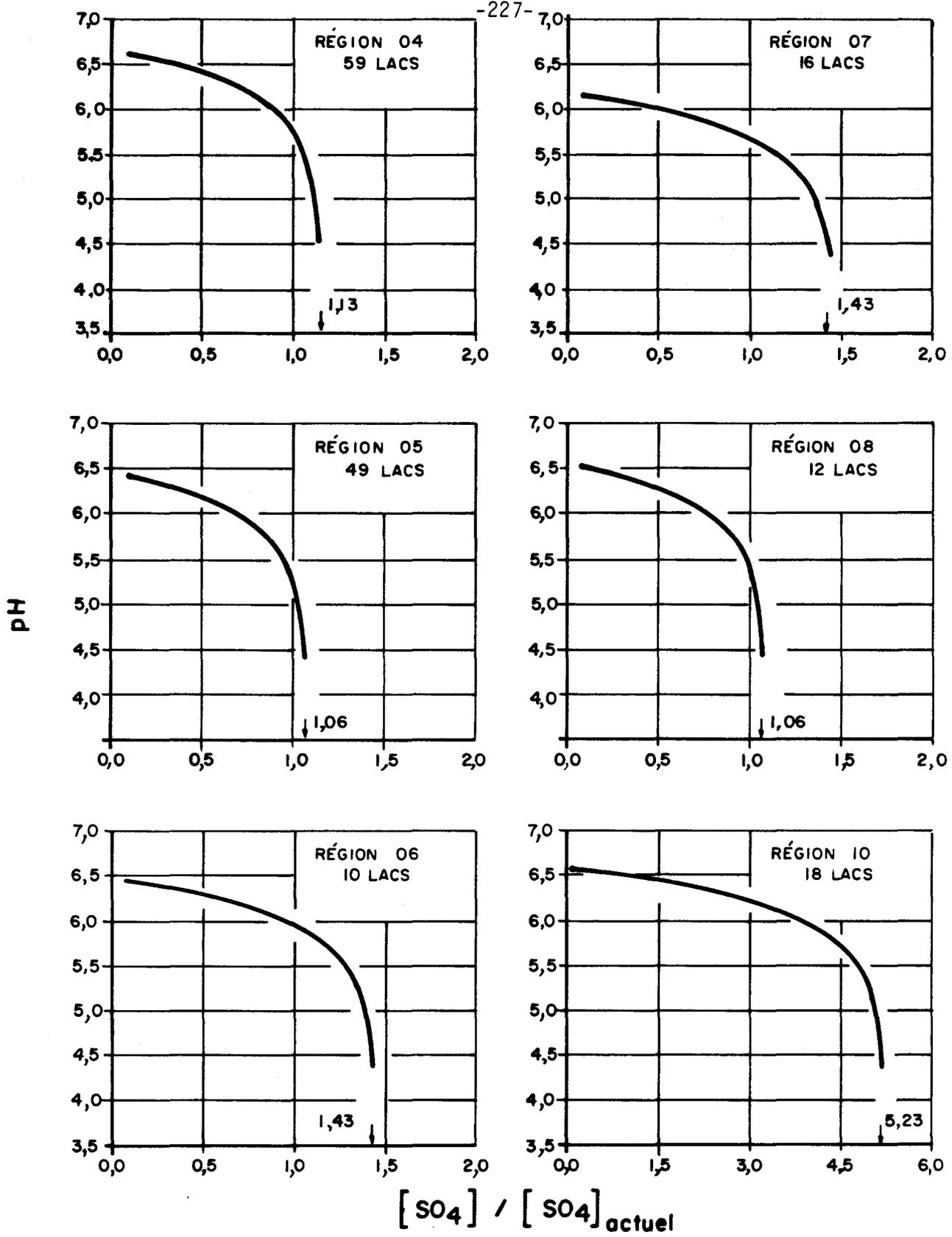


Figure 6.10. Variation de la valeur médiane du pH des lacs sensibles ( $[Ca] < 200 \mu eq / L$ ) en fonction d'une augmentation ou d'une diminution de leurs teneurs en sulfates pour différentes régions hydrographiques du Québec d'après le modèle de Thompson et Bennett (1980).

04 à 08. Ce modèle confirme une fois de plus que les régions 04, 05 et 08 sont les régions dont le niveau d'acidification est le plus avancé; les régions 06 et 07 sont également à un niveau avancé d'acidification.

### 6.3.2 Changement d'alcalinité

Le modèle prévisionnel, appliqué dans cette section est basé essentiellement sur la perte d'alcalinité d'un lac suite à une augmentation de l'apport annuel en ions  $H^+$  des précipitations (cf. section 3.2.5). A partir de l'équation (3.63) développée par Hesslein (1979), on calcule la variation de  $[H]_{\text{préc.}}$  qui conduit à une perte complète d'alcalinité:

$$\Delta[H]_{\text{préc.}} = [Alc] \times F \quad (6.2)$$

L'application de ce modèle est très simple puisqu'il s'agit de connaître uniquement l'alcalinité du lac et F, le rapport (ruissellement/précipitation).

Comme pour la section précédente, l'application de ce modèle pour chacun des lacs où on dispose d'une mesure d'alcalinité présente un intérêt limité. Par contre, l'application du modèle à partir de valeurs représentatives d'une région comporte un plus grand intérêt en ce sens qu'on peut estimer l'augmentation de l'apport en ions  $H^+$  entraînant une perte complète d'alcalinité de la majorité des lacs d'une région. On utilise donc, comme pour la section précédente, la médiane comme valeur d'alcalinité représentative pour la région. Pour les valeurs de F, on utilise des valeurs de ruissellement et de précipitation extrapolées à partir de courbes montrant à l'échelle du Canada les variations annuelles du ruissellement et de la précipitation (Atlas hydrologique du Canada, 1978).

Les résultats de l'application du modèle de Hesslein pour chacune des régions hydrographiques du bouclier sont présentés au tableau 6.10.

Tableau 6.10 : Conditions critiques d'acidité de la pluie qui peuvent acidifier la majorité des lacs sensibles ( $[Ca] < 200 \mu\text{eq}/\ell$ ) d'une région d'après le modèle de Hesslein (1979).

Régions hydrographiques	pH <sub>préc.</sub> (1)	[H] <sub>préc.</sub> ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ ) (2)	F (3)	$\Delta[H]_{\text{préc.}}$ ( $\mu\text{eq}/\ell$ ) (4)	$\Delta\text{pH}_{\text{préc.}}$ (5)
04	4,5	31,6	18	0,53	9,54	0,10
05	4,5	31,6	7	0,60	4,20	0,05
06	4,5	31,6	31	0,60	18,6	0,20
07	4,8	15,8	25	0,63	15,7	0,30
08	4,8	15,8	6	0,55	3,30	0,10
10	5,0	10,0	136	0,70	95,2	1,00

(1) valeurs tirées de Altshuller et McBean (1980)

(2) valeur médiane régionale (cf. tableau 6.10)

(3) F : rapport (ruissellement/précipitation) tiré de l'Atlas Hydrologique du Canada (1978)

(4)  $\Delta[H]_{\text{préc.}} = F \times [\text{alc}] = \text{variation de } [H^+] \text{ qui entraîne la disparition de l'alcalinité}$

(5)  $\Delta\text{pH}_{\text{préc.}} = \log \left( 1 + \frac{\Delta[H]_{\text{préc.}}}{[H]_{\text{préc.}}} \right) = \text{variation du pH qui entraîne la disparition de l'alcalinité}$

Les valeurs données pour  $\Delta[H]_{\text{préc.}}$  représentent l'augmentation de la concentration en ions  $H^+$  dans la pluie qui entraîne une perte d'alcalinité de la majorité des lacs sensibles d'une région. Les valeurs les plus faibles pour  $\Delta[H]_{\text{préc.}}$  sont obtenues pour les régions 08 et 05 (3,30 et 4,20  $\mu\text{eq}/\ell$ ) en raison des faibles valeurs d'alcalinité rencontrées dans ces régions. A l'exception de la région 10 où on obtient une valeur de 95,2  $\mu\text{eq}/\ell$ , ce sont les régions 06 et 07 qui peuvent absorber les plus fortes augmentations de  $[H^+]$ .

Lorsqu'on traduit les variations de  $[H^+]$  en variations de pH, on se rend compte qu'en raison des valeurs actuelles du pH dans la pluie, il suffirait d'une très faible diminution du pH (de 0,05 à 0,30) pour acidifier la majorité des lacs des régions 04 à 08. Pour les lacs du Nouveau-Québec (région 10), il faudrait une diminution d'une unité de pH.

L'application de ce modèle prévisionnel aux lacs du Québec fournit des estimés de valeurs critiques de pH dans les précipitations. Rappelons cependant que dans l'élaboration de ce modèle, on a dû faire plusieurs hypothèses simplificatrices qui peuvent modifier l'allure des résultats présentés.

La plus grande faiblesse de ce modèle est selon Hesslein (1979) l'incertitude de la réponse du système terrestre aux apports acides. Dans ce modèle, on considère que la capacité de neutralisation d'acide disponible sur un bassin de drainage est constante dans le temps et qu'elle est soit assimilée par la pluie acide, soit rejetée dans le lac sous forme d'alcalinité. Il est plus que probable qu'une capacité de neutralisation additionnelle serait rendue disponible à mesure que l'acidité de la pluie augmente. Les valeurs de  $\Delta[H]_{\text{préc.}}$  seraient donc un peu sous-estimées.

De plus, ce modèle ne permet pas de distinguer dans quelle proportion l'augmentation de l'acidité de la précipitation est associée à une augmentation de nitrates ou de sulfates. Quoique difficile à quanti-

fier, l'effet des nitrates est moins important que celui des sulfates dans l'acidification des eaux de surface. Par conséquent, les variations de  $[H^+]$ , entraînant une disparition de l'alcalinité d'un lac présentées au tableau 6.10 doivent être interprétées beaucoup plus en termes d'augmentation d'acide sulfurique.

#### 6.4 Evaluation générale du niveau d'acidification

Dans cette section, on dégage l'essentiel de l'information obtenue par l'application des différents modèles d'acidification. Cette synthèse est effectuée dans le but:

- de vérifier la complémentarité de l'information obtenue par l'application de chacun des modèles;
- de vérifier la concordance de cette information avec les résultats obtenus lors de l'analyse et de l'interprétation des mesures de certains paramètres ou indices d'acidification;
- d'obtenir une évaluation générale du niveau d'acidification des eaux lacustres du Québec.

En résumé, tous les modèles d'acidification développés au cours des dernières années consistent plus ou moins à comparer l'acidification des lacs par les précipitations à une sorte de titration à grande échelle d'une solution bicarbonatée par un acide fort. La présence des sulfates dans les eaux de surface est supposée essentiellement d'origine atmosphérique. Au cours du processus d'acidification, on considère que la concentration globale des cations demeure relativement constante, alors que les bicarbonates qui étaient approximativement équivalents aux cations sont progressivement remplacés par les sulfates. L'acidification des eaux de surface peut donc être évaluée soit par leur teneur en sulfates, soit par leur perte d'alcalinité. L'étude des relations obtenues entre l'alcalinité et (calcium + magnésium), entre le pH et le calcium, entre (calcium + magnésium) et les sulfates pour

des niveaux fixes de pH, et entre le pH et les sulfates pour des niveaux fixes de calcium est équivalente à l'analyse des différents aspects du même processus d'acidification (cf. chapitre 3).

Les principaux paramètres indicateurs d'acidification (sulfates, pH, rapport bicarbonates/sulfates) et les principales relations entre paramètres ont été regroupés en trois types généraux de modèles selon la nature de l'information fournie (estimation de l'acidification, classification des lacs, indices d'acidification). Une évaluation subjective du niveau d'acidification mesuré ou estimé par ces relations ou ces paramètres a été faite pour chaque région hydrographique (tableau 6.11).

L'évaluation du niveau d'acidification a été faite en se basant sur une comparaison au niveau régional de la qualité générale de l'information fournie. On tient donc compte à la fois de l'importance de la relation ou du paramètre considéré et de la qualité de l'information disponible. On a évité cependant d'évaluer l'information obtenue de l'étude des relations entre paramètres pour les régions situées au sud du Saint-Laurent; en effet, la présence abondante de roches calcaires dans ces régions rend les eaux peu vulnérables à l'acidification et les modèles d'acidification existants ne sont pas applicables à ce type d'eau.

En considérant l'ensemble des relations ou paramètres, on se rend compte que ce sont les régions 04 et 05 qui ont subi le plus fortement les effets néfastes des précipitations acides. La région 08 est presque aussi affectée que les deux autres si on se base sur le rapport  $[\text{HCO}_3]/[\text{SO}_4]$ , sur le pH, sur les relations alcalinité - (Ca + Mg), pH - Ca, pH -  $\text{SO}_4$  et sur les résultats des modèles prévisionnels. Les régions 06 et 07 sont moins affectées que les trois autres, probablement à cause d'une vulnérabilité plus faible (spécialement pour la région 06) et de retombées acides atmosphériques moins grandes (spécialement pour la région 07). En ce qui concerne la région 10, on ne trouve

Tableau 6.11 : Evaluation du niveau d'acidification des lacs du Québec selon les régions hydrographiques à partir d'indices ou de modèles d'acidification.

Type de modèle	paramètres ou relations	régions hydrographiques							
		01-02	03	04	05	06	07	08	10
estimation	[SO <sub>4</sub> ]	XXX	XXX	XXX	XXX	XX	XX	XX	X
	[HCO <sub>3</sub> ]/[SO <sub>4</sub> ]	X	X	XXX	XXX	XX	XX	XXX	X
	pH	X	X	XX	XXX	XX	XX	XXX	X
	Alc - (Ca+Mg)	-	-	XXX	XXX	XXX	XX	XXX	X
	alc - Ca	-	-	XXX	XXX	XXX	XX	XXX	X
classi- fication	pH - Ca	-	-	XXX	XXX	XX	XX	XXX	X
	(Ca+Mg)-SO <sub>4</sub>	-	-	XX	X	X	X	X	X
	[pH fixe]	-	-	XX	X	X	X	X	X
indices	pH - So <sub>4</sub>	-	-	XXX	XXX	X	XXX	XXX	X
	[Ca fixe]	-	-	XXX	XXX	X	XXX	XXX	X
	modèles prévisionnels	-	-	XXX	XXX	XX	XX	XXX	X

XXX fortement acidifié  
 XX moyennement acidifié  
 X peu acidifié

aucune relation ou indice montrant que les lacs de cette région ont subi une certaine acidification.

Malgré l'absence de mesures historiques pertinentes, il est donc possible par comparaison entre régions de composantes géologiques semblables, de faire une évaluation générale du niveau d'acidification de certaines régions du Québec. En acceptant l'hypothèse que les sulfates sont essentiellement d'origine atmosphérique, on peut donc estimer que certaines régions du Québec (spécialement les régions 04 et 05) ont des retombées acides 2 à 3 fois plus importantes que certaines régions situées plus au nord. Si on examine maintenant les rapports  $[\text{HCO}_3]/[\text{SO}_4]$  et les valeurs de pH obtenues pour ces régions, on se rend compte que celles-ci ont atteint un niveau critique d'acidification.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALMER, B., W. DICKSON, C. EKSTROM et E. HORNSTROM (1978).  
Sulfur pollution and the aquatic ecosystem. Dans: Sulfur in the environment. Part II. Ecological impacts. Edited by J.O. Nriagu. J. Wiley and Sons Inc., New York, pp. 271-311.

ALTSCHULLER, 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.

ALTSCHULLER, A.P. et G.A. MCREAN (1980).  
Deuxième rapport du groupe consultatif de recherche États-Unis - Canada sur le transport à grande distance de polluants atmosphériques. Environnement Canada, 39 p.

ATLAS HYDROLOGIQUE DU CANADA (1978).  
Pêches et Environnement Canada, Ottawa.

AUCLAIR, J.C. (1981).  
Communication personnelle.

BAKER, J.P. et C.L. SCHOFIELD (1980).  
Aluminium toxicity to fish as related to acid precipitation and Adirondack surface water quality. Dans: Drablos D. et A. Tollan (eds), Ecological impact of acid precipitation, pp. 292-293, SNSF - project.

BEAMISH, R.J. (1976).  
Acidification of lakes in Canada by acid precipitation and the resulting effects on fish. Water Air Soil Pollut., 6: 501-514.

BEAMISH, R.J. et H.H. HARVEY (1972).  
Acidification of the La Cloche Mountain lakes, Ontario, and resulting fish mortalities. J. Fish. Res. Board Can., 29: 1131-1143.

BENZECRI, J.P. et collaborateurs (1973).  
Analyse des données, volume 2, Dunod, Paris, 619 p.

BOBÉE, B. (1979).  
Techniques statistiques. INRS-Eau, notes de cours.

BOBÉE, B. (1980).  
Technique d'échantillonnage. INRS-Eau, notes de cours.

- BOBEE, B., D. CLUIS, M. GOULET, M. LACHANCE, L. POTVIN et A. TESSIER (1977).  
Evaluation du réseau de la qualité des eaux (MRN) - Analyse et interprétation des données de la période 1967-1975. INRS-Eau, rapport scientifique No 78, 129 p., 4 annexes.
- BOBEE, B., M. LACHANCE et L. POTVIN (1981).  
Analyse multivariée et interprétation géochimique de la variabilité spatiale de la qualité de l'eau des rivières du Québec. *J. Hydrol.*, 53: 95-116.
- BOLIN, B. (ed.) (1972).  
Sweden's case study for the United Nations conference on the human environment: air pollution across national boundaries. The impact on the environment of sulfur in air and precipitation. Norsted and Sons, Stockholm, 97 p.
- BROSSET, C. (1980).  
A method for evaluating the acid-base balance in natural waters. *Water, Air Soil Pollut.*, 14, 251-265.
- CANADA - ETATS-UNIS (1981).  
Evaluation des répercussions. Rapport provisoire préparé conformément au memorandum déclaratif d'intention concernant la pollution atmosphérique transfrontière, 231 p.
- CHARETTE, J.Y., A. MARDINI et J. TURGEON (1981).  
Vérification de la justesse de quatre appareils de mesure de l'acidité de l'eau. Ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche. Rapport interne, 8 p.
- CHARETTE, J.Y. et M. LAGACE (1981).  
Recherche d'une méthodologie et évaluation de l'impact des précipitations acides sur la faune ichthyenne du parc des Laurentides. Ministère du Loisir, de la Chasse et de la Pêche, Direction de la recherche faunique, rapport interne, 58 p.
- CONROY, N., D.S. JEFFRIES et J.R. KRAMER (1974).  
Acid shield lakes in the Sudbury Ontario region. *Proc. 9th Canadian Symp. on Water Pollut. Res. in Canada*, 9: 45-60.
- CRONAN, C.S. et C.L. SCHOFIELD (1979).  
Aluminium leaching response to acid precipitation: effects on high elevation watersheds in northeast. *Science*, 204: 304-306.
- DELISLE, C.E., J. KLOPPENBURG et J. SYLVAIN (1979).  
Le mercure et l'acidité dans les précipitations au Nord-Ouest québécois. *Eau Qué.*, 12(2): 76-85.

- DESLAURIERS, M. (1982).  
Modélisation de l'acidification des eaux lacustres. INRS-Eau, thèse de maîtrise (en rédaction).
- DICKSON, W. (1975).  
The acidification of Swedish lakes. Inst. Freshwater Res. Drottningholm, Sweden, Report No 54, pp. 8-20.
- DICKSON, W. (1978).  
Some effects of the acidification of Swedish lakes. Verh. Internat. Limnol., 20: 851-856.
- DILLON, P.J., D.S. JEFFRIES, W.A. SCHEIDER et N.D. YAN (1980).  
Some aspects of acidification in southern Ontario. Dans: Drablos, D. et A. Tollan (eds.), Ecological impact of acid precipitation, pp. 212-213, SNSF-project.
- 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.
- DRISCOLL, C.T., J.P. BAKER, J.J. BISOGNI et C.L. SCHOFIELD (1980).  
Aluminium speciation in dilute acidified waters and its effects on fish. Nature, 284: 161-164.
- ENVIRONNEMENT CANADA (1981a)  
Carte de la sensibilité des lacs du Québec à l'acidification. Direction générale des eaux intérieures, région du Québec, 1 p.
- ENVIRONNEMENT CANADA (1981b)  
Le bassin jaugé du lac Laflamme: synthèse des travaux, Direction générale des eaux intérieures, région du Québec, rapport d'étape, 15 p.
- ENVIRONNEMENT CANADA (1981c).  
Sensibilité des écosystèmes aquatiques aux effets des retombées des polluants atmosphériques au Québec. Direction générale des eaux intérieures, région du Québec, étude No 118, séries scientifiques, 46 p.
- GALLOWAY, J.N., B.J. COSBY et G.E. LIKENS (1979).  
Acid precipitation: Measurement of pH and acidity. Limnol. Oceanogr., 24(6): 1161-1165.
- 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.

GLASS, N.R., C.F. POWERS, J.J. LEE, D.L. RAMBO (1980).  
A brief survey of the sensitivity of the environment to acid precipitation. Preliminary draft of the environmental protection agency, U.S.A., 35 p.

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 no 81-6, 38 p.

HARNED, H.S. et R. DAVIES Jr. (1943).  
The ionization constant of carbonic acid in water and aqueous salt solutions from 0° to 50°C. J. Amer. Chem. Soc., 65, 2030-2037.

HARNED, H.S. et B.B. OWEN (1958).  
The physical chemistry of electrolytic solutions. Reinhold, New York, 803 p.

HARNED, H.S. et S.R. SCHOLLES (1941).  
The ionization constant of  $\text{HCO}_3^-$  from 0° to 50°C. J. Amer. Chem. Soc., 63, 1706-1709.

HARVEY, H.H., 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 No 18475, 369 p.

HENRIKSEN, A. (1979).  
A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwaters. 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.

HESSLEIN, R.H. (1979).  
Lake acidification potential in the Alberta oil sands environmental research program study area. Alberta Oil Sands Environmental Research Program, Unpublished report, HY 2.2, 36 p.

HULTBERG, H. (1977).  
Thermally stratified acid water in late winter - A key factor inducing self-acceleration processes which increase acidification. Water Air Soil Pollut., 7: 279-294.

JAMBU, M. (1972).  
Techniques de classification appliquées à des données de sciences humaines. Thèse de 3e cycle, Université de Paris VI, Paris, 272 p.

- JAMBU, M. (1976).  
Sur l'interprétation mutuelle d'une classification hiérarchique et d'une analyse des correspondances. *Revue Statist. Appl.*, 24: 45-73.
- JEFFRIES, D.S., C.M. COX et P.J. DILLON (1979).  
Depression of pH in lakes and streams in central Ontario during snowmelt. *J. Fish. Res. Board Can.*, 36: 640-646.
- JOHANNESSEN, M. (1980).  
Aluminium, a buffer in acidic water? Dans: Drablos, D. et A. Tollan (eds). *Ecological impact of acid precipitation*, pp. 222-223, SNSF-project.
- JOHANNESSEN, M. et A. HENRIKSEN (1978).  
Chemistry of snow meltwater. *Water Res.*, 14: 615-619.
- JONES, H.G., M. OUELLET et D.F. BRAKKE (1980).  
The evolution of acidity in surface waters of Laurentides Park (Quebec, Canada) over a period of 40 years. Dans: Drablos, D. et A. Tollan (eds). *Ecological impact of acid precipitation*, pp. 226-227, SNSF-project.
- JONES, H.G. et M. BISSON (1980).  
Le lac Laflamme: qualité de l'eau et de la neige (hiver 1979-80). INRS-Eau, rapport scientifique no 123, 91 p.
- KRAMER, J.R. (1981).  
Calcite saturation index, alkalinity, and alkalinity corrections to previous data. McMaster University, Department of Geology, Environmental geochemistry report, Number 1981/1, 8 p.
- KRAMER, J.R., J. GLEED, R. JONASSON, K. SPEAKMAN et R. PLAYLE (1981).  
Aluminium: chemistry, analysis and biology. McMaster University, department of Geology, Environmental geochemistry report, number 1981/2, 174 p.
- 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.
- LACHANCE, M. et B. BOBEE (1978).  
Etude de la variabilité du pH des précipitations autour de Rouyn-Noranda. INRS-Eau, rapport scientifique No 95, 74 p.
- LACHANCE, M. et B. BOBEE (1981a).  
Impact des sources de SO<sub>2</sub> sur l'acidification des précipitations et étude régionale de l'influence des émissions de la fonderie de Noranda. *Water Pollut. Res. J. of Canada*, 15(3): 271-287.

- LACHANCE, M. et B. BOBEE (1981b).  
Methodology for the characterization of water quality: analysis of time-dependent variability. *J. Hydrol.* (accepté pour publication).
- LACHANCE, M., B. BOBEE et D. GOUIN (1979).  
Characterization of the water quality in the Saint Lawrence river: determination of homogeneous zones by correspondence analysis. *Water Resour. Res.*, 15: 1451-1462.
- LACHANCE, M., G. MORIN et J.L. SASSEVILLE (1977).  
Approche rationnelle à l'étude de la qualité des précipitations sur un bassin. INRS-Eau, rapport scientifique No 80, 118 p., 4 annexes.
- LEBART, L. et J.P. FENELON (1973).  
Statistique et informatique appliquées, seconde édition, Dunod, Paris, 457 p.
- LEGENDRE, P., A. CHODOROWSKI, W. CHODOROWSKA, P. PICHET et P. POTVIN (1980).  
Qualité des eaux: interprétation des données lacustres (1971-1977). CERSE, UQAM et Service de la qualité des eaux: Ministère de l'Environnement du Québec, Q.E.-45, 409 p.
- LEIVESTAD, H., G. HENDREY, I.P. MUNIZ et E. SNEKVIK (1976).  
Effects of acid precipitation on freshwater organisms. Dans: Brakke, F.H. (ed.). Impact of acid precipitation on forest and freshwater ecosystems in Norway. pp. 87-111, SNSF-Project.
- LIKENS, G.E. (1976).  
Acid precipitation. *Chem. Eng. News.* 54(48): 29-44.
- LIKENS, G.E. et F.H. BORMANN (1974).  
Acid rain: a serious environmental problem. *Science*, 184: 1176-1179.
- LIKENS, G.E., R.F. WRIGHT, J.N. GALLOWAY et T.J. BUTLER (1979).  
Acid rain. *Sci. Am.*, 241(4): 43-51.
- 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.
- MEYBECK, M. (1972).  
L'érosion et la qualité de l'eau au Québec. INRS-Eau, rapport scientifique No 44, 45 p.
- MOHN, E., E. JORANGER, S. KALVENES, B. SOLLIE et R. WRIGHT (1980).  
Regional surveys of chemistry of small Norwegian lakes: A statistical analysis of the data from 1974-1978. Dans: Drablos, D. et A. Tollan (eds.). Ecological impact of acid precipitation, pp. 234-235, SNSF-project.

- ODEN, S. (1976).  
The acidity problem - an outline of concepts. *Water Air Soil Pollut.*,  
6: 137-166.
- OME (1981).  
A submission to the United States Environmental protection agency op-  
posing relaxation of SO<sub>2</sub> emission limits in state implementation plans  
and urging enforcement. Ontario, Ministry of Environment, 130 p.
- OME (1979).  
Determination of the susceptibility to acidification of poorly buffered  
surface waters. Ontario Ministry of Environment, Limnology and toxici-  
ty section, Water Resources Branch, 21 p.
- POTVIN, P. (1980).  
Réseau de surveillance de la qualité du milieu lacustre au Québec.  
Ministère de l'Environnement du Québec, Service de la qualité des eaux,  
rapport interne 80-24, 103 p.
- POTVIN, P. (1981).  
Réseau-lacs: protocole général d'échantillonnage. Ministère de  
l'Environnement du Québec, Service de la qualité des eaux. Rapport  
interne numéro 81-50, 19 p.
- RILEY, J.P. et G. SKIRROW (1975).  
Chemical oceanography. Academic Press Inc., London, vol. 3, 564 p.
- SCHEIDER, W.A., D.S. JEFFRIES et P.J. DILLON (1979).  
Effects of acidic precipitation on precambrian freshwaters in southern  
Ontario. *J. Great Lakes Res.*, 5(1): 45-51.
- SCHINDLER, D.W., R. WAGEMAN, R.B. COOK, T. RUSZCZYNSKI et J.  
PROKOPOWICH (1980).  
Experimental acidification of lake 223, Experimental lakes area: back-  
ground data and the first three years of acidification. *Can. J. Fish.*  
*Aquat. Sci.*, 37: 342-354.
- SCHOFIELD, C.L. (1976).  
Acid precipitation: effects on fish. *Ambio*, 5 (5-6): 228-230.
- SHILTS, W.W. (1981).  
Sensibilité de la roche en place aux précipitations acides et modifica-  
tions dues aux phénomènes glaciaires. Commission géologique du Canada,  
études 81-14, 7 p., 3 cartes.
- 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.
- TALBOT, L. (1980).  
Observations récentes de la qualité des précipitations au Québec.  
Environnement Québec, Bureau d'étude sur les substances toxiques, 87 p.
- TESSIER, A. (1980).  
Chimie des eaux naturelles: aspects physiques et inorganiques. INRS-  
Eau, notes de cours.
- TESSIER, A., J.P. VILLENEUVE et D. LEBLANC (1980).  
Modèle mathématique de simulation des précipitations chimiques dans les  
eaux du réservoir souterrain de PARKE. Ministère de l'Energie et des  
Ressources du Québec, Section de l'Energie, D.P. 757, 54 p.
- THOMPSON, M.E. (1980).  
Acidic atmospheric precipitation: evaluation of its impact on some  
canadian surface waters. National Water Research Institute, Burling-  
ton, 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. OECD-EPA Symp. on lake protection and restora-  
tion, Portland, Maine, 19 p.
- THOMPSON, M.E. et F.C. ELDER (1979).  
Sensitivity of the canadian aquatic regime to damage by long-range  
transport of air pollutants. Environment Canada, National Water  
Research Institute, Burlington, Ontario, Manuscript report, 16 p.
- THOMPSON, M.E., F.C. ELDER, A.R. DAVIS et S. WHITLOW (1980).  
Evidence of acidification of rivers of Eastern Canada. Dans: Drablos,  
D. et A. Tollan (eds). Ecological impact of acid precipitation, pp.  
244-245, SNSF-project.
- 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 fores-  
tiers. Conférence prononcée le 27 octobre 1979 au congrès de l'Asso-  
ciation 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.

ANNEXE A

Histogramme des fréquences relatives et absolues  
des paramètres physico-chimiques  
pour les lacs du bouclier  
(régions hydrographiques 04 à 08)



WRIGHT, R.F., T. DALE, E.T. GJESSING, G.R. HENDREY, A. HENRIKSEN, M. JOHANNESSEN et I.P. MUNIZ (1976).  
Impact of acid precipitation on freshwater ecosystems in Norway. *Water Air Soil Pollut.*, 6: 483-499.

WRIGHT, R.F. et E.T. GJESSING (1976).  
Acid precipitation: changes in the chemical composition of lakes. *Ambio*, 5 (5-6): 219-223.

WRIGHT, R.F. et A. HENRIKSEN (1978).  
Chemistry of small Norwegian lakes with special reference to acid precipitation. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 487-498.

WRIGHT, R.F., N. CONROY, W.T. DICKSON, R. HARRIMAN, A. HENRIKSEN et C.L. SCHOFIELD (1980).  
Acidified lake districts of the world: a comparison of water chemistry of lakes in southern Norway, southern Sweden, southwestern Scotland, the Adirondack Mountains of New York, and Southeastern Ontario. Dans: Drablos, D. et A. Tollan (eds): *Ecological impact of acid precipitation*, pp. 377-379, SNSF-project.

YAN, N.D. (1979).  
Phytoplankton community of an acidified heavy metal-contaminated lake near Sudbury, Ontario, 1973-1977. *Water Air Soil Pollut.*, 11: 43-55.

YAN, N.D. et R. STRUSS (1980).  
Crustacean zooplankton communities of acidic, metal-contaminated lakes near Sudbury, Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37: 2282-2293.

ZIMMERMAN, A.P. et H.H. HARVEY (1979).  
Final report on sensitivity to acidification of waters of Ontario and neighboring state. University of Toronto (for Ontario hydro), 136 p.



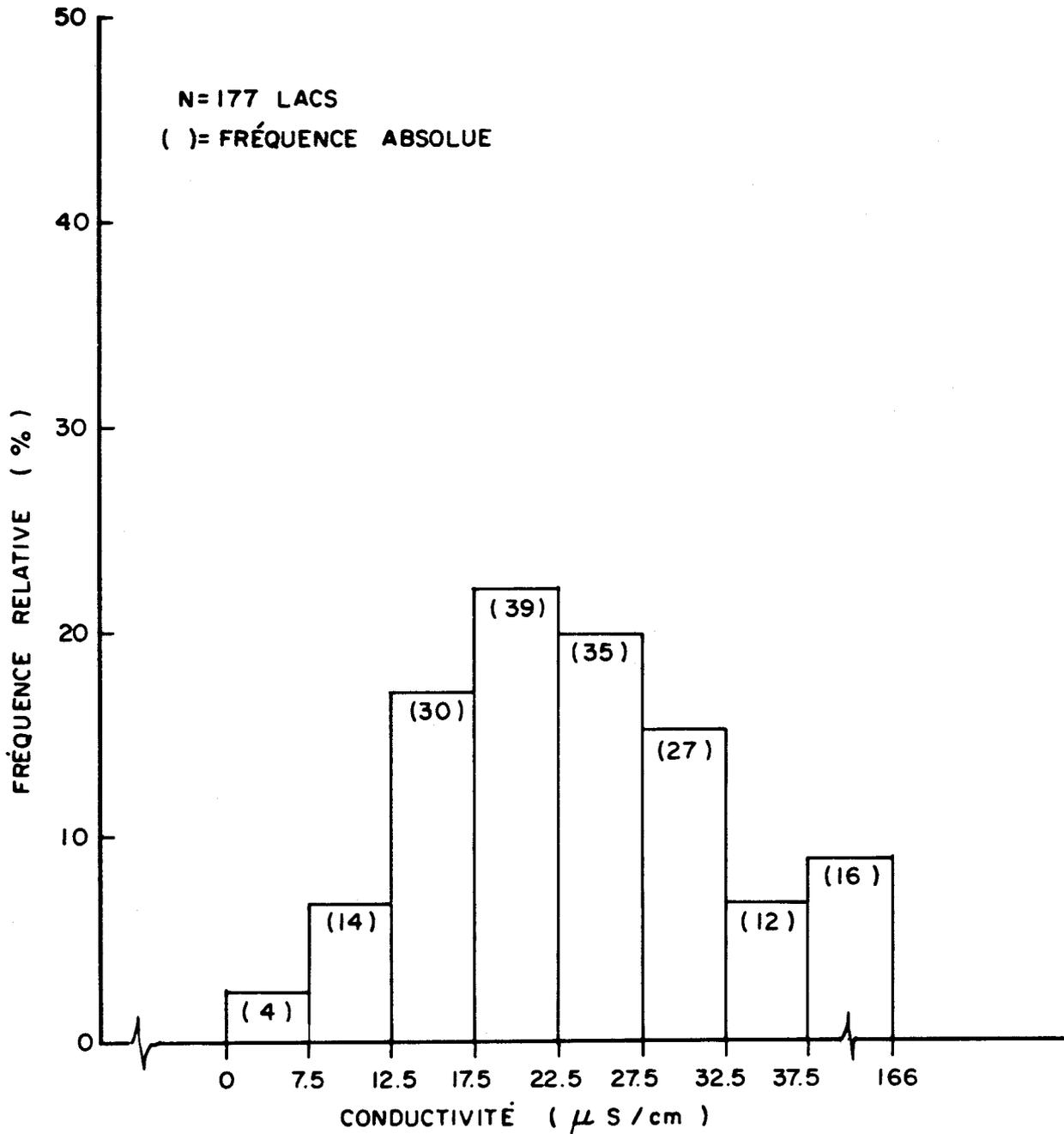


Figure A.1 . Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de conductivité mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980 ).

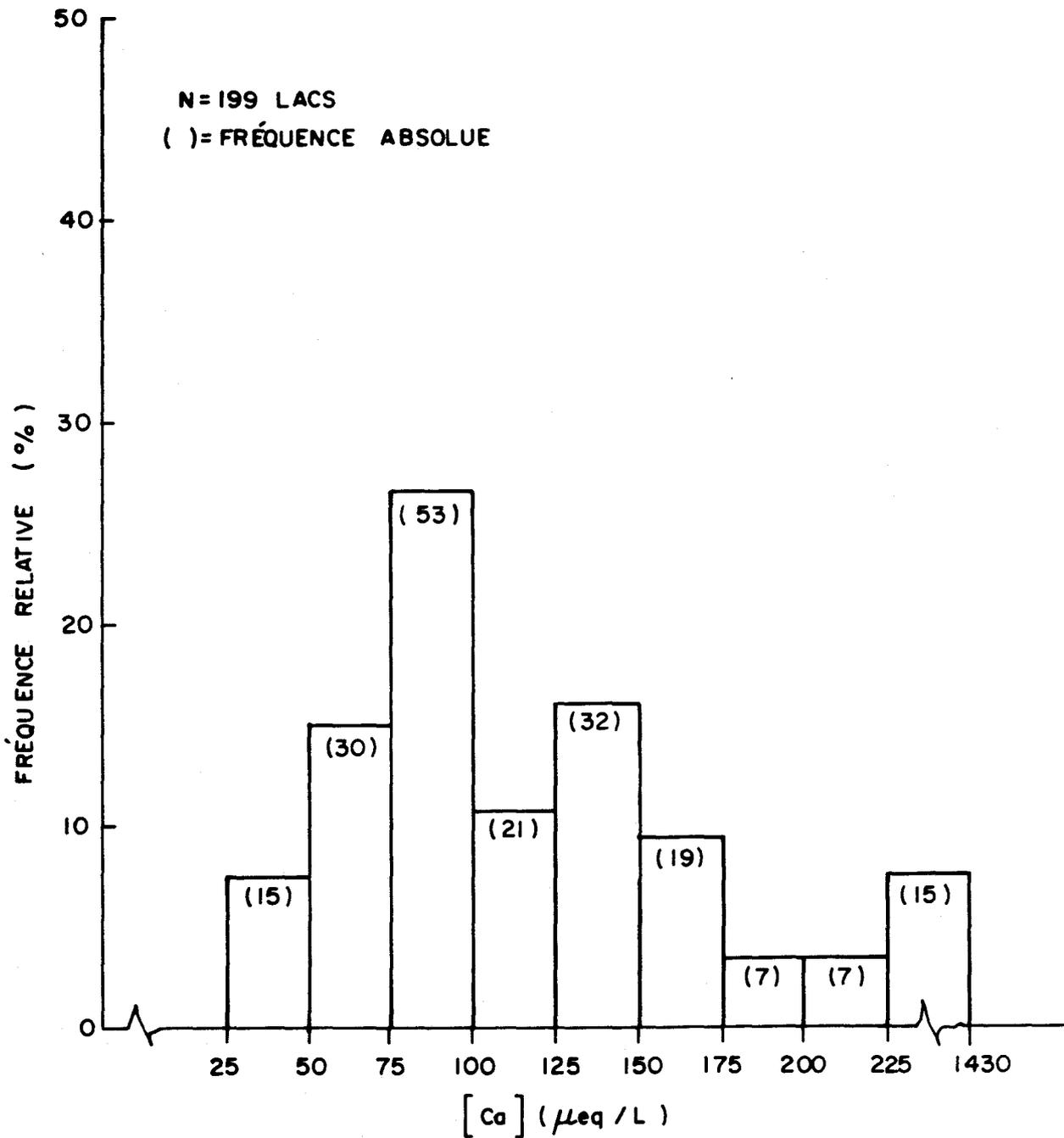


Figure A.2 . Histogramme des fréquences relatives et absolues des concentrations de calcium mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980).

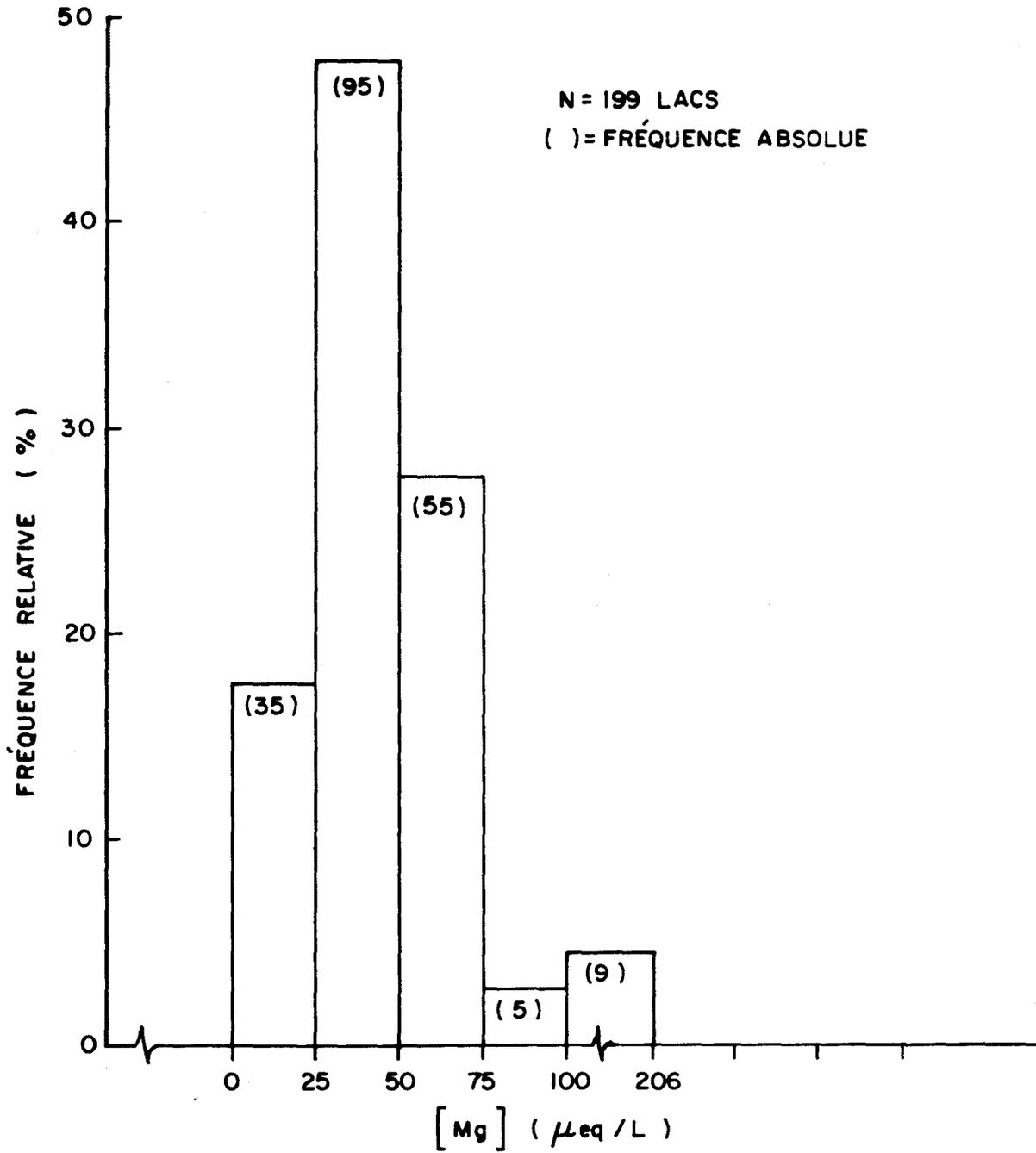


Figure A. 3. Histogramme des fréquences relatives et absolues des concentrations de magnésium mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980).

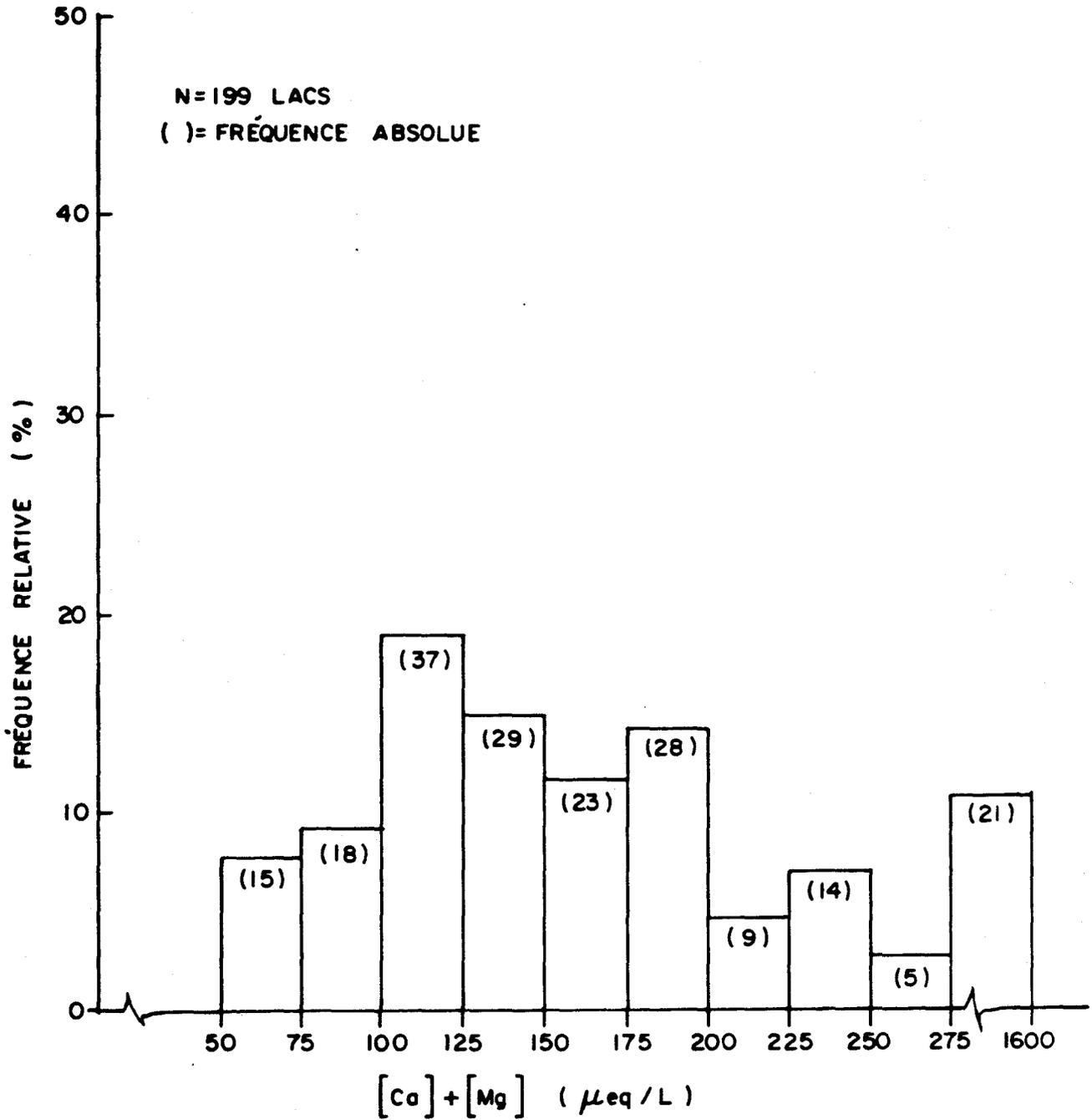


Figure A.4 . Histogramme des fréquences relatives et absolues pour la somme des concentrations de calcium + magnésium mesurées sur les lacs du bouclier ( régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980 ).

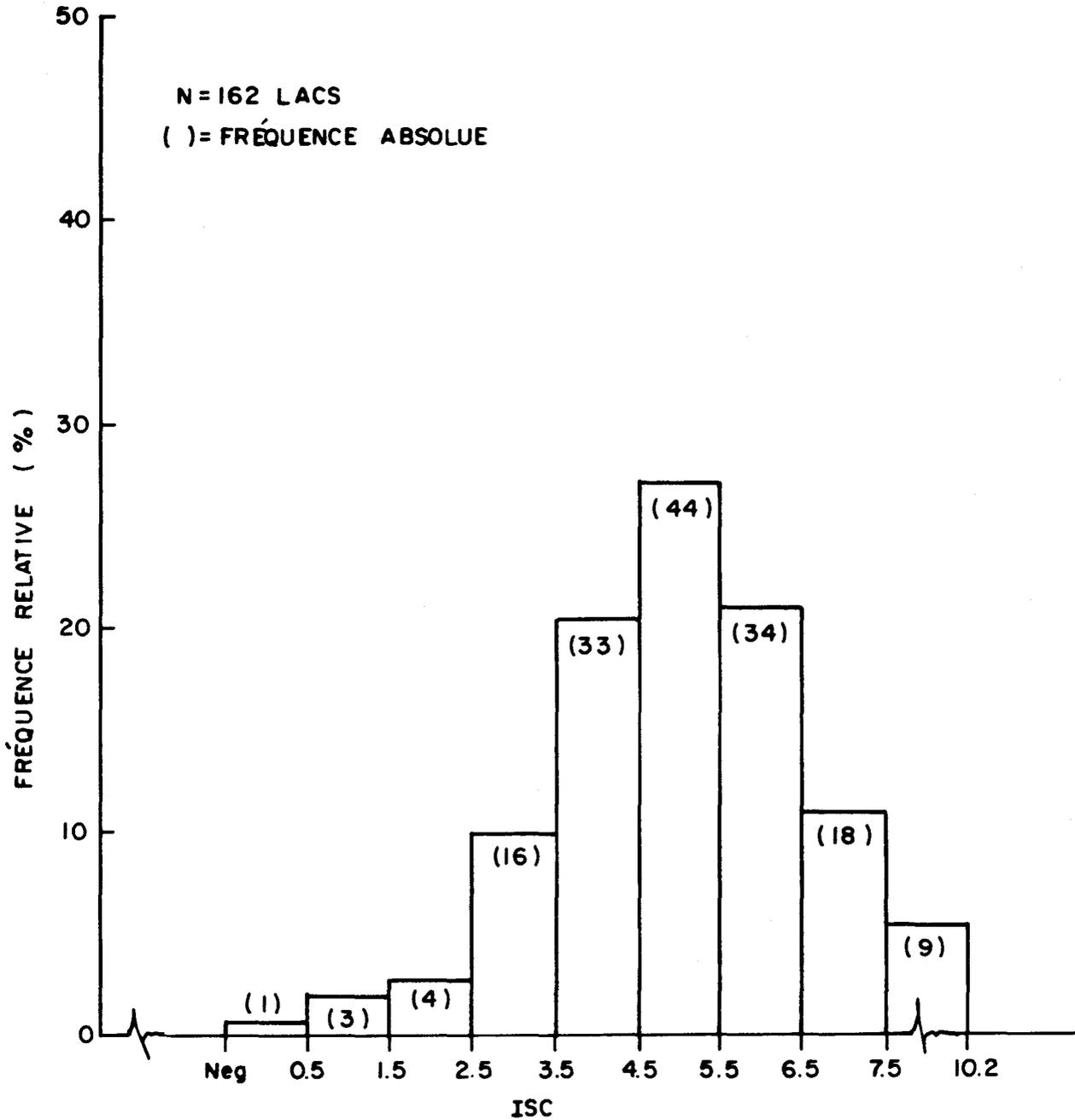


Figure A. 5 . Histogramme des fréquences relatives et absolues des indices de saturation calcique (ISC) calculés pour les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980) .

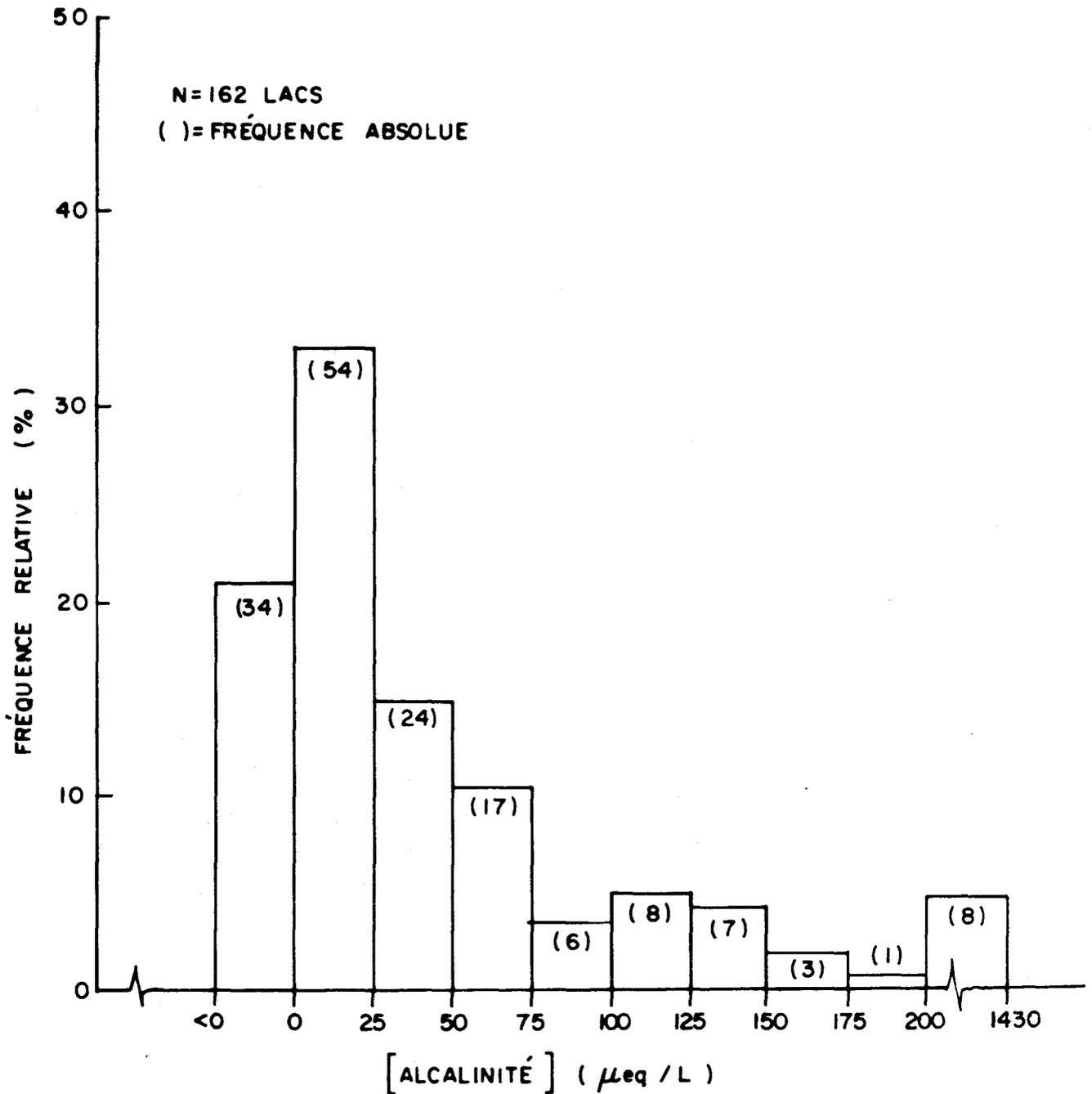


Figure A.6. Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs d'alcalinité mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980).

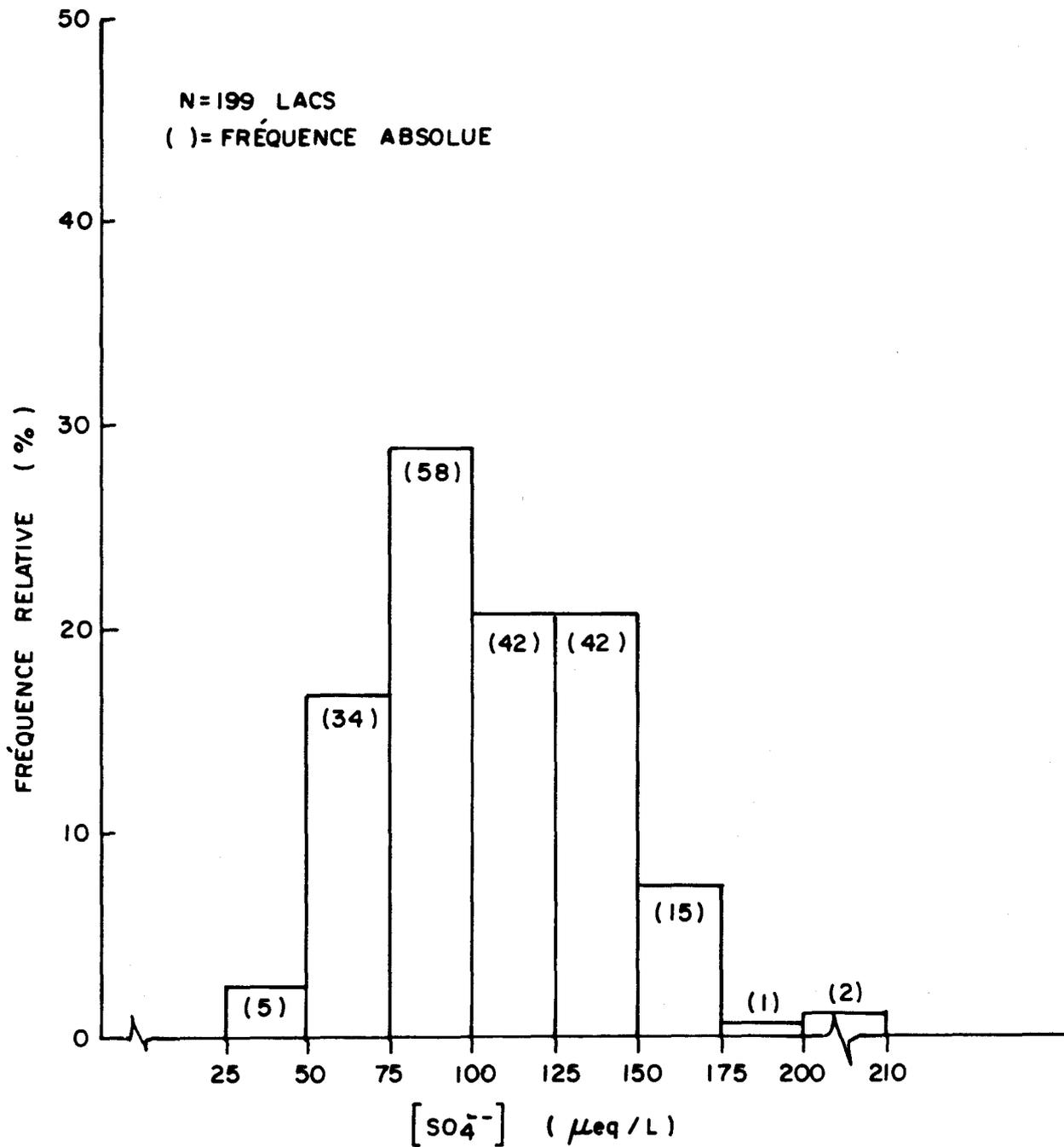


Figure A.7. Histogramme des fréquences relatives et absolues des concentrations de sulfates mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980).

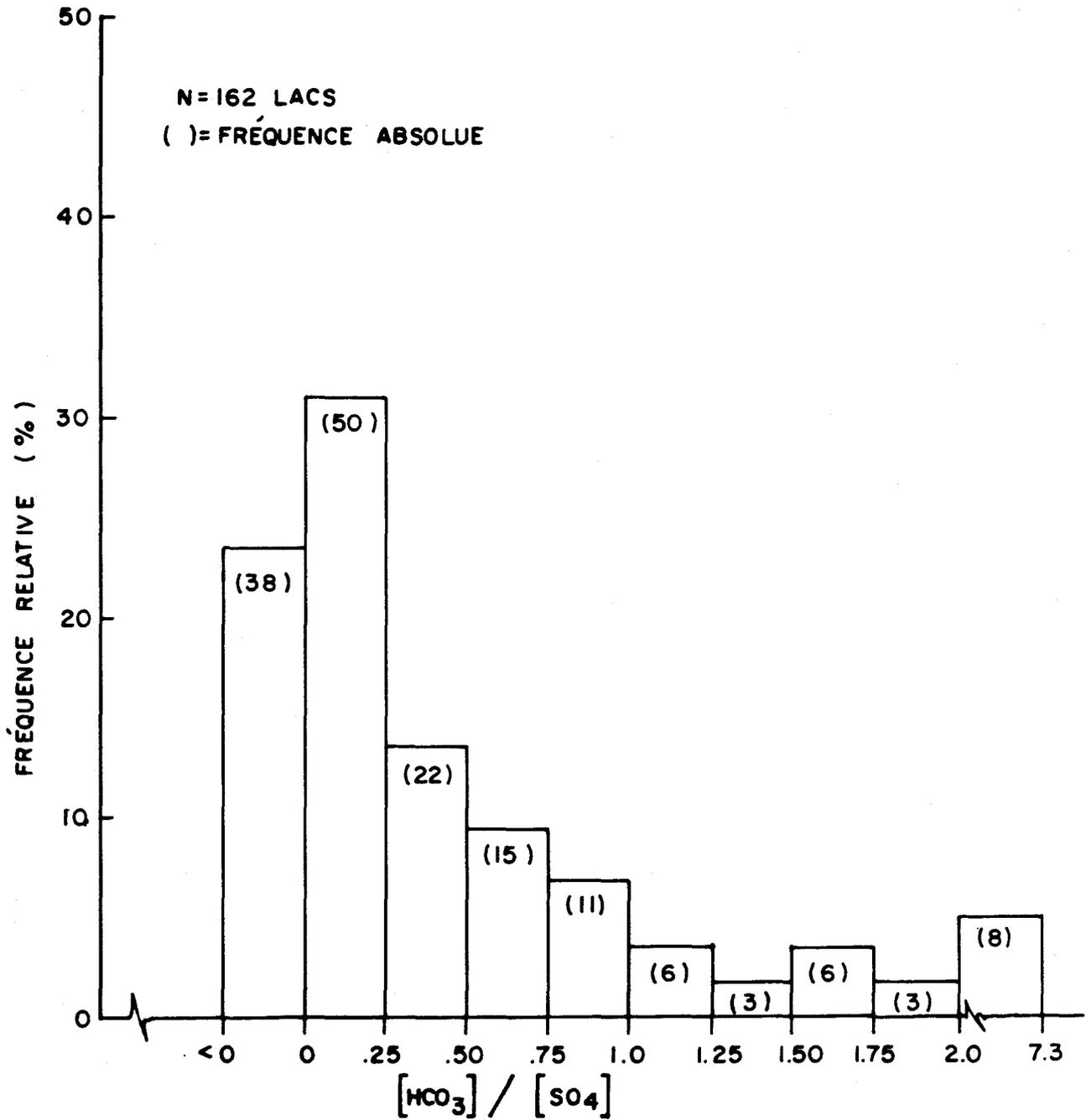


Figure A.8. Histogramme des fréquences relatives et absolues des rapports  $[HCO_3] / [SO_4]$  calculés pour les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980).

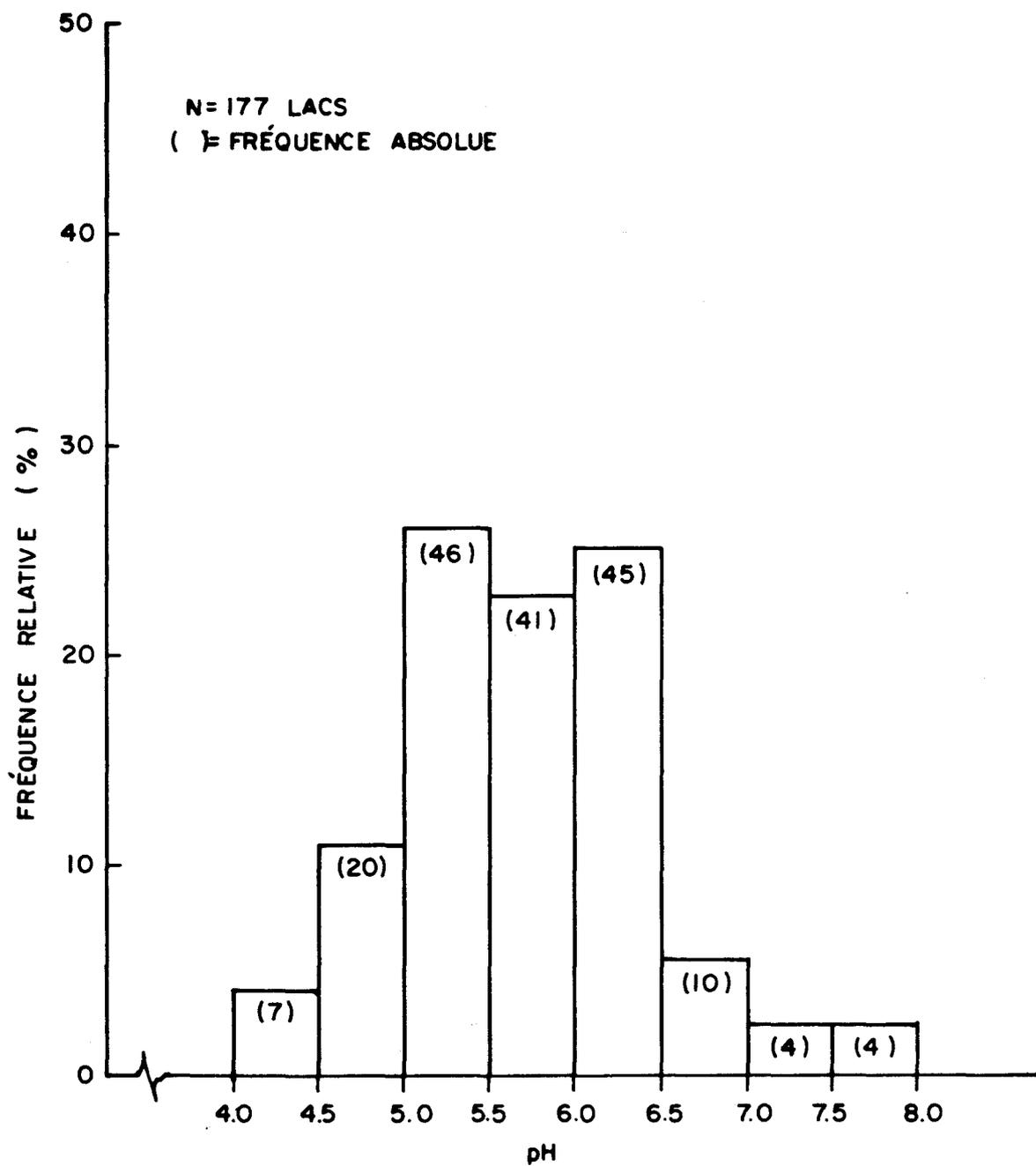


Figure A.9 . Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de pH mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980 ).

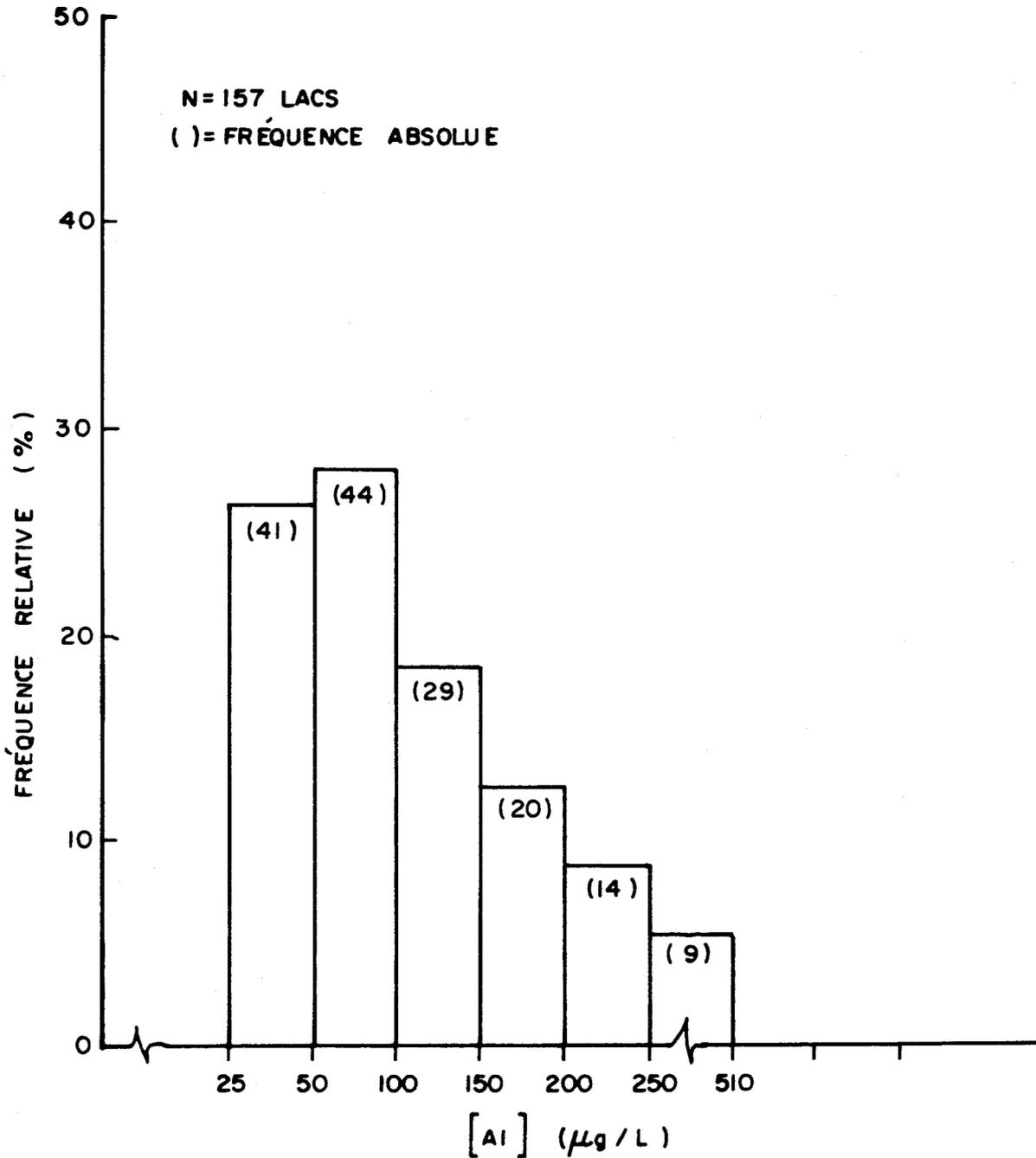


Figure A.10. Histogramme des fréquences relatives et absolues des concentrations d'aluminium total mesurées sur les lacs du bouclier (régions hydrographiques 04 à 08 ; été 1980).

ANNEXE B

Statistiques descriptives  
sur les paramètres physico-chimiques  
pour les lacs des régions hydrographiques du Québec



Tableau B.1: Statistiques descriptives pour les lacs des régions hydrographiques 04 à 08 (bouclier précambrien)

Paramètres:	Moyenne (M)	Intervalle de confiance ( $\pm\%$ ) (IC)*	Ecart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Calcium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	141	18	154	109	104	20	1430	199
Magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	50	8	30	60	44	8	206	199
Calcium + magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	191	13	177	93	151	36	1603	199
Sodium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	30	10	18	61	26	9	191	199
Potassium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	13	8	9	72	10	<2	74	199
Sulfates ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	104	4	33	32	102	27	210	199
Chlorures ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	12	8	9	77	9	<6	65	171
Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	66	38	162	246	20	0	1460	162
H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	6,5	34	14,8	229	2,0	0,01	132	177
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	27	11	20	74	23	4	166	177
Aluminium ( $\mu\text{g}/\ell$ )	108	13	87	81	88	<20	510	157
Manganèse ( $\mu\text{g}/\ell$ )	17	24	15	86	10	<10	60	65
Bicarbonates/sulfates	0,6	29	1.1	188	0,2	0,0	7,3	162
Indice de saturation calcique	5,0	5	1,6	31	5,1	-0,1	10,2	162

\* IC =  $100 \frac{t_1 S}{M \sqrt{N}}$

t<sub>1</sub> = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2.5%.

Tableau B.2 : Statistiques descriptives pour les lacs des régions hydrographiques 01 et 02

Paramètres:	Moyenne (M)	Intervalle de confiance ( $\pm\%$ ) (IC)*	Ecart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Calcium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	610	40	510	84	584	70	1970	19
Magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	132	38	104	79	82	25	395	19
Calcium + magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	742	39	607	82	674	111	2365	19
Sodium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	44	45	35	80	35	9	157	19
Potassium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	8	25	4	52	7	<2	20	19
Sulfates ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	101	18	39	38	105	33	210	19
Chlorures ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	32	31	22	67	28	6	85	19
Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	603	43	534	89	541	6	1760	19
H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	0,7	111	1,6	231	0,7	0,01	6,3	19
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	71	34	51	72	49	14	182	19
Aluminium ( $\mu\text{g}/\ell$ )	75	65	81	108	50	25	320	13
Manganèse ( $\mu\text{g}/\ell$ )	15	53	16	108	10	<10	60	19
Bicarbonates/sulfates	6,4	39	5,2	82	6,6	0	15	19
Indice de saturation calcique	2,1	43	1,6	89	1,6	-0,2	5,8	19

$$* IC = 100 \frac{t_1 S}{M \sqrt{N}}$$

$t_1$  = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2.5%.

Tableau B.3 : Statistiques descriptives pour les lacs de la région hydrographique 03

Paramètres:	Moyenne (M)	Intervalle de confiance ( $\pm\%$ ) (IC)*	Ecart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Calcium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	326	44	214	66	237	90	669	11
Magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	150	29	63	42	150	66	271	11
Calcium + magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	475	35	247	52	470	164	834	11
Sodium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	81	51	60	74	57	13	170	11
Potassium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	22	32	11	48	24	5	38	11
Sulfates ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	109	11	17	16	113	77	129	11
Chlorures ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	88	81	106	121	42	11	358	11
Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	282	47	196	70	312	31	580	11
H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	0,5	90	0,7	135	0,2	0,02	2,0	11
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	57	35	30	52	52	24	105	11
Aluminium ( $\mu\text{g}/\ell$ )	80	318	28	35	80	60	100	2
Manganèse ( $\mu\text{g}/\ell$ )	163	156	380	233	39	<10	1300	11
Bicarbonates/sulfates	2,5	44	1,6	63	2,8	0,3	4,7	11
Indice de saturation calcique	2,7	30	1,3	46	2,4	1,5	4,8	11

$$* IC = 100 \frac{t_1 S}{M \sqrt{N}}$$

$t_1$  = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2.5%.

Tableau B.4 : Statistiques descriptives pour les lacs de la région hydrographique 04

Paramètres:	Moyenne (M)	Intervalle de confiance ( $\pm\%$ ) (IC)*	Ecart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Calcium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	194	25	214	110	135	70	1430	74
Magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	63	10	28	44	58	33	189	74
Calcium + magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	257	21	234	91	195	103	1603	74
Sodium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	36	14	23	64	35	13	191	74
Potassium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	19	11	8	41	18	<2	38	74
Sulfates ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	135	4	23	17	137	98	210	74
Chlorures ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	11	9	6	54	10	<6	40	74
Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	91	56	216	237	27	0	1460	71
H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	2,8	32	3,7	131	1,5	0,01	16,2	71
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	32	16	22	68	28	9	166	71
Aluminium ( $\mu\text{g}/\ell$ )	65	18	50	77	52	25	230	68
Manganèse ( $\mu\text{g}/\ell$ )	15	53	14	89	10	<10	50	12
Bicarbonates/sulfates	0,6	50	1,2	199	0,2	0	7,0	71
Indice de saturation calcique	4,5	7	1,4	31	4,6	-0,1	6,8	71

\* IC =  $100 \frac{t_1 S}{M \sqrt{N}}$

t1 = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2.5%.

Tableau B.5 : Statistiques descriptives pour les lacs de la région hydrographique 05

Paramètres:	Moyenne (M)	Intervalle de confiance ( $\pm\%$ ) (IC)*	Ecart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Calcium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	97	8	28	28	91	60	190	50
Magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	42	10	14	33	40	25	74	50
Calcium + magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	139	9	39	28	128	85	256	50
Sodium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	22	14	7	35	21	9	44	50
Potassium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	8	13	3	40	8	<2	18	50
Sulfates ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	101	5	18	18	95	69	137	50
Chlorures ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	9	11	3	30	9	6	17	50
Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	27	41	39	142	7	0	131	49
H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	11,6	59	24	205	4,9	0,35	132	49
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	20	5	5	26	19	8	34	49
Aluminium ( $\mu\text{g}/\ell$ )	126	214	90	71	118	25	470	45
Manganèse ( $\mu\text{g}/\ell$ )	23	30	16	69	21	<10	60	20
Bicarbonates/sulfates	0,3	41	0,4	141	0,1	0,0	1.7	49
Indice de saturation calcique	5,7	7	1,5	26	5,7	3,3	10.2	49

$$* IC = 100 \frac{t_1 S}{M \sqrt{N}}$$

t1 = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2.5%.

Tableau B.6 : Statistiques descriptives pour les lacs de la région hydrographique 06

Paramètres:	Moyenne (M)	Intervalle de confiance ( $\pm\%$ ) (IC)*	Ecart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Calcium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	167	37	163	98	100	50	729	29
Magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	52	29	40	78	40	16	206	29
Calcium + magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	219	35	198	91	149	66	885	29
Sodium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	28	18	15	51	26	9	83	29
Potassium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	11	45	13	122	7	3	74	29
Sulfates ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	79	6	16	21	77	44	112	29
Chlorures ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	15	60	14	95	10	51	12	
Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	118	122	227	191	57	0	819	12
H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	6,9	78	13,0	189	1,0	0,01	50	25
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	31	32	25	80	22	12	119	25
Aluminium ( $\mu\text{g}/\ell$ )	158	23	81	51	170	25	300	20
Manganèse ( $\mu\text{g}/\ell$ )	13	100	16	127	10	<10	50	9
Ricarbonates/sulfates	1,5	89	2,1	141	0,8	0,0	7,3	12
Indice de saturation calcique	4,7	26	1,9	41	4,2	1,1	7,6	12

\* IC =  $100 \frac{t^1 S}{M}$   
 $t^1$  = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2.5%.

Tableau B.7 : Statistiques descriptives pour les lacs de la région hydrographique 07

Paramètres:	Moyenne (M)	Intervalle de confiance ( $\pm\%$ ) (IC)*	Ecart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Calcium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	69	17	33	48	65	20	160	32
Magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	28	14	11	41	27	8	66	32
Calcium + magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	97	15	43	44	84	36	226	32
Sodium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	26	23	14	56	22	9	61	32
Potassium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	9	33	6	73	6	3	28	32
Sulfates ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	65	9	17	26	67	27	104	32
Chlorures ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	22	36	18	80	17	6	65	21
Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	33	58	35	106	25	0	141	16
H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	4,4	68	6,0	135	2,1	0,09	25,1	18
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	12	25	6	52	10	4	25	18
Aluminium ( $\mu\text{g}/\ell$ )	143	40	96	67	113	<20	300	13
Manganèse ( $\mu\text{g}/\ell$ )	14	50	13	92	10	<10	40	15
Bicarbonates/sulfates	0,7	56	0,7	105	0,5	0,0	2,6	16
Indice de saturation calcique	5,4	12	1,2	22	5,0	3,2	8,0	16

$$* IC = 100 \frac{t_1 S}{M \sqrt{N}}$$

t1 = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2.5%.

Tableau B.8 : Statistiques descriptives pour les lacs de la région hydrographique 08

Paramètres:	Moyenne (M)	Intervalle de confiance ( $\pm\%$ ) (IC)*	Ecart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Calcium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	128	36	79	63	95	65	334	14
Magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	62	45	48	77	45	25	189	14
Calcium + magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	190	39	127	67	138	90	523	14
Sodium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	39	23	15	39	37	22	70	14
Potassium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	16	44	12	75	13	5	46	14
Sulfates ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	90	12	20	22	86	60	125	14
Chlorures ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	12	33	8	67	10	6	37	14
Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	69	93	110	160	11	0	314	14
$\text{H}^+$ ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	8,9	106	16,3	189	3,9	0,03	63,1	14
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	28	54	26	91	19	14	112	14
Aluminium ( $\mu\text{g}/\ell$ )	166	56	138	83	167	25	510	11
Manganèse ( $\mu\text{g}/\ell$ )	15	60	12	82	10	<10	30	9
Bicarbonates/ sulfates	0,7	86	1,1	148	0,1	0,0	3,1	14
Indice de saturation calcique	5,1	20	1,8	35	5,5	1,7	8,3	14

\* IC =  $100 \frac{t_1 S}{M \sqrt{N}}$

$t_1$  = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2.5%.

Tableau B.9 : Statistiques descriptives pour les lacs de la région hydrographique 10

Paramètres:	Moyenne (M)	Intervalle de confiance ( $\pm\%$ ) (IC)*	Ecart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Calcium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	100	41	92	92	66	25	374	22
Magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	59	36	45	75	49	16	189	22
Calcium + magnésium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	159	37	132	83	110	42	563	22
Sodium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	31	16	11	35	28	13	48	22
Potassium ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	18	11	4	24	18	10	28	22
Sulfates ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	33	12	10	30	32	15	46	22
Chlorures ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	13	8	4	31	13	6	23	22
Alcalinité ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	190	29	122	64	156	64	560	21
$\text{H}^+$ ( $\mu\text{eq}/\ell$ )	0,9	60	1,3	136	-0,3	0,16	4,6	22
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	-	-	-	-	-	-	-	-
Aluminium ( $\mu\text{q}/\ell$ )	-	-	-	-	-	-	-	-
Manganèse ( $\mu\text{q}/\ell$ )	-	-	-	-	-	-	-	-
Bicarbonates/sulfates	6,6	36	5,3	80	5,0	1,7	22,4	21
Indice de saturation calcique	3,9	11	0,9	24	3,7	2,3	5,5	21

\* IC =  $100 \frac{t_1 S}{M \sqrt{N}}$

$t_1$  = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2.5%.



## ANNEXE C

Remarques d'ordre analytique



L'alcalinité totale et le pH sont deux paramètres clés pour l'interprétation des résultats des analyses des eaux en fonction des précipitations acides. Dans cette section, on présente certains aspects théoriques concernant ces paramètres et on identifie les sources d'erreurs dans leur mesure.

### C.1 Le pH

Le pH se définit comme:

$$\text{pH} = - \log \{ \text{H}^+ \} \quad (\text{C.1})$$

où les parenthèses { } indiquent une activité.

Deux méthodes ont été fréquemment utilisées dans le passé par différents organismes gouvernementaux pour mesurer le pH des eaux naturelles: i) indicateurs; ii) électrodes de verre.

Des indicateurs (p.e. Hatch Kit) ont été utilisés sur le terrain, surtout dans le passé; quoique leur emploi soit de moins en moins fréquent, il est tout de même important d'examiner les erreurs impliquées, étant donné que beaucoup de valeurs historiques du pH ont été mesurées par cette méthode. Puisqu'il s'agit d'une méthode visuelle, cette méthode est sujette à des erreurs subjectives. De plus, les indicateurs utilisés sont eux-mêmes des systèmes acide-base. Le simple fait de les introduire dans un échantillon d'eau en modifie le pH qui est le paramètre qu'on veut précisément mesurer. Pour ces raisons, leur utilisation devrait être proscrite.

Les électrodes de verre sont maintenant utilisées de façon plus courante. L'équation de Nernst relie le potentiel mesuré par ces électrodes au pH de la solution. Ainsi, on peut écrire:

$$E_X = E_1 + \frac{2,3 RT}{F} \log \{ \text{H}^+ \}_X \quad (\text{C.2})$$

et

$$E_S = E_2 + \frac{2,3 RT}{F} \log \{H^+\}_S \quad (C.3)$$

où  $E_X$  et  $E_S$  sont les potentiels mesurés respectivement pour l'inconnu (indice X) et pour une solution standard (indice s), T est la température en °K, R est la constante des gaz et F est la constante de Faraday, alors que les potentiels  $E_1$  et  $E_2$  sont décrits ci-dessous.

Les potentiels  $E_1$  et  $E_2$  représentent chacun la somme de plusieurs termes:

$$E_1 = E_0 + E_{j,X} + E_{s,X} \quad (C.4)$$

$$E_2 = E_0 + E_{j,S} + E_{s,S} \quad (C.5)$$

où  $E_0$ ,  $E_j$  et  $E_s$  représentent respectivement les potentiels de l'électrode de référence, de jonction et d'écoulement.

Si on suppose que  $E_1 = E_2$ , on obtient, en combinant les équations (C.1), (C.2) et (C.3):

$$pH_X = pH_S + \frac{(E_S - E_X) F}{2,3 RT} \quad (C.6)$$

C'est exactement cette démarche qui est effectuée lorsqu'on mesure le pH avec une électrode de verre préalablement calibrée. On peut cependant examiner sous quelles conditions l'hypothèse ( $E_1 = E_2$ ) est vérifiée.

La jonction entre l'électrode de référence et la solution à mesurer produit un potentiel de jonction,  $E_j$  qui est mesuré en même temps que le potentiel généré par les ions  $H^+$ . Ce potentiel est fonction

notamment de la composition de la solution où on mesure le pH. Les solutions tampon, généralement utilisées pour calibrer l'électrode de verre ont une force ionique élevée, alors que les eaux influencées par les précipitations acides ont des forces ioniques faibles. Ces différences de force ionique peuvent générer des erreurs (Ives et Janz, 1961). Ce problème peut être surmonté en ajoutant à la solution à mesurer un sel neutre comme NaCl ou KCl; la présence de contaminations, même à l'état de traces, peut cependant amener un changement de pH de la solution à mesurer. On peut corriger cette situation en titrant à pH 7.0 la solution de sel à utiliser.

Le potentiel d'écoulement est fonction de la force ionique de la solution et dépend du type d'électrode utilisé. Pour minimiser ces variations, il est préférable d'agiter l'électrode ou la solution lors de la prise des mesures.

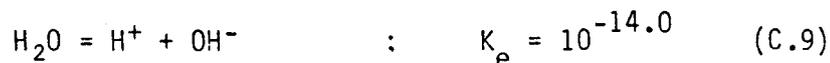
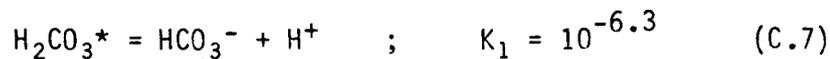
D'autres sources d'erreurs sont également possibles. Ainsi, la réponse des électrodes à des variations de température ne suit pas toujours l'équation de Nernst; il en résulte que la correction (p.e. en utilisant un compensateur de température) pour la différence de température entre les solutions de calibration et les solutions à mesurer n'est pas toujours adéquate. On peut éviter ce problème en effectuant la calibration à la même température que la mesure de l'inconnu. De plus, la réponse de l'électrode  $\{H^+\}$  ne suit pas toujours parfaitement l'équation de Nernst (pente de  $F/2,3 RT$  pour pH vs E). On peut cependant le corriger sur certains pH-mètres ou encore effectuer la calibration dans la gamme des pH mesurés.

## C.2 Alcalinité totale

Le titrage acidimétrique d'une eau naturelle jusqu'à un point d'équivalence représente la procédure opérationnelle pour déterminer l'alcalinité totale. Considérons d'abord le système acide carbonique - bicarbonates - carbonates qui est le système acide-base le plus important en termes de concentrations dans la plupart des eaux naturelles.

Distribution des différentes espèces de carbone inorganique

Les équations:



$$C_I = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{-2}] \quad (\text{C.10})$$

permettent de décrire le système du carbone inorganique. Les équations des constantes d'équilibre s'écrivent:

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (\text{C.11})$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{-2}] [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] \quad (\text{C.12})$$

$$K_e = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad (\text{C.13})$$

En combinant les équations (C.10), (C.11) et (C.12), on peut écrire:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{C_I [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (\text{C.14})$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_I K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (\text{C.15})$$

$$[\text{CO}_3^{-2}] = \frac{C_I K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (\text{C.16})$$

Considérant les équations (C.13) à (C.16), on peut tracer un graphique du logarithme des concentrations de  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2CO_3^*$ ,  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{-2}$  en fonction du pH si on fixe  $C_I$  (voir la figure (C.1a) où  $C_I = 10^{-2.5}$  M). Pour différentes valeurs de  $C_I$  choisies, les courbes de  $[H_2CO_3^*]$ ,  $[HCO_3^-]$  et  $[CO_3^{-2}]$  auront la même forme mais seront déplacées sur l'axe des y, alors que celles de  $[H^+]$  et  $[OH^-]$  demeureront inchangées.

Alcalinité totale pour le système  $H_2CO_3^* - HCO_3^- - CO_3^{-2}$  obtenue par titrage jusqu'à pH = 4.5

Le pH du point d'équivalence de l'alcalinité totale  $[Alc]$  d'un tel système est défini par la condition de proton

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{-2}] + [OH^-] \quad (C.17)$$

qui correspond à une solution de  $H_2CO_3^*$  de concentration  $C_I$ . En d'autres termes, pour mesurer  $[Alc]$  dans une eau naturelle, on ajoute un acide fort jusqu'à ce qu'on ait transformé cette eau en une solution de  $H_2CO_3^*$  de concentration égale à  $C_I$ . L'équation (C.17) est vérifiée sur la figure (C.1a) à l'intersection.

$$[H^+] = [HCO_3^-] \quad (C.18)$$

qui correspond à  $pH \hat{=} 4,5$ . Un examen de cette figure indique que le pH du point d'équivalence augmente lorsque  $C_I$  diminue; il tend en fait vers 5,65 lorsque le  $C_I$  de l'eau naturelle se rapproche de  $10^{-5}$  M, valeur de l'eau de pluie en absence de sulfates. Il aura la valeur 4,5 pour une eau en équilibre avec  $CaCO_3(s)$  et  $p_{CO_2}$  de l'atmosphère ( $p_{CO_2} = 10^{-4,5}$  atm).

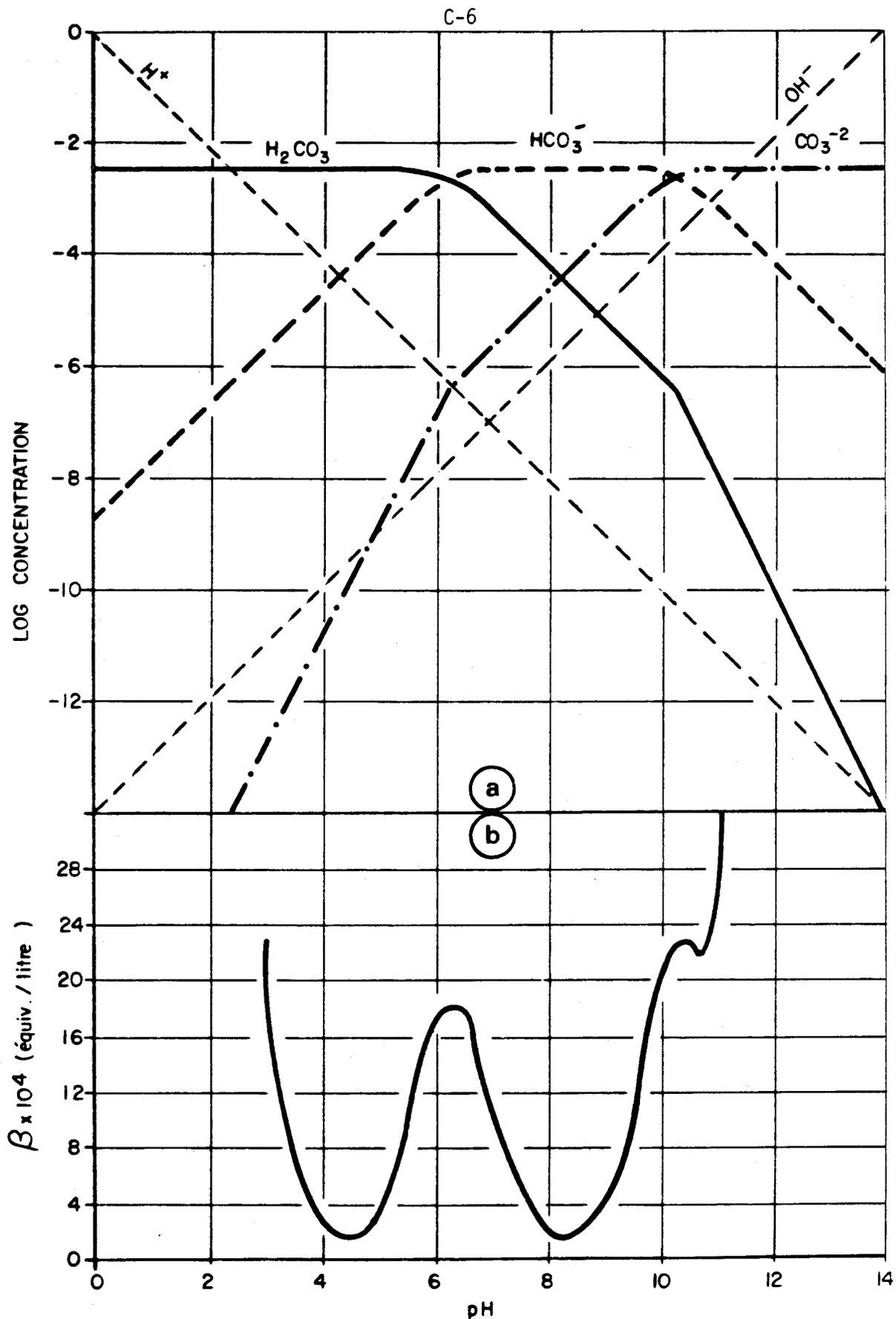


Fig.C. 1. Equilibre des carbonates dans un milieu fermé à l'atmosphère .  
 a : Distribution des espèces carbonatées en fonction du pH .  
 b : Représentation de la capacité de tamponnage en fonction du pH .

Le titrage d'une eau naturelle jusqu'à un pH fixe de 4.5 s'avère une procédure simple pour déterminer  $[Alc]$ . La procédure peut être acceptable pour des eaux ayant des valeurs de  $C_I$  élevées ( $C_I - 10^{-3} M$ ); par contre, elle mène à une surestimation de  $[Alc]$  pour des eaux peu minéralisées, comme celles du bouclier canadien, qui présentent des valeurs de  $C_I$  faibles ( $10^{-5} M < C_I < 10^{-4} M$ ) et ne devrait jamais être utilisée pour de telles eaux.

Alcalinité totale pour le système  $H_2CO_3^*$  -  $HCO_3^-$  -  $CO_3^{-2}$  obtenue par la courbe de titrage complète.

La mesure de  $[Alc]$  à l'aide d'une courbe complète de titrage, tel qu'illustré à la figure (C.1b) donne en principe une valeur juste de  $[Alc]$ , puisqu'elle tient compte du déplacement du point d'équivalence (point d'inflexion) avec  $C_I$ ; cette procédure plus laborieuse que la précédente, lui est supérieure. Cependant, pour les eaux de faible  $C_I$ , telles les eaux du bouclier canadien, cette procédure devient en pratique difficile d'application. En effet, une diminution de  $C_I$  amène un aplatissement de la courbe de titrage, ce qui rend difficile la détermination du point d'inflexion. Cette difficulté conduit, en pratique, à une grande imprécision sur les valeurs de  $[Alc]$  pour des eaux de faible  $C_I$ , comme celles du bouclier canadien.

Alcalinité par la méthode de Gran pour le système  $H_2CO_3$  -  $HCO_3^-$  -  $CO_3^{-2}$

La méthode de Gran est basée sur le principe que des ajouts d'acide minéral, après avoir dépassé le point d'équivalence, accroissent linéairement la concentration de  $H^+$

Considérons les définitions:

$V_S$  = volume original de l'échantillon;

$V_A$  = volume d'acide fort ajouté;

$C_A$  = concentration d'acide fort en équivalents/l;

$V_e$  = volume d'acide fort correspondant au point d'équivalence.

En tout point sur la courbe de titrage, la condition:

$$(V_e - V_A) C_A = (V_S - V_A) [Alc] \quad (C.19)$$

est respectée.

Si on y substitue l'expression de l'alcalinité totale (équation A.22):

$$(V_e - V_A) C_A = (V_S - V_A) \{ [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \} \quad (C.20)$$

Lorsqu'après le point d'équivalence, on a ajouté un excès d'acide fort tel que:

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (C.21)$$

l'équation (C.20) devient:

$$(V_e - V_A) C_A = - (V_S - V_A) [H^+] \quad (C.22)$$

ou

$$(V_A - V_e) C_A = (V_S + V_A) [H^+] \quad (C.23)$$

Posons

$$F = (V_S + V_A) [H^+] \quad (C.24)$$

L'équation (C.23) s'écrit alors:

$$F = (V_A - V_e) C_A \quad (C.25)$$

En traçant  $F$  en fonction de  $V_A$ , on obtient une droite et  $V_e$  est obtenue par extrapolation à  $F = 0$  en se servant des moindres carrés (voir la figure C.2).

### Références

GRAN, G. (1952)

Determination of the equivalence point in potentiometric filtrations.  
Part II. The Analyst, 77, 661-671.

IVES, J.G. et G.J. JANZ (1961).

Reference electrodes, theory and practice. Academic.

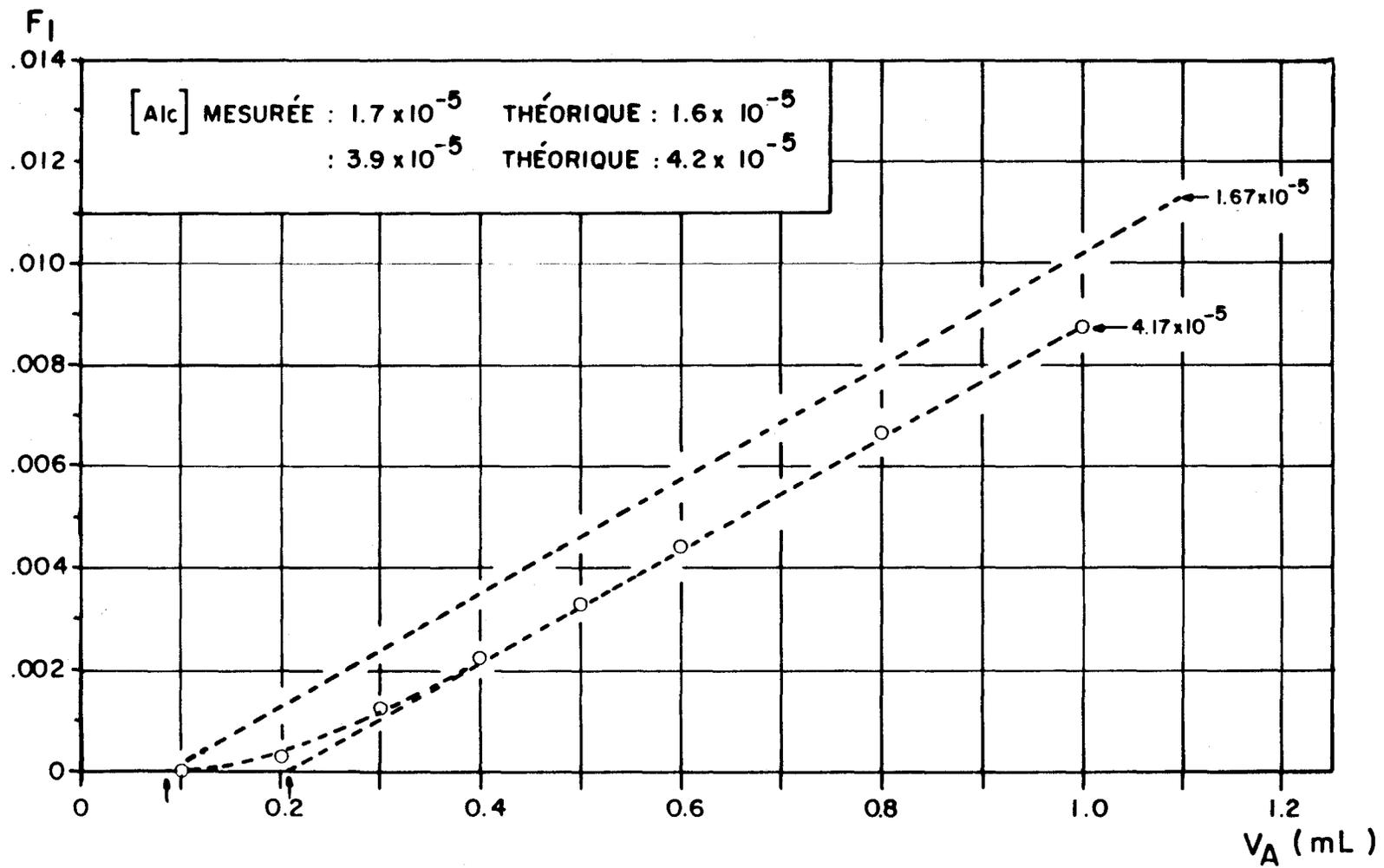


Figure C.2. Titrage de solutions de bicarbonate par la méthode de Gran.