Université du Québec

INRS - Eau

Mémoire de maîtrise

DETERMINATION DES LIEUX DE TRANSFORMATION DES SULFATES DANS LE BASSIN VERSANT DU LAC LAFLAMME (PARC DES LAURENTIDES, QUEBEC) A L'AIDE DES ISOTOPES STABLES DU SOUFRE ET DE L'OXYGENE

par Martine Gélineau

Octobre 1987

REMERCIEMENTS

La collaboration de plusieurs personnes de la Direction des eaux intérieures et des terres, d'Environnement Canada, a été grandement appréciée lors de la réalisation de ce projet. Des remerciements plus particuliers vont à Raymond Lemieux, qui a contribué à l'instauration du projet, et à Madeleine Papineau, pour son soutien tout au long de l'étude.

J'aimerais remercier François Caron, de l'Université McMaster (Hamilton, Ontario), pour son aide et ses nombreux conseils, ainsi que J.R. Kramer, H.P. Schwarcz, et C.C. McMullen, pour m'avoir autorisée à utiliser leur matériel de laboratoire. L'aide obtenue des personnes travaillant dans ces laboratoires mérite aussi d'être soulignée.

Les judicieux commentaires fournis par Pierre Pagé, de l'Université du Québec à Montréal, m'ont aidée à améliorer la qualité de ce travail. Je le remercie pour ses conseils.

Je désire aussi remercier André Tessier et Richard Carignan, de l'INRS-Eau, qui ont dirigé mes travaux et m'ont fait profiter de leur expérience. Enfin, je remercie tous les gens de l'INRS-Eau qui m'ont fourni leur assistance et, en particulier B. Veilleux, R. Beauchemin, F. D'Amours, A. Parent, H. Arteau et E. Parent.

RESUME

Les apports de soufre imputables aux précipitations acides peuvent influencer le cycle naturel du soufre de certains écosystèmes forestiers. Parmi les compartiments de soufre, la végétation joue un rôle important par ses réactions d'assimilation et de réduction des sulfates. Pour sa part, le sol est le siège de plusieurs transformations des sulfates, dont les principales en milieu aérobique sont les processus de minéralisation-immobilisation et d'adsorption-désorption. On retrouve de plus, dans les eaux de surface et les sédiments, les mêmes processus qu'au niveau de la végétation et du sol.

Toutefois, il y a peu de temps encore, on considérait le sulfate comme un ion conservateur, ou encore que les quantités de soufre impliquées dans ces réactions étaient négligeables par rapport aux apports anthropiques. Des études récentes suggèrent, au contraire, que le sulfate subit une transformation importante lors de son passage à travers le bassin versant. Afin d'identifier à quel endroit du bassin se produit la transformation des sulfates, la composition isotopique du soufre et de l'oxygène des sulfates a été étudiée dans différents réservoirs de sulfates dissous du bassin versant du lac Laflamme (Parc des Laurentides, Québec). La précipitation en milieu découvert et couvert, l'eau de percolation des horizons de sol LFH et Bhf_2, l'eau souterraine, l'eau du tributaire du lac Laflamme, du lac lui-même et de l'exutoire constituent les huit réservoirs considérés. L'échantillonnage s'est déroulé du mois de juin au mois d'octobre 1986.

Le $\delta^{34}S$ des sulfates est très variable d'un mois à l'autre pour un même réservoir. Il existe aussi de grandes variations entre les différents réservoirs. Les variations observées ne sont pas consistantes d'une date à l'autre ou d'un réservoir à un autre. Elles peuvent difficilement être reliées à des processus affectant les sulfates en milieu naturel. Un problème analytique est possiblement la cause de ces résultats incohérents.

Le $\delta^{18}O$ des sulfates de la précipitation à découvert varie de 8,6 à 11,9 $^{0}/_{00}$ pour la durée de l'échantillonnage. On constate une diminution progressive du $\delta^{18}O$ des sulfates entre les quatre compartiments successifs suivants: la pluie à découvert, la pluie sous couvert forestier, l'eau de percolation de l'horizon LFH et de l'horizon Bhf_2. Cependant, d'un point de vue statistique, les valeurs de $\delta^{18}O$ des sulfates ne deviennent significativement différentes de celles de la précipitation à découvert que lorsque l'eau a percolé à travers l'horizon Bhf_2 (0,7 à 4,1 $^{0}/_{00}$). Pour leur part, les valeurs de $\delta^{18}O$ des sulfates de l'eau souterraine, de l'eau du tributaire, du lac et de l'exutoire ne sont pas significativent différentes de celles de l'eau de percolation de l'horizon Bhf_2. Cette diminution du $\delta^{18}O$ des sulfates entre la précipitation à découvert et l'eau de percolation de l'horizon de sol Bhf_2, suivie d'une stabilisation sur le reste du parcours, semble indiquer que la transformation impliquant les sulfates se produit, en grande partie, dans les premières couches de sol. Le contact des sulfates avec le couvert forestier joue possiblement, lui aussi, un rôle dans la transformation des sulfates, mais son influence n'a pu être mise en évidence de façon statistique.

L'incorporation des sulfates sous forme organique (esters de sulfates et liens C-S) pourrait expliquer la modification du $\delta^{18}O$ des sulfates dans le sol. Certains calculs approximatifs laissent croire que près des deux tiers des sulfates pourraient avoir subi une transformation pendant leur passage à travers le bassin versant du lac Laflamme.

ABSTRACT

Acid precipitation is responsible for heavy inputs of sulfur which may influence the sulfur cycle of forested ecosystems. Among sulfur pools, vegetation has a major role because it is the site of assimilatory reduction of sulfate. Many transformations also take place in the soil. In aerobic soil, mineralization-immobilisation and adsorption-desorption are important components of the sulfur cycle. These processes occurring in vegetation and soil take place in natural waters and sediments as well.

However, it has long been assumed that sulfate behaves conservatively in watersheds, the sulfur involved in the processes mentionned above being considered negligible compared to atmospheric inputs. Some recent studies suggest that, on the contrary, transformation implying important amounts of sulfates occurs in some watersheds. In order to identify where in the basin the transformation of sulfates might occur, the isotopic composition of sulfur and oxygen of sulfate ion was studied in different pools of the Laflamme Lake watershed (Laurentides Park, Quebec). Eight reservoirs were sampled: precipitation, throughfall, soil solution from the LHF and Bhf_2 horizons, groundwater, water from Laflamme Lake inlet, lakewater and water from the outlet stream. The sampling took place from June to October 1986.

Large variations were seen in the $\delta^{34}S$ of sulfate from one sampling period to the other in the same reservoir. There were also large variations

between the different reservoirs. Those changes were inconsistent from one sampling date to another or from one pool of sulfate to another. It was impossible to relate the variations of isotopic composition to natural processes involving sulfates. An analytical problem could explain those inconsistent results.

The values of $\delta^{18}O$ of sulfate in precipitation ranged from 6,6 to 11,9 $^{0}/_{00}$ during the whole sampling period. There was a progressive decrease of $\delta^{18}O$ of sulfate between the four following reservoirs: precipitation, throughfall, soil solution from LHF horizon and soil solution from Bhf_2 horizon. From a statistical point of view, the $\delta^{18}O$ of sulfate of precipitation was significantly modified after the transit of sulfate through the Bhf_2 horizon only. The values of $\delta^{18}O$ of sulfate of groundwater, inlet water, lakewater and outlet water were not significantly different from those of the soil solution of the Bhf_2 horizon. This decrease of the $\delta^{18}O$ of sulfate from precipitation to the Bhf_2 horizon, followed by a stabilization for the rest of the transit of sulfate through the watershed suggests that the transformation of sulfate essentially takes place in the first ground strata. Passage of precipitation through the canopy could also be involved in the transformation of sulfate although it could not be demonstrated with statistical criteria.

Incorporation of sulfate into organic forms (ester sulfates and carbon bonded sulfur) could explain the modification of $\delta^{18}O$ of sulfate in the soil. Some crude estimates suggest that nearly two thirds of deposited sulfate could have been transformed during its passage through Laflamme lake watershed.

TABLE DES MATIERES

Page

REMERCIEMENTS..... i

RÉSUMÉ..... ii

ABSTRACT..... v

TABLE DES MATIERES..... vii

LISTE DES TABLEAUX..... ix

LISTE DES FIGURES..... x

1. INTRODUCTION..... 2

1.1 Le cycle du soufre..... 2

1.2 Les isotopes stables..... 10

1.3 Etudes récentes sur le destin des sulfates anthropiques dans un bassin versant..... 15

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL..... 20

2.1 Description du bassin versant du lac Laflamme..... 20

2.2 L'échantillonnage..... 22

2.3 Les analyses de laboratoire..... 32

3. LES RESULTATS..... 39

3.1 Le $\delta^{34}S$ des sulfates..... 39

Page

3.2 Le $\delta^{18}O$ des sulfates..... 42

3.3 Le $\delta^{18}O$ de l'eau..... 46

3.4 Les concentrations de sulfates..... 48

4. DISCUSSION..... 54

4.1 Comportement du $\delta^{18}O$ de l'eau..... 54

4.2 Composition isotopique du soufre des sulfates..... 57

4.3 Réactions possibles des sulfates avec la végétation..... 58

4.4 Réactions possibles des sulfates dans les sols..... 61

5. CONCLUSION..... 73

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 76

LISTE DES TABLEAUX

Page

TABLEAU 2.1 Description des premiers horizons d'un sol de type podzol ferro-humique orthique dans le bassin versant du lac Laflamme..... 23

TABLEAU 3.1 Composition isotopique du soufre des sulfates pour les différents réservoirs..... 40

TABLEAU 3.2 Composition isotopique de l'oxygène des sulfates pour les différents réservoirs..... 44

TABLEAU 3.3 Composition isotopique de l'oxygène de l'eau pour les différents réservoirs..... 47

TABLEAU 3.4 Concentration des sulfates pour les différents réservoirs 49

TABLEAU 4.1 Composition isotopique et proportion des sulfates secondaires pour les différents réservoirs..... 71

LISTE DES FIGURES

Page

FIGURE 1.1 Cycle biogéochimique du soufre..... 3

FIGURE 2.1 Localisation du bassin versant du lac Laflamme..... 21

FIGURE 2.2 Réservoirs échantillonnés..... 25

FIGURE 2.3 Capteur de pluie en terrain découvert..... 27

FIGURE 2.4 Capteur de pluie sous couvert forestier..... 28

FIGURE 2.5 Lysimètre pour échantillonner l'eau de percolation de sol. 30

FIGURE 2.6 Installation des lysimètres dans les tranchées..... 30

FIGURE 2.7 Préparation des échantillons pour la détermination du $\delta^{18}O$ des sulfates dans les eaux naturelles..... 35

FIGURE 2.8 Préparation des échantillons pour la détermination du $\delta^{34}S$ des sulfates dans les eaux naturelles..... 37

Page

FIGURE 3.1 Composition isotopique du soufre des sulfates pour les différents réservoirs..... 41

FIGURE 3.2 Composition isotopique de l'oxygène des sulfates pour les différents réservoirs..... 45

FIGURE 3.3 Composition isotopique de l'oxygène de l'eau pour les différents réservoirs..... 50

FIGURE 3.4 Concentration des sulfates pour les différents réservoirs. 52

FIGURE 4.1 Réduction assimilatrice du sulfate et formation de la cystéine..... 66

FIGURE 4.2 Séquence possible des réaction de dégradation de la cystéine..... 67

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1. INTRODUCTION

Le problème des pluies acides fait l'objet de recherches depuis quelques années déjà. Dans l'étude des impacts, l'emphase a d'abord été mise principalement sur les effets, directs et indirects, des ions hydrogènes sur les écosystèmes terrestres et aquatiques. Plus récemment, le soufre, qui représente la composante anionique dominante de plusieurs eaux de surface dans le nord-est de l'Amérique (Likens et al., 1977), est devenu à son tour le sujet de nombreuses recherches. Les apports massifs de soufre à l'environnement peuvent influencer son cycle naturel. En fait, ces apports peuvent avoir une influence sur la biologie et la chimie de l'écosystème en entier. Par exemple, la présence d'une grande quantité de sulfates (anions mobiles) dans le sol peut entraîner un lessivage important de certains cations (Cronan, 1980). Dans un environnement anoxique, les sulfates peuvent aussi exercer un contrôle sur la mobilité de certains métaux traces ou être générateurs d'alcalinité. Une meilleure connaissance du cycle biogéochimique du soufre s'impose afin d'avoir un tableau plus complet des effets possibles des pluies acides sur les écosystèmes.

1.1 LE CYCLE DU SOUFRE

Le soufre existe dans l'environnement sous une multitude de formes et sa présence dans les eaux naturelles s'explique à la fois par des processus naturels et par l'action de l'homme. La figure 1.1 illustre les principales voies de transformation du soufre dans l'environnement.

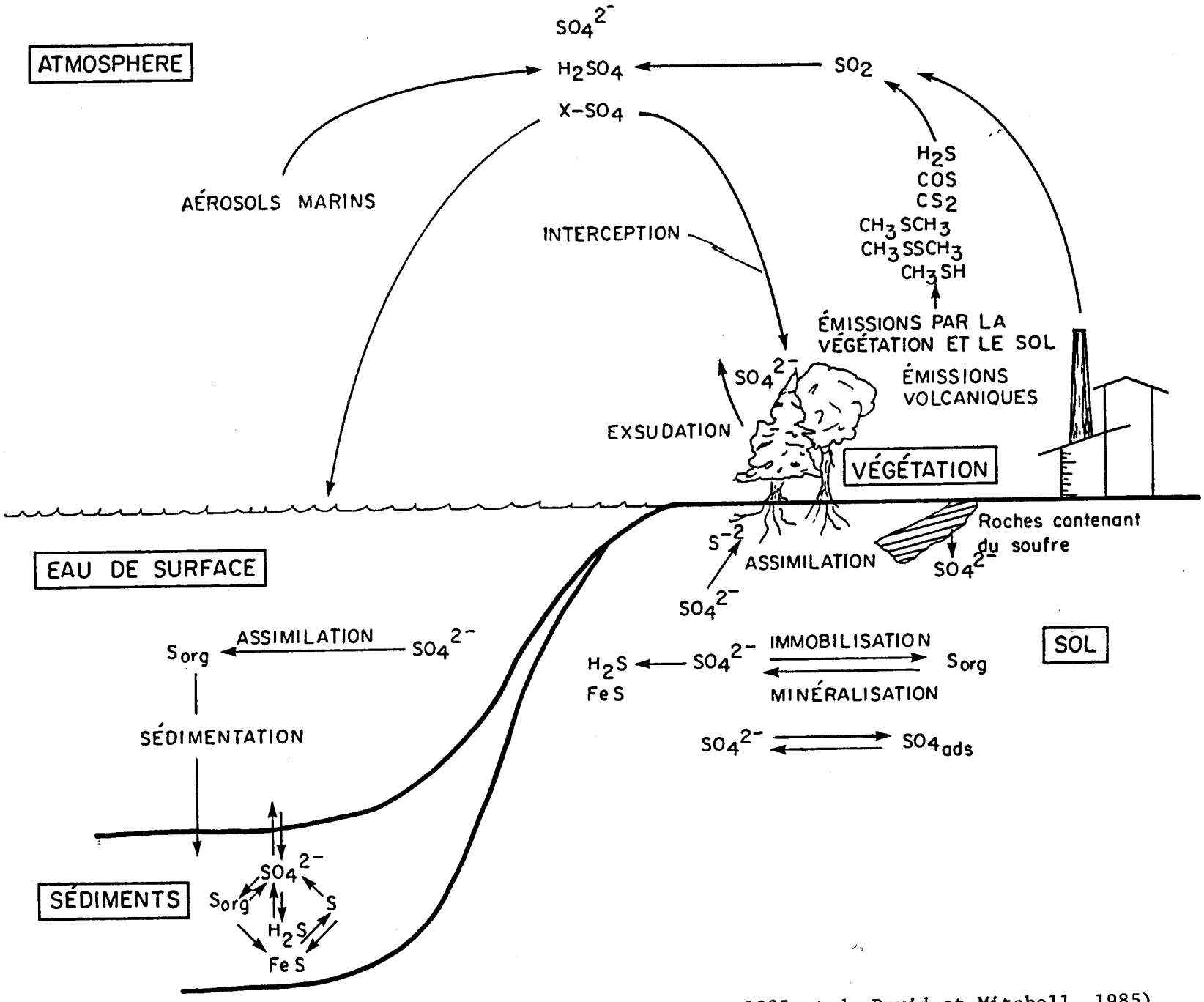

Figure 1.1 Cycle biogéochimique du soufre (adapté de Caron, 1985 et de David et Mitchell, 1985).

Atmosphère

Les émissions de soufre dans l'atmosphère sont en partie d'origine naturelle et en partie dues aux activités humaines. Les aérosols marins et les émissions volcaniques constituent des sources naturelles de soufre dans l'atmosphère. Des gaz d'origine biologique contribuent à augmenter la charge atmosphérique de soufre. Ces composés de soufre, qui sont émis par la végétation et les sols (par le biais de l'activité bactérienne en milieu aérobique et anaérobique), se retrouvent principalement sous forme de COS, CS_2, CH_3SCH_3, CH_3SSCH_3, CH_3SH et H_2S (Trudinger, 1986). L'activité humaine est responsable de l'autre partie des rejets de soufre dans l'atmosphère. Ces émissions d'origine anthropique sont attribuables principalement à la combustion de carburants fossiles, aux raffineries de pétrole et aux fonderies de métaux non-ferreux. La majeure partie de ces rejets s'effectue sous forme de dioxyde de soufre (SO_2).

En présence d'oxydants atmosphériques, les composés naturels de soufre sont transformés en SO_2. Ce dioxyde de soufre, auquel s'ajoute celui d'origine anthropique, est à son tour oxydé en phase gazeuse ou en phase aqueuse pour produire des sulfates sous forme de dépôts secs et humides. Le SO_4^{--} se retrouve surtout dans les dépôts humides tandis que le SO_2 se retrouve principalement dans les dépôts secs. Ces composés de soufre peuvent être transportés par les masses d'air à des milliers de kilomètres de la source d'émission. Ils atteignent finalement les écosystèmes terrestres et aquatiques par le biais des précipitations (dépôts humides) ou par le biais de différents mécanismes de diffusion et d'interception (dépôts secs).

Végétation

Plusieurs réactions impliquant les sulfates sont susceptibles de se produire au niveau de la végétation. La composition chimique de la précipitation peut être modifiée dès son contact avec le feuillage. Plusieurs auteurs ont en effet noté une augmentation de la concentration des sulfates dans la précipitation après son passage à travers le couvert forestier (Cronan, 1980; Papineau, 1983; Foster, 1985). Selon Cronan (1980), le feuillage agit comme surface d'interception des aérosols entre les épisodes pluvieux. De plus, les surfaces foliaires peuvent exsuder des métabolites parmi lequels on retrouve des sulfates. Ainsi déposés sur les feuilles, les sulfates issus de ces deux processus sont lessivés par la pluie subséquente. Ce lessivage entraîne l'enrichissement en sulfates constaté dans la précipitation recueillie sous le couvert forestier.

C'est aussi au niveau de la végétation que se produit une réaction importante du cycle du soufre: la réduction assimilatrice. Les organismes autotrophes (de même que certains microorganismes) utilisent le soufre pour la synthèse de certaines molécules organiques tels que les acides aminés. Les plantes assimilent le soufre par les racines sous forme de sulfate. Celui-ci est ensuite réduit (dans les chloroplastes) avant d'être incorporé dans la structure de la plante. Le feuillage peut aussi contribuer à assimiler le soufre, sous forme de SO_2 et de SO_4^{--}. Dans les feuilles, le SO_2 peut être oxydé en SO_4^{--} ou réduit en HS^-. S'il a été réduit, le soufre est souvent réémis dans l'atmosphère sous forme d'anhydride sulfureux. Il semble toutefois que l'oxydation soit la principale voie de transformation

du SO_2 dans les plantes (Thompson et al., 1986). Une fois oxydé en sulfate, le soufre assimilé par le feuillage subit la même transformation que celui assimilé par les racines. Dans une étude effectuée en Allemagne sur deux écosystèmes forestiers , Meiwes et Khanna (1981) ont constaté une accumulation significative de sulfates dans les aiguilles des épinettes. Il semble donc que certains végétaux peuvent répondre à un excès de soufre dans l'environnement par un entreposage sous forme de sulfates au niveau du feuillage.

Sol

Le sol constitue un compartiment très actif dans le cycle du soufre. Dans le sol, le soufre est principalement sous forme organique mais, parmi les formes inorganiques, le sulfate prédomine généralement en milieu aérobique. Les réactions de minéralisation-immobilisation, adsorption-désorption constituent les processus les plus importants dans le sol en conditions aérobiques.

La minéralisation est le processus de dégradation des composés organiques en composés inorganiques. Cette transformation s'opère par le biais de certains microorganismes présents dans le sol. L'immobilisation constitue le phénomène inverse de la minéralisation, c'est-à-dire le passage de la forme inorganique à la forme organique. L'assimilation et la réduction des sulfates par les végétaux, telles que discutées précédemment, sont incluses dans ce processus. Fitzgerald (1978) a démontré qu'il pouvait aussi y avoir immobilisation des sulfates dans le sol par l'intermédiaire de champignons

et de bactéries. Des travaux effectués par Swank et al. (1984) laissent supposer que ce phénomène pourrait impliquer des quantités considérables de sulfates.

L'adsorption peut représenter une voie importante de rétention des sulfates dans le sol. Toutefois, cette capacité d'adsorption varie considérablement d'un type de sol à l'autre. Elle est dépendante du pH, un sol acide ayant généralement une plus grande capacité d'adsorption des sulfates qu'un sol alcalin. La concentration de sulfates en solution influence aussi la quantité de sulfates retenus. En effet, l'adsorption augmente jusqu'à un certain point lorsque la concentration des sulfates en solution augmente. Selon Johnson et Cole (1977), la présence de sesquioxydes favorise la rétention des sulfates dans le sol. Fuller et al. (1985a) associent plutôt cette capacité d'adsorption au contenu du sol en Fe cristallin et en Al organique. Cependant, la matière organique semble parfois contribuer à bloquer les sites d'adsorption des sulfates (Johnson et al., 1984). Ces contradictions apparentes démontrent bien que le rôle de la matière organique est encore mal connu en ce qui concerne la rétention des sulfates. En fait, c'est une combinaison de différents facteurs qui contrôle l'adsorption et, si cette combinaison est modifiée, le sol peut répondre en augmentant la rétention des sulfates ou en les désorbant.

Dans un sol anaérobique, les sulfates sont habituellement réduits par certaines bactéries spécifiques telles que Desulfovibrio et Desulfotomaculum. Celles-ci utilisent l'ion sulfate comme accepteur d'électron terminal, c'est-à-dire comme source d'oxygène. De nature hétérotrophe, elles ne

peuvent utiliser le soufre et celui-ci est retourné à l'environnement où on le retrouve sous forme de H_2S et de FeS principalement. Un drainage ou un séchage subséquent du sol peut entraîner une réoxydation rapide du soufre. Cette réoxydation est à la fois de nature chimique et biologique (Nyborg, 1978). La présence de bactéries comme Thiobacillus peut en effet faciliter la régénération des sulfates (Nriagu et Hem, 1978). Malheureusement, les connaissances sur l'oxydation du soufre en milieu naturel sont encore incomplètes, car il est très difficile d'isoler les processus biologiques des processus purement chimiques.

Enfin, on retrouve du soufre, sous diverses formes, dans la plupart des roches. L'altération de ces roches peut contribuer à introduire des composés de soufre au niveau du sol ou encore dans les eaux de surface par le biais de l'écoulement superficiel et souterrain.

Eaux de surface - Sédiments

Dans les eaux de surface, le sulfate constitue la forme prédominante du soufre. Plusieurs réactions énumérées précédemment se produisent aussi dans les eaux de surface. Le sulfate est assimilé puis réduit par certains microorganismes (réduction assimilatrice). A leur mort, ces organismes sédimentent et contribuent au réservoir de soufre organique des sédiments. En conditions aérobiques, le processus de minéralisation entraîne la formation de sulfates, qui peuvent retourner dans la colonne d'eau ou diffuser vers le bas. Ces sulfates peuvent être de nouveau assimilés par des microorganismes au niveau des sédiments pour réintégrer le compartiment de soufre

organique. Si le sulfate atteint une zone anaérobique, que ce soit dans la colonne d'eau ou dans les sédiments, les bactéries réductrices (Desulfovibrio, Desulfotomaculum, etc) le transforment en H_2S. Ce dernier peut ensuite être converti en sulfure métallique dans les sédiments. Le soufre organique peut subir le même sort. Si le H_2S se retrouve de nouveau en conditions oxygénées, par diffusion dans la colonne d'eau par exemple, le soufre peut être réoxydé partiellement ou totalement par l'intermédiaire de certaines bactéries telles que Thiobacillus, Chromatium et Chlorobium (Wetzel, 1975).

Il y a peu de temps encore, on considérait généralement que le soufre avait un comportement conservateur dans le bassin versant ou encore que le système était en état stationnaire (steady-state). C'est d'ailleurs une hypothèse de base encore utilisée dans plusieurs modèles d'acidification. On suppose que le soufre provenant des précipitations a peu ou pas d'interactions avec les autres compartiments de soufre du système (végétation, sol, etc), ou que ces derniers sont négligeables par rapport aux apports anthropiques. Certains travaux récents, qui font l'objet de discussion dans la troisième section de ce chapitre, ont remis cette hypothèse en question.

En accord avec ces travaux, la présente étude a pour but de déterminer à quel endroit du bassin versant se produit la transformation impliquant les sulfates d'origine atmosphérique. Pour ce faire, nous étudierons l'évolution de la composition isotopique du soufre et de l'oxygène des sulfates dissous dans différents réservoirs de soufre du bassin versant du lac Laflamme. De plus, nous tenterons de relier les variations des rapports

isotopiques du soufre et de l'oxygène à des processus affectant les sulfates en milieu naturel.

1.2 LES ISOTOPES STABLES

Plusieurs auteurs ont déjà eu recours à l'étude de la composition isotopique du soufre et de l'oxygène des sulfates afin identifier l'origine ou le mécanisme de formation de ces derniers (Mizutani et Rafter, 1969; Holt et al., 1981; van Everdingen et Krouse, 1985). La composition isotopique du soufre et de l'oxygène peut aussi servir à mettre en évidence certaines transformations des sulfates qui surviennent dans l'environnement (Caron, 1985; Fuller et al., 1985b; Holt et Kumar, 1986).

Notions élémentaires

Les isotopes d'un élément sont caractérisés par un nombre identique de protons (nombre atomique) mais par un nombre différent de neutrons, donc, par une masse atomique différente. Ils existent sous forme stable ou radioactive. Les isotopes stables du soufre et de l'oxygène, de même que leur quantité relative dans la nature sont (Hillaire-Marcel, 1984):

^{32}S:	95,0%	^{16}O:	99,759%
^{33}S:	0,76%	^{17}O:	0,037%
^{34}S:	4,22%	^{18}O:	0,204%
^{36}S:	0,014%		

Pour mesurer les isotopes stables, on fait appel en général à des quantités relatives. On détermine un rapport isotopique (R), c'est-à-dire la quantité de l'isotope rare d'un élément par rapport à son isotope le plus abondant dans un milieu quelconque:

$$R = \frac{\text{Isotope rare}}{\text{Isotope abondant}} \qquad (1.1)$$

Ainsi, pour le soufre, on utilise souvent $R = {}^{34}S/{}^{32}S$ tandis que, pour l'oxygène, le rapport isotopique généralement considéré est $R = {}^{18}O/{}^{16}O$.

Les rapports isotopiques d'un élément varient d'un composé naturel à un autre. Toutefois, ces variations sont très faibles et, par le fait même, très sensibles aux différences qui peuvent survenir, par exemple, dans l'ajustement du spectromètre de masse, appareil mesurant les rapports isotopiques. Afin d'éliminer de tels facteurs d'erreur, on fait communément appel à la notion de composition isotopique (δ) qui représente la différence relative, exprimée en parts pour mille, des rapports isotopiques d'un échantillon et d'un étalon de référence, mesurés alternativement et dans les mêmes conditions (ajustement du spectomètre de masse, pression d'introduction des gaz, etc.). La composition isotopique d'un élément se définit ainsi:

$$\delta = \left(\frac{R_{éch.} - R_{ét.}}{R_{ét.}}\right) \times 10^3 = \left(\frac{R_{éch.}}{R_{ét.}} - 1\right) \times 10^3 \qquad (1.2)$$

On peut associer une gamme particulière de valeurs de δ à chaque type de composé d'un élément (variations naturelles). Par exemple, le $\delta^{34}S$ des

sulfates océaniques a toujours une valeur qui se rapproche de $+20^{0}/_{00}$, tandis que celui de l'anhydride sulfureux biogénique varie de $-25^{0}/_{00}$. à $+5^{0}/_{00}$. Si la valeur de δ obtenue est égale à zéro, l'échantillon a une composition isotopique identique à celle de l'étalon de référence. Une valeur positive de δ signifie que l'échantillon contient une plus grande proportion d'isotopes lourds que l'étalon. On parle alors d'enrichissement en isotopes lourds. A l'inverse, un appauvrissement en isotopes lourds se traduit par un δ négatif. Dans le cas du soufre, l'étalon courant est la troilite (FeS) de la météorite de Canyon Diablo (Etats-Unis). Son rapport isotopique $^{34}S/^{32}S$ a la valeur de 0,045004 ± 0,00005 (Hillaire-Marcel, 1984). Pour l'oxygène, l'étalon le plus commun est le SMOW (Standard Mean Ocean Water). Son rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ est de $(1993,4 \pm 2,5) \times 10^{-6}$, et est censé représenter celui de l'ensemble des océans.

Effets isotopiques

On appelle effets isotopiques les processus qui provoquent les variations de composition isotopique dans un système formé de deux ou plusieurs composantes (Pilot, 1974). Le facteur de fractionnement α représente la grandeur de ces effets isotopiques. Soit R, le rapport isotopique défini à l'équation 1.1, le facteur de fractionnement α entre deux composants A et B d'un système à l'équilibre s'exprime ainsi:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \qquad (1.3)$$

En utilisant la notation δ au lieu du rapport isotopique, le facteur de fractionnement peut s'exprimer sous la forme:

$$\alpha = \frac{10^3 + \delta_A}{10^3 + \delta_B} \qquad (1.4)$$

Le facteur de séparation isotopique est une autre notion utilisée quand on parle d'isotopes. Il est défini ainsi:

$$\epsilon = 10^3 (\alpha - 1) \qquad (1.5)$$

Les différences de masse entre les isotopes d'un même élément entraînent des différences au niveau de certaines propriétés des molécules et c'est ce qui provoque le fractionnement. D'abord, on admet comme règle générale le fait que l'isotope lourd passe préférentiellement dans la situation où les liaisons sont les plus fortes. Cette règle est toujours valable à haute température mais présente quelques exceptions à plus basse température. Afin d'illustrer cet effet isotopique, considérons la réaction d'échange isotopique suivante:

$$^{34}SO_2\ (g) + H^{32}SO_3^-\ (aq) \rightleftharpoons {}^{32}SO_2\ (g) + H^{34}SO_3^-\ (aq) \qquad (1.6)$$

Dans ce cas, $\alpha_{HSO_3^- - SO_2} = 1{,}019$ à 25°C. L'isotope lourd ^{34}S se fixe effectivement de préférence dans le composé qui a les liaisons les plus fortes, en l'occurence HSO_3^- (Pilot, 1974).

Au point de vue cinétique, les molécules légères réagissent plus vite que les molécules lourdes. Ceci entraîne un fractionnement isotopique lors de réactions incomplètes. C'est le cas, par exemple, lors de la réduction inorganique du sulfate en sulfure, lorsque le sulfure est immédiatement soustrait de la réaction (Pilot, 1974):

$$^{32}SO_4 \xrightarrow{k_{32}} {}^{32}S^{=} \qquad (1.7)$$

$$^{34}SO_4 \xrightarrow{k_{34}} {}^{34}S^{=} \qquad (1.8)$$

La réaction impliquant ^{32}S se déroule plus vite que celle qui implique ^{34}S. Ceci occasionne un appauvrissement en isotopes lourds pour le sulfure. Bien entendu, si tous les réactifs sont transformés, c'est-à-dire si la réaction est complète, aucun fractionnement isotopique n'est observé.

Tous les effets isotopiques, que ce soit dans des processus cinétiques ou à l'équilibre, sont fonction de la température. En effet, l'importance des effets isotopiques diminue quand la température s'élève. Si la température est très élevée, on peut constater l'annulation des effets isotopiques et, dans certains cas particuliers, les effets isotopiques peuvent même s'inverser.

3.1 ÉTUDES RÉCENTES SUR LE DESTIN DES SULFATES ANTHROPIQUES DANS UN BASSIN VERSANT

Tel que mentionné précédemment, l'hypothèse utilisée dans certains modèles d'acidification qui considèrent que le sulfate se comporte de manière conservatrice dans le bassin versant est remise en question depuis quelques années.

Caron et al. (1986) ont étudié la composition isotopique du soufre et de l'oxygène des sulfates pour l'eau de six lacs du Québec et pour la précipitation correspondante. Ils ont trouvé qu'en ce qui concerne le $\delta^{34}S$, les sulfates des précipitations et les eaux de surface avaient des compositions isotopiques similaires pour une même date, quel que soit le lac. Pour toute la durée de l'échantillonnage, les valeurs de $\delta^{34}S$ des sulfates variaient de 3,1 à 6,7 $^{0}/_{00}$ pour les précipitations et de 3,5 à 6,7 $^{0}/_{00}$ pour les eaux de surface. Les auteurs ont aussi noté une variation saisonnière du $\delta^{34}S$ des sulfates à la fois dans les précipitations et dans l'eau des lacs. De ces observations, ils ont déduit que la précipitation était la principale source de sulfates pour les lacs étudiés. Le même patron saisonnier, c'est-à-dire une hausse du $\delta^{34}S$ des sulfates en hiver, avait déjà été mis en évidence par Nriagu et Coker (1978) pour les précipitations de la région de Sudbury en Ontario.

Pour les précipitations, les valeurs de $\delta^{18}O$ des sulfates observées par Caron et al. (1986) variaient de 8,3 à 13,5 $^{0}/_{00}$. Pour une même date, les valeurs obtenues d'une station à l'autre étaient semblables. Caron et al.

(1986) ont aussi détecté un patron saisonnier; il s'agissait dans ce cas d'une diminution du $\delta^{18}O$ des sulfates en hiver. Ces résultats concordent avec ceux que Holt et al. (1981) ont obtenu pour les précipitations dans la région de Chicago, Illinois. Toutefois, contrairement au cas du $\delta^{34}S$, aucune tendance générale n'a été détectée pour le $\delta^{18}O$ des sulfates de l'eau des lacs. De plus, les valeurs obtenues pour les eaux de surface étaient significativement plus basses que celles des précipitations (1,7 à 8,5 $^{0}/_{00}$). Selon les auteurs, un tel comportement du $\delta^{18}O$ des sulfates ne peut s'expliquer que par une transformation chimique de l'ion sulfate dans le bassin versant, avant qu'il n'atteigne les eaux du lac. Les auteurs proposent comme hypothèse une réduction des sulfates suivie d'une réoxydation dans les eaux de surface. Un calcul approximatif leur permet de penser que 30 à 50 % des sulfates anthropiques auraient subi une telle transformation pour les six lacs étudiés.

Holt et Kumar (1986) ont, pour leur part, étudié le $\delta^{18}O$ de l'eau et des sulfates pour les exutoires et les tributaires de trois lacs situés dans les Adirondacks (New York, E.-U.), pour une période de douze mois. Des valeurs de $\delta^{18}O$ de l'eau et de $\delta^{18}O$ des sulfates dans les précipitations, obtenues antérieurement, ont servi à établir des comparaisons.

Leurs résultats montrent que le $\delta^{18}O$ moyen de H_2O pour les eaux de surface des trois lacs se situe dans la gamme des valeurs habituellement observées pour le $\delta^{18}O$ de l'eau (H_2O) des précipitations. Toutefois, le $\delta^{18}O$ de H_2O dans les eaux de surface ne montre pas de tendance saisonnière prononcée comme on en retrouve pour l'eau des précipitations.

Les valeurs de $\delta^{18}O$ des sulfates dans les eaux de surface et dans les précipitations concordent avec ce que Caron et al. (1986) ont constaté, c'est-à-dire que le $\delta^{18}O$ des sulfates dans les eaux de surface est significativement moins élevé que celui dans les précipitations et ne présente pas de variations saisonnières. De plus, les résultats de Holt et Kumar (1986) montrent que le $\delta^{18}O$ des sulfates des trois tributaires n'est pas différent de celui des exutoires. Les auteurs en concluent donc que le changement de $\delta^{18}O$ des sulfates s'effectue dans la partie terrestre du bassin, avant que les eaux n'atteignent le réseau des eaux de surface.

Ils proposent deux mécanismes pour expliquer ce changement de $\delta^{18}O$ des sulfates. Le premier mécanisme retenu est celui d'un échange ionique entre les sulfates déjà présents dans le sol et ceux de l'eau de recharge. Le sol agirait comme une colonne dont les sulfates auraient un $\delta^{18}O$ plus faible que ceux apportés par les précipitations. Un fractionnement isotopique serait alors susceptible de se produire, les sulfates les plus lourds étant retenus sur la colonne (le sol), laissant l'éluat appauvri en isotopes lourds. Le second mécanisme proposé, en accord avec Caron et al. (1986), impliquerait un cycle rédox bactérien. Le sulfate d'abord réduit en milieu anaérobique prendrait l'empreinte isotopique de l'eau lorsqu'il serait partiellement réoxydé sous forme d'ion sulfite (HSO_3^-). Il serait ensuite réoxydé en sulfate dans un environnement favorable.

Swank et al. (1984) ont démontré que certains sols forestiers peuvent incorporer des quantités importantes de sulfates en les convertissant en formes organiques (esters, liens C-S). Cette transformation s'effectue par l'intermédiaire de bactéries et de champignons (Fitzerald, 1978). Pour les sols étudiés (Caroline du Nord, E.-U.), les taux d'incorporation les plus élevés ont été constatés au niveau de la couche organique supérieure du sol,

quoiqu'une incorporation significative ait été observée à travers tout le profil de sol. L'incorporation potentielle de soufre dans les sols étudiés est évaluée à 30 kilogrammes par hectare (Swank et al. 1984), ce qui dépasse considérablement les apports annuels des précipitations pour cette région (10 kilogrammes par hectare). Ceci pourrait expliquer l'apparente accumulation de sulfates constatée dans le bilan annuel de certains bassins versants (Rochelle et al., 1987).

Dans une étude similaire effectuée sur un sol forestier des Adirondacks (New York, E.-U.), David et Mitchell (1987) ont aussi trouvé que des quantités considérables de sulfates étaient incorporées au sol sous forme organique. Toutefois, le bilan annuel dans le bassin versant étant équilibré au niveau des sulfates, ils en concluent que les processus d'immobilisation et d'adsorption des sulfates sont en état stationnaire avec les processus de minéralisation et de désorption.

Ces différents travaux mettent bien en évidence le fait que les sulfates subissent des transformations entre le moment où ils entrent dans le système par le biais des précipitations et celui où ils atteignent les eaux de surface. Cependant, les conclusions de telles études ne sont pas directement transposables d'un endroit à l'autre à cause des différences de climat, de végétation, etc. L'étude des isotopes stables du soufre et de l'oxygène dans le bassin versant du lac Laflamme (Québec, Canada) s'avère un moyen valable pour vérifier si de telles transformations s'y produisent. Si tel est le cas, l'étude de la composition isotopique des sulfates peut aussi permettre d'dentifier à quel endroit se produit la transformation. En plus des valeurs de $\delta^{34}S$ et de $\delta^{18}O$ des sulfates, les valeurs de concentration en sulfates et le $\delta^{18}O$ de l'eau peuvent fournir des éléments d'interprétation importants. C'est donc sur ces quatre principales mesures qu'est basé le présent travail.

CHAPITRE 2

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

2.1 DESCRIPTION DU BASSIN VERSANT DU LAC LAFLAMME

Le bassin versant du lac Laflamme fait partie de la Forêt Montmorency, station expérimentale de l'Université Laval située dans le parc des Laurentides, à environ 80 km au nord de la ville de Québec. Il compte parmi les bassins étudiés par Environnement Canada dans le cadre du programme TADPA (Transport à distance des polluants atmosphériques). Une carte de localisation du bassin versant est présentée à la figure 2.1.

La superficie du bassin versant est de 0,68 km^2 et le lac Laflamme, qui est un lac de tête, occupe 9% de cette surface, soit 0,06 km^2. L'altitude varie entre 777 m et 884 m pour l'ensemble du bassin. Les pentes du lac sont douces et ce dernier atteint une profondeur maximale de 5,3 m au centre (Papineau, 1983).

Le climat de la région est très humide et frais. La moyenne annuelle de température se situe à 0,2°C. La précipitation moyenne annuelle est de 1,43 m dont le tiers environ tombe sous forme de neige. Les masses d'air circulent généralement de l'ouest vers l'est.

Au point de vue géologique, le bassin versant du lac Laflamme se situe sur le Bouclier Canadien. La roche-mère, peu altérable, se compose principalement de gneiss charnockitique et de mangérite. Les dépôts meubles sont constitués d'un till, mélange de gravier et de sable d'origine glaciaire.

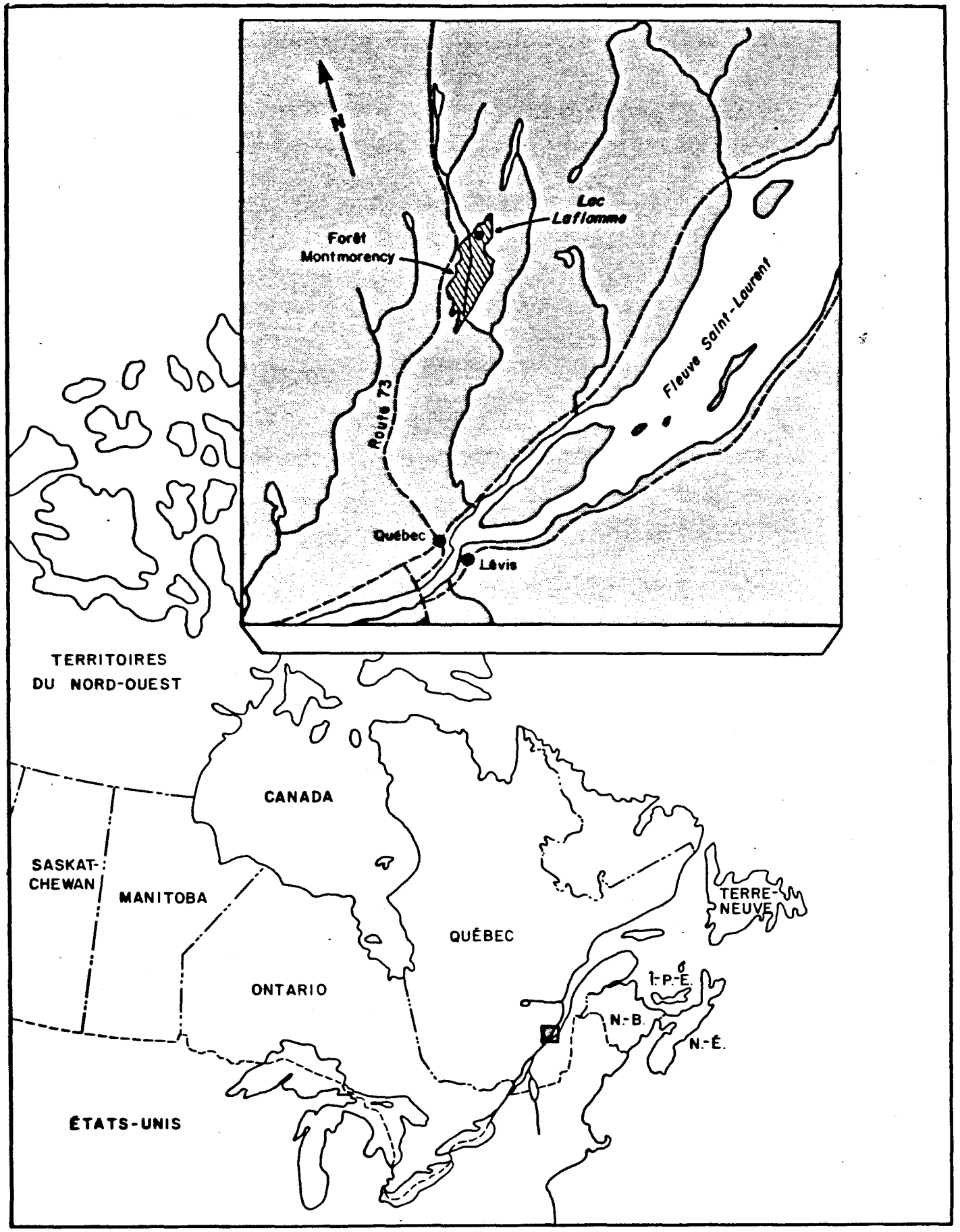

Figure 2.1 Localisation du bassin versant du lac Laflamme.

Leur composition minéralogique est essentiellement la même que celle de la roche en place. Ces dépôts atteignent parfois 5 m d'épaisseur sur les versants du lac Laflamme, et une couche de 15 à 20 m de dépôts a été détectée sous le lac dans la région de l'exutoire (Azzaria et al., 1982). Les sols font partie, en majorité, de la classe des podzols ferro-humiques orthiques. Le tableau 2.1 contient une description des différents horizons qui composent ce type de sol au lac Laflamme.

La végétation du bassin est dominée par le sapin baumier (Abies balsamea (L.) Mill), l'épinette blanche (Picea glauca) et le bouleau à papier (Betula papyrifera Marsh) constituant les autres espèces présentes. Les rives du lac sont peuplées d'aulnes et d'arbustes bas. Des tourbières occupent les deux extrémités du lac.

2.2 L'ÉCHANTILLONNAGE

Lloyd (1968) a démontré qu'une fois formée, la molécule de sulfate est très stable au point de vue des échanges isotopiques avec l'eau ambiante. En l'absence d'autres sources de sulfates, tout changement de $\delta^{34}S$ ou de $\delta^{18}O$ du sulfate en solution pendant son trajet à travers le bassin versant peut indiquer qu'une transformation chimique de l'ion s'est produite. Donc, en étudiant la composition isotopique des sulfates des précipitations pendant leur trajet à travers le bassin versant, on peut mettre en évidence l'existence d'une telle transformation et identifier à quel endroit elle survient.

Tableau 2.1 Description des premiers horizons d'un sol de type podzol ferro-humique orthique dans le bassin versant du lac Laflamme (d'après Robitaille, 1983).

Horizon	Profondeur moyenne (cm)	Morphologie
LFH	8 - 0	Matière organique semi-décomposée à bien décomposée; noire (10 YR 2/1 m), brun grisâtre très foncé (10 YR 3/1 d); fibreuse à granulaire fin; racines abondantes, fines à moyennes; limite abrupte, régulière; pH 3.6
Ae	0 - 5	Sable loameux; gris (7.5 YR 5/0 m), gris pâle (7.5 YR 7/0 d); particulaire à polyédrique subangulaire fin faiblement développé; ferme en place, friable si détaché; racines peu abondantes, fines à moyennes; limite abrupte, ondulée à irrégulière; pH 3.9
Bhf_1	5 -11	Loam sableux; brun rougeâtre très foncé (5 YR 2/2 m), brun foncé (7.5 YR 3/2 d); granulaire fin faiblement développé à granulaire moyen faiblement développé; ferme en place, friable si détaché; racines peu abondantes, fines à moyennes; limite abrupte, ondulée; pH 3.9
Bhf_2	11-17	Loam sableux; brun rougeâtre foncé (2.5 YR 2/4 - 5 YR 3/2 m), brun (7.5 YR 4/4 d); granulaire très fin peu développé à granulaire moyen peu développé; ferme en place, très friable si détaché; racines peu abondantes, fines à moyennes; limite distincte, ondulée; ph 4.4
Bhf	17-27	Sable loameux; brun foncé à brun rougeâtre foncé (7.5 YR 4/4 - 5 YR 4/4 m), brun jaunâtre (10 YR 5/4 d); mélange de granulaire fin à moyen faiblement développé et de polyédrique subangulaire fin peu développé; ferme en place, friable si détaché; racines très peu abondantes, fines; limite distincte, régulière; pH 4.6

Les réservoirs de soufre à échantillonner (figure 2.2) ont été déterminés à partir des connaissances du cycle biogéochimique du soufre. Les huit réservoirs suivants ont été échantillonnés:

- la précipitation en terrain découvert;
- la précipitation sous couvert forestier;
- l'eau de percolation sous l'horizon de sol LFH;
- l'eau de percolation sous l'horizon de sol Bhf2;
- l'eau souterraine;
- l'eau du tributaire principal du lac Laflamme;
- l'eau du lac Laflamme;
- l'eau de l'exutoire du lac Laflamme.

L'échantillonnage s'est déroulé de la fin juin à la mi-octobre de l'année 1986. Les volumes d'eau en chaque point étaient cumulés pendant quatre semaines afin d'obtenir une quantité suffisante de sulfates pour les analyses isotopiques. L'ensemble de la période d'échantillonnage couvre quatre périodes de quatre semaines chacune.

La précipitation en terrain découvert a été recueillie par six capteurs de pluie installés près de l'exutoire du lac. Ce type de capteur, employé par Caron (1985), est composé d'un contenant en polyéthylène de 20 litres surmonté d'un entonnoir aussi en polyéthylène de 21 centimètres de diamètre. Un tamis de nylon placé au fond de l'entonnoir retient les particules grossières et les insectes. Le pourtour de l'entonnoir est garni de broches métalliques de 6 centimètres de long afin de tenir les oiseaux éloignés de

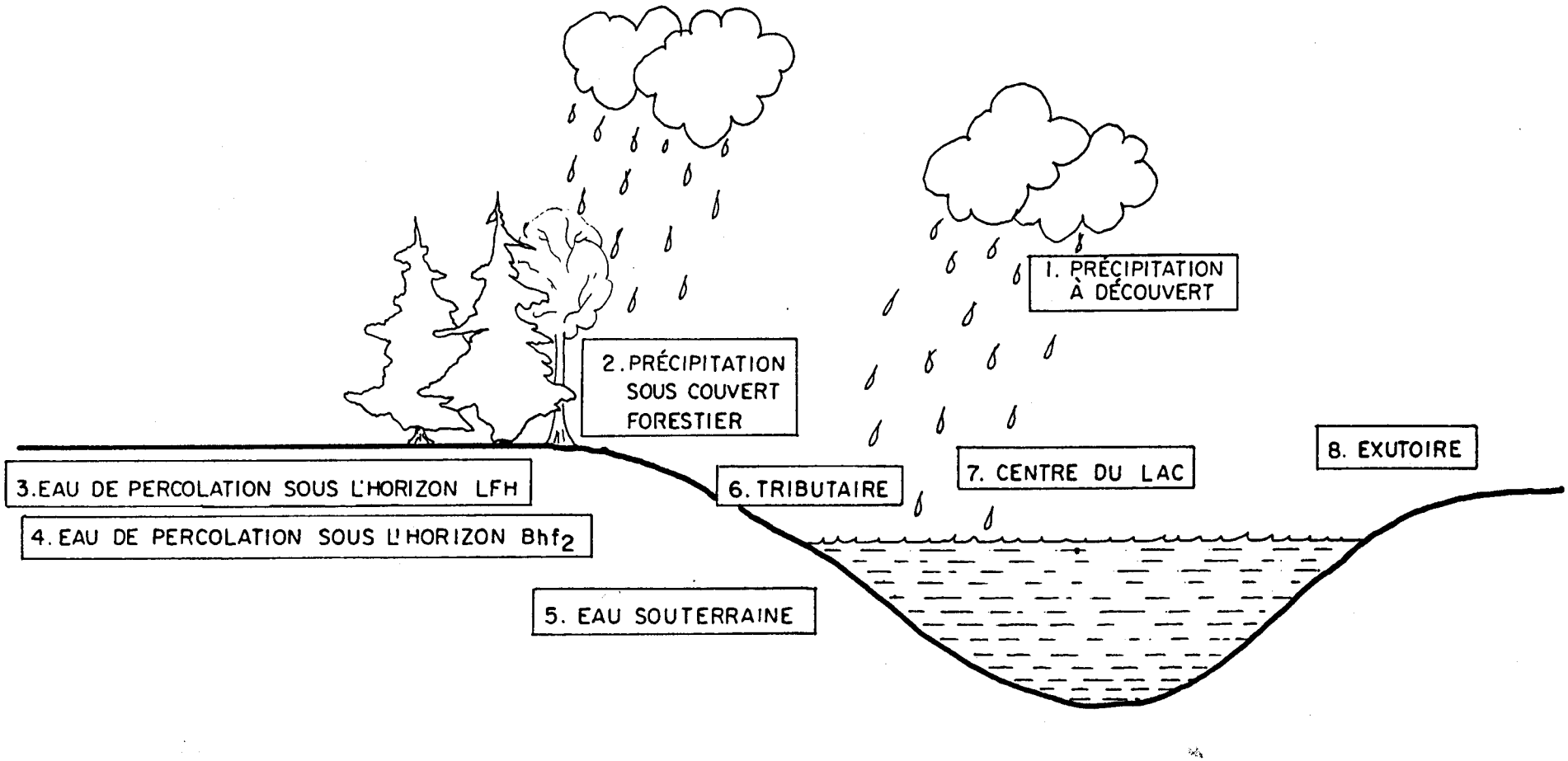

Figure 2.2 Réservoirs échantillonnés.

l'entonnoir. La figure 2.3 illustre le dispositif. Ouvert en permanence à l'atmosphère, le capteur reçoit des dépôts secs aussi bien que les dépôts humides. Lors de la visite hebdomadaire aux sites d'échantillonnage, l'eau recueillie dans les 6 capteurs était transvidée dans un même bidon. Ces capteurs de pluies permettaient de recueillir 20 à 25 litres d'eau par période de quatre semaines.

Un lysimètre, normalement utilisé pour recueillir les eaux de fonte au printemps, a servi à recueillir l'eau de précipitation en terrain couvert pendant l'été et l'automne. Le système employé était formé d'un lysimètre carré de 1 mètre de côté et de 50 centimètres de profondeur, installé au niveau du sol. Le lysimètre, fait de fibre de verre, était lié à un contenant en plastique de 45 litres par une conduite en ABS de 7,5 centimètres de diamètre. Afin d'obtenir un écoulement de l'eau vers le contenant récepteur, ce dernier était situé plus bas que le fond du lysimètre, c'est-à-dire enfoncé dans le sol. La figure 2.4 montre les détails de l'installation. Le lysimètre était installé sur le versant nord du bassin versant, en zone boisée. Pendant l'échantillonnage, les quantités d'eau récoltées étaient de l'ordre de 20 litres par semaine. Il était inutile de conserver toute cette eau puisqu'un volume de 20 litres par mois était suffisant pour les analyses isotopiques. Donc, chaque semaine, le volume d'eau reçu dans le contenant était mesuré et un sous-échantillon était prélevé. A la fin des quatres semaines, les volumes relatifs de chaque cueillette étaient déterminés et les sous-échantillons mélangés selon ces proportions.

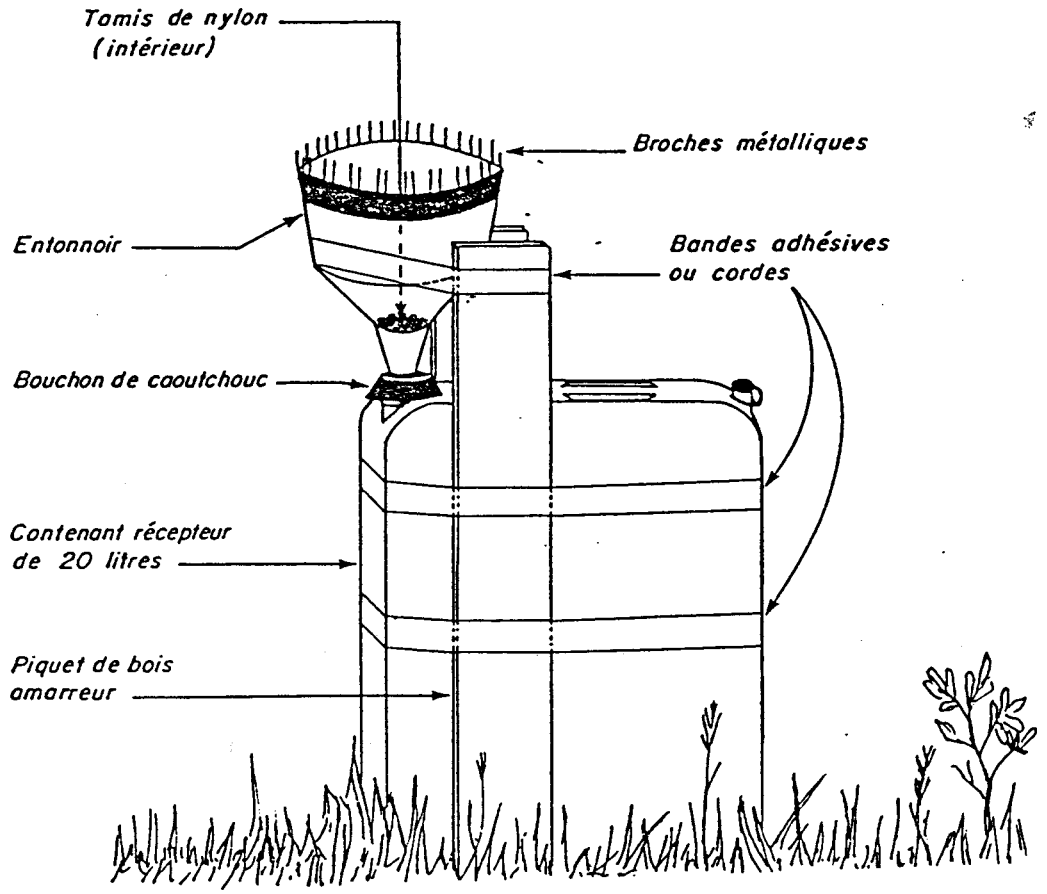

Figure 2.3 Capteurs de pluie en terrain découvert.

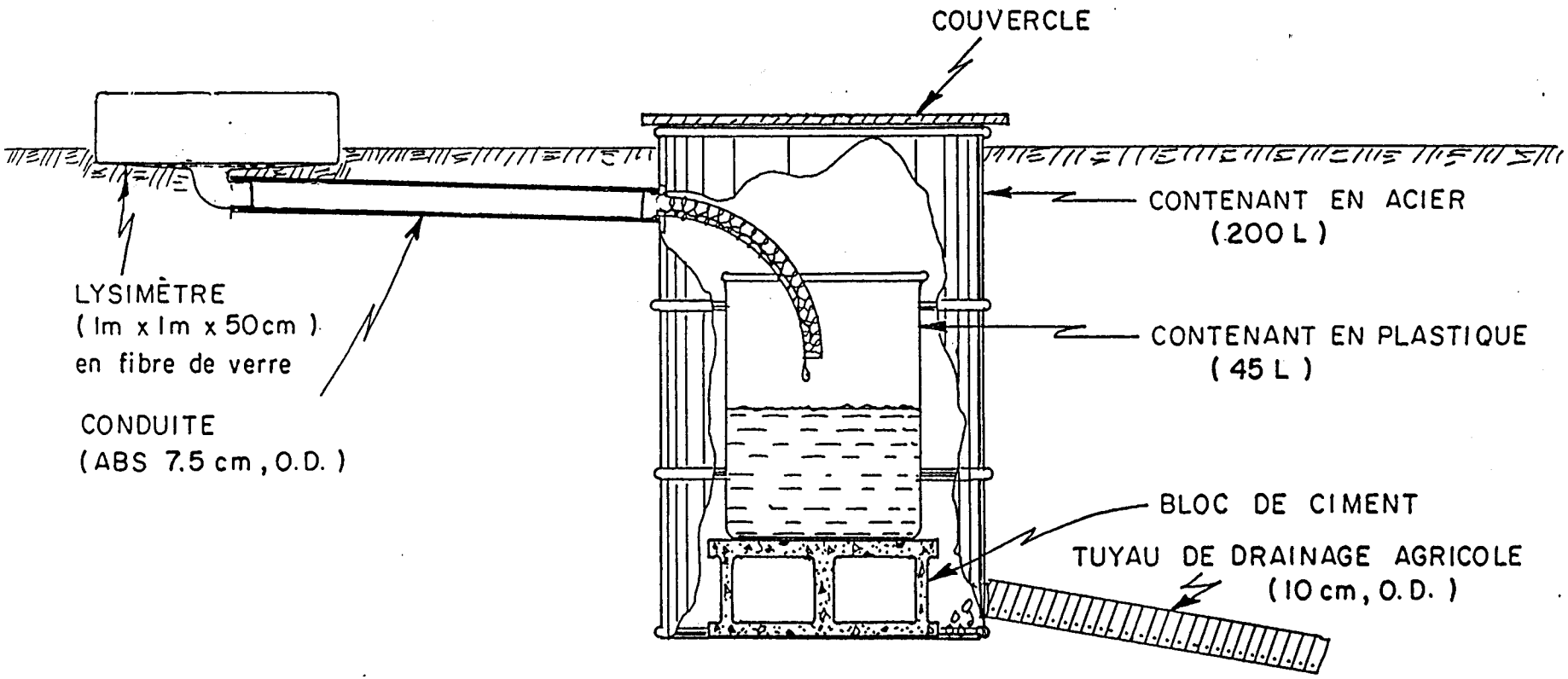

Figure 2.4 Capteur de pluies sous couvert forestier.

L'eau de percolation du sol a été récoltée grâce à des lysimètres installés sous les horizons LFH et Bhf_2. Le type de lysimètre utilisé était une version modifiée du "tension-free lysimeter" décrit par Jordan (1968). Il s'agissait en fait d'un demi-tuyau de PVC de 45 centimètres de long et de 10 centimètres de diamètre, fermé aux deux extrémités. Une des extrémités était percée d'un tube collecteur en plastique souple lié à une bouteille réceptrice de 2 litres en polyéthylène (figure 2.5). Le lysimètre était rempli presque complètement de gravier de silice (0,5 à 1,5 cm de diamètre). La partie supérieure du lysimètre était ensuite comblée de sol provenant de la couche que l'on voulait échantillonner.

A partir d'une tranchée, le lysimètre était installé dans un tunnel creusé sous l'horizon dont on voulait échantillonner l'eau de percolation. La partie supérieure du lysimètre, remplie de sol, était appuyée fermement au toit du tunnel. Le tunnel était ensuite refermé avec le sol de façon à ce que seul le tube collecteur soit visible. L'eau qui percolait dans le sol traversait la couche de sol du lysimètre, était drainée par la couche de gravier de silice et, le lysimètre ayant une légère inclinaison, se trouvait acheminée par le tube vers la bouteille collectrice au fond de la tranchée. L'installation est présentée à la figure 2.6. Trois tranchées de 3 mètres de long, 90 centimètres de largeur et 65 centimètres de profondeur ont été creusées sur le versant nord du bassin versant du lac Laflamme. Treize lysimètres ont été installés sous l'horizon LFH et quatorze l'ont été sous l'horizon Bhf_2. Chaque semaine, l'eau accumulée dans les bouteilles était récoltée dans deux contenants différents selon qu'elle provenait des lysimètres sous la couche organique LFH ou des lysimètres sous l'horizon

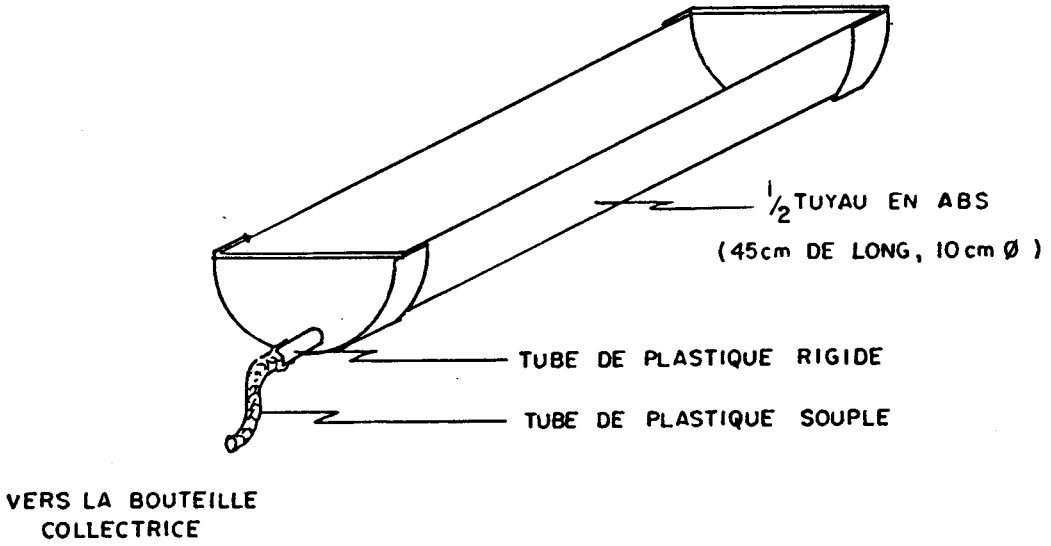

Figure 2.5 Lysimètre pour échantillonner l'eau de percolation de sol.

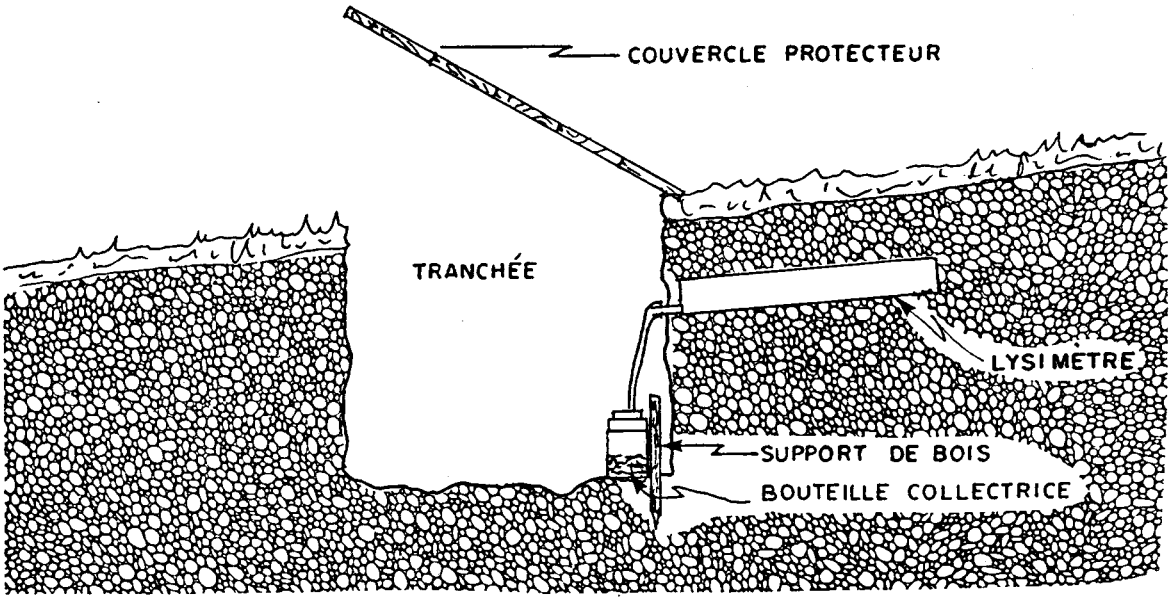

Figure 2.6 Installation des lysimètres dans les tranchées.

minéralisé Bhf_2. Dans le premier cas, les volumes recueillis pour une période de quatre semaines ont varié de 5 à 20 litres, tandis que dans le second, les volumes récoltés ont été de 2 à 7 litres pour la même période.

Les eaux du tributaire, du lac et de l'exutoire n'ont pas été échantillonnées de façon continue. Pour chacun de ces trois sites, 4 litres d'eau étaient recueillis en surface (dans les 30 premiers centimètres de la surface) dans un contenant de polyéthylène, une fois par semaine, de façon à obtenir 16 litres d'eau à la fin de chaque mois. L'eau du lac était prélevée au centre du lac, tandis que l'eau du tributaire était prise à quelques dizaines de mètres de l'entrée du lac.

L'eau souterraine a été recueillie à partir d'un puits peu profond (1 m) situé du côté nord du lac Laflamme, dans la zone de recharge. A chaque visite hebdomadaire, une certaine quantité d'eau était soutirée du puits à l'aide d'une pompe à vide manuelle. Au cours des quatres premières semaines, le niveau de la nappe phréatique était assez élevé pour permettre de recueillir 4 litres d'eau pendant la journée d'échantillonnage, soit un volume total de 16 litres pour le mois. Toutefois, pendant les douze semaines suivantes, chaque visite ne permit de recueillir que 1,5 litre d'eau, ce qui représente 6 litres d'eau souterraine pour chacun des trois derniers mois.

2.3 LES ANALYSES DE LABORATOIRE

Les analyses en laboratoire ont permis d'obtenir les mesures suivantes:

- concentration des sulfates;
- $\delta^{18}O$ de l'eau;
- $\delta^{18}O$ des sulfates;
- $\delta^{34}S$ des sulfates.

Les échantillons ont dû subir plusieurs étapes préparatoires avant l'obtention de ces valeurs. Les paragraphes qui suivent décrivent ces différentes étapes.

Immédiatement au retour du terrain, les échantillons d'eau hebdomadaires ont été entreposés à 4°C dans l'obscurité, dans les installations de l'INRS-Eau à Sainte-Foy. Les contenants n'étaient pas fermés hermétiquement de façon à éviter que leur contenu ne devienne anoxique. Dans les vingt-quatre heures suivant leur récolte, les échantillons ont été filtrés sur filtre WHATMAN GF/C. Une fois filtrés, les échantillons (sauf la précipitation sous couvert forestier) étaient accumulés pendant quatre semaines dans leurs bidons respectifs, identifiés aux réservoirs échantillonnés. Seule l'eau provenant de la précipitation sous couvert forestier a reçu un traitement différent. En effet, ces échantillons étaient conservés séparément de semaine en semaine. Ce n'est qu'à la fin de chaque période de quatre semaines, alors qu'on était en mesure de déterminer les volumes relatifs d'eau recueillis à chaque semaine, que les échantillons étaient mélangés

selon ces proportions; un volume de 20 litres de ce mélange était retenu pour l'ensemble des quatre semaines. Un entreposage, dans les mêmes conditions que celles citées plus haut, a suivi la filtration. La durée de l'entreposage a varié de 2 à 6 mois. Durant cette période, la concentration en sulfates de chacun des 32 échantillons (8 sites x 4 mois) a été déterminée par chromatographie ionique (Auto Ion System 12 Analyser).

Une semaine ou deux avant les analyses isotopiques, les échantillons d'eau ont été concentrés par évaporation. L'objectif de cette opération était d'obtenir une quantité suffisante de sulfates pour les analyses (20 mg environ) dans un volume d'eau restreint. Ceci facilitait le transport et réduisait la longueur de certaines procédures ultérieures (passage à travers la résine échangeuse d'ions). Des volumes d'eau, variant de 2 à 10 litres selon les concentrations de sulfates présentes, ont été chauffés presqu'à ébullition jusqu'à ce qu'ils soient réduits à 500 ml environ. Notons qu'un sous-échantillon de 10 ml d'eau avait été prélevé de chaque bidon avant l'évaporation pour permettre les mesures de $\delta^{18}O$ de l'eau.

Trois échantillons ont subi un traitement différent, soient les échantillons d'eau de percolation de l'horizon LFH des trois dernières périodes. Ces échantillons contenaient des quantités importantes de matière organique ($\approx$ 33 ppm COD) de même qu'un pH bas ($\approx$ 3,5). Ces conditions entraînaient la formation d'un précipité lors de la procédure de concentration par évaporation. Ce précipité pouvant affecter les sulfates à analyser, l'opération d'évaporation a été abandonnée. Les trois échantillons ont plutôt subi une ultrafiltration afin d'enlever une partie de la matière organique, celle-ci

pouvant nuire dans la suite de la procédure de préparation des échantillons. Un filtre à cassette Pellicon (Millipore Inc), retenant les particules de plus de 10 000 daltons, a été utilisé à cette fin. Il a permis de diminuer la quantité de carbone organique dissous de 50 % environ. Cette ultrafiltration, de même que les étapes décrites dans les paragraphes qui suivent, ont été réalisées à l'Université MacMaster à Hamilton (Ontario).

La procédure pour l'obtention du $\delta^{18}O$ de H_2O est décrite dans Caron (1986). Il est à noter que, pour cette mesure, l'échantillon doit n'avoir subi aucune évaporation puisqu'une telle opération affecte directement la valeur de $\delta^{18}O$ de l'eau. Le spectromètre de masse utilisé pour cette analyse est de type MICROMASS VG modèle 602D. L'erreur expérimentale liée à l'ensemble de la procédure est de $\pm 0,2^{0}/_{00}$.

La procédure pour l'obtention du $\delta^{18}O$ des sulfates, après concentration et ultrafiltration, est décrite sommairement à la figure 2.7. Les procédures détaillées pour la détermination de la composition isotopique de l'oxygène des sulfates sont décrites dans Caron (1986). La résine échangeuse d'ions utilisée est une résine d'hydroxyde de zirconium (Biorad HZO-1) de 20 à 50 mesh, disposée dans des colonnes de 1,5 cm de diamètre et de 10 cm de longueur. Le passage à travers la résine échangeuse d'ions permet de retenir les sulfates, qui sont ensuite récupérés par élution avec une solution de NaOH (1M). On élimine ainsi la majeure partie de la matière organique et des autres ions (nitates, chlorures, calcium, fer, etc). Il est important d'obtenir un précipité de sulfate de barium le plus pur possible afin d'éviter la présence d'autres sources d'oxygène (e.g. nitrates). De plus,

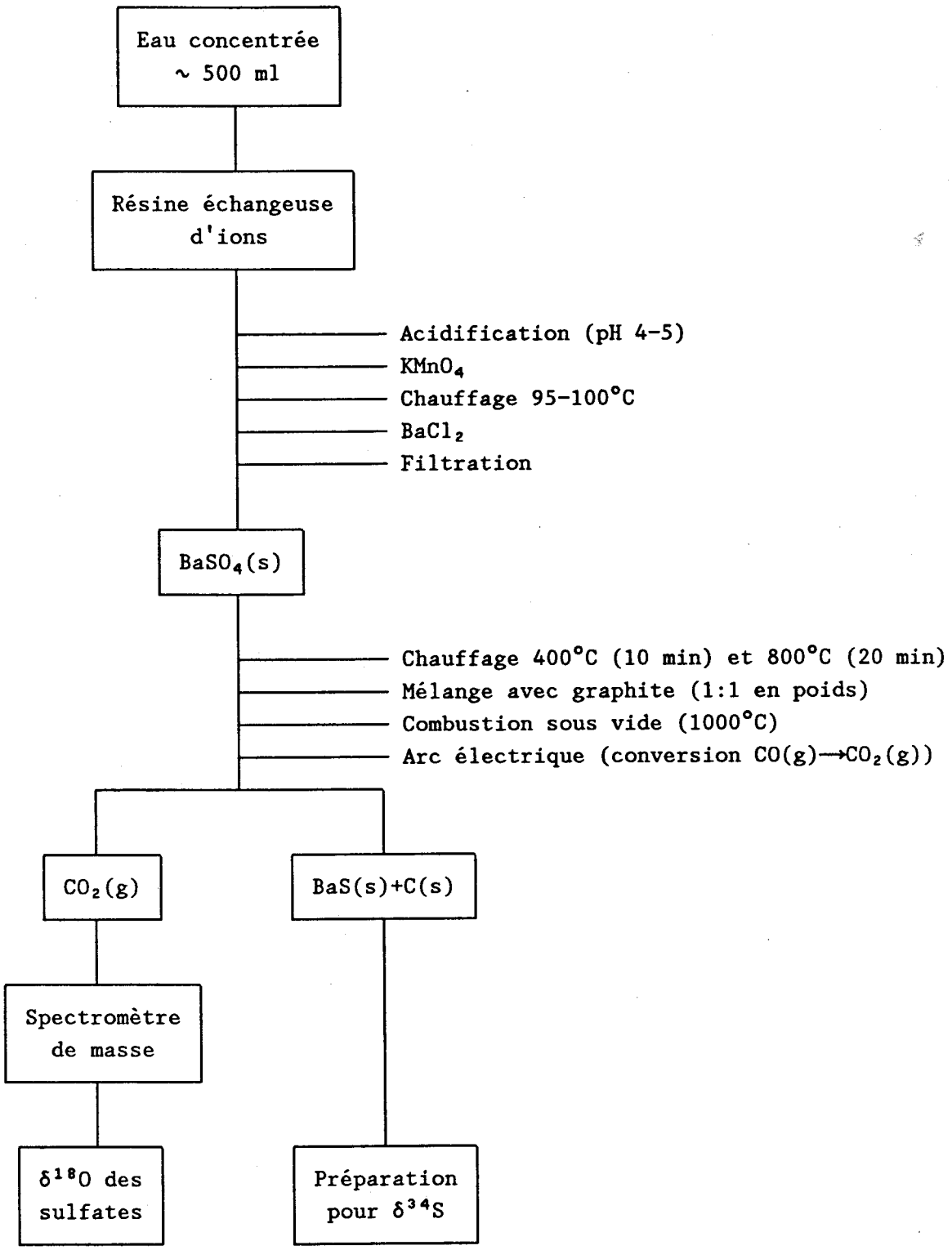

Figure 2.7 Préparation des échantillons pour la détermination du $\delta^{18}O$ des sulfates dans les eaux naturelles (adapté de Caron, 1985).

moins le précipité de sulfates de barium est pur, plus le temps requis pour la combustion est long. La procédure pour la détermination du $\delta^{18}O$ des sulfates conduit à une erreur de $\pm 0,7^{0}/_{00}$. Cette erreur associée à la procédure est peut-être même supérieure dans le cas des échantillons soumis à l'ultra-filtration, quoiqu'à l'heure actuelle, aucun résultat ne soit disponible à ce sujet. Le spectromètre de masse employé pour l'obtention du $\delta^{18}O$ des sulfates est le même que celui utilisé pour l'obtention du $\delta^{18}O$ de l'eau.

En ce qui concerne la mesure du $\delta^{34}S$ des sulfates, le spectromètre de masse employé est décrit dans Thodes et Rees (1971). L'erreur sur la mesure et la procédure analytique est de $\pm 0,2^{0}/_{00}$. Toutefois, Caron (1985) a constaté que l'entreposage des échantillons (concentrés) amenait une diminution difficilement explicable du $\delta^{34}S$. La diminution était de 0,6 à $0,7^{0}/_{00}$ pour un entreposage de 3 à 8 mois. L'effet de l'entreposage n'a pas été mesuré dans le présent travail mais il demeure néanmoins une source potentielle d'erreur. Une description des étapes de préparation des échantillons pour la détermination du $\delta^{34}S$ des sulfates est donnée dans Caron (1986). De façon succincte, la figure 2.8 retrace ces différentes étapes.

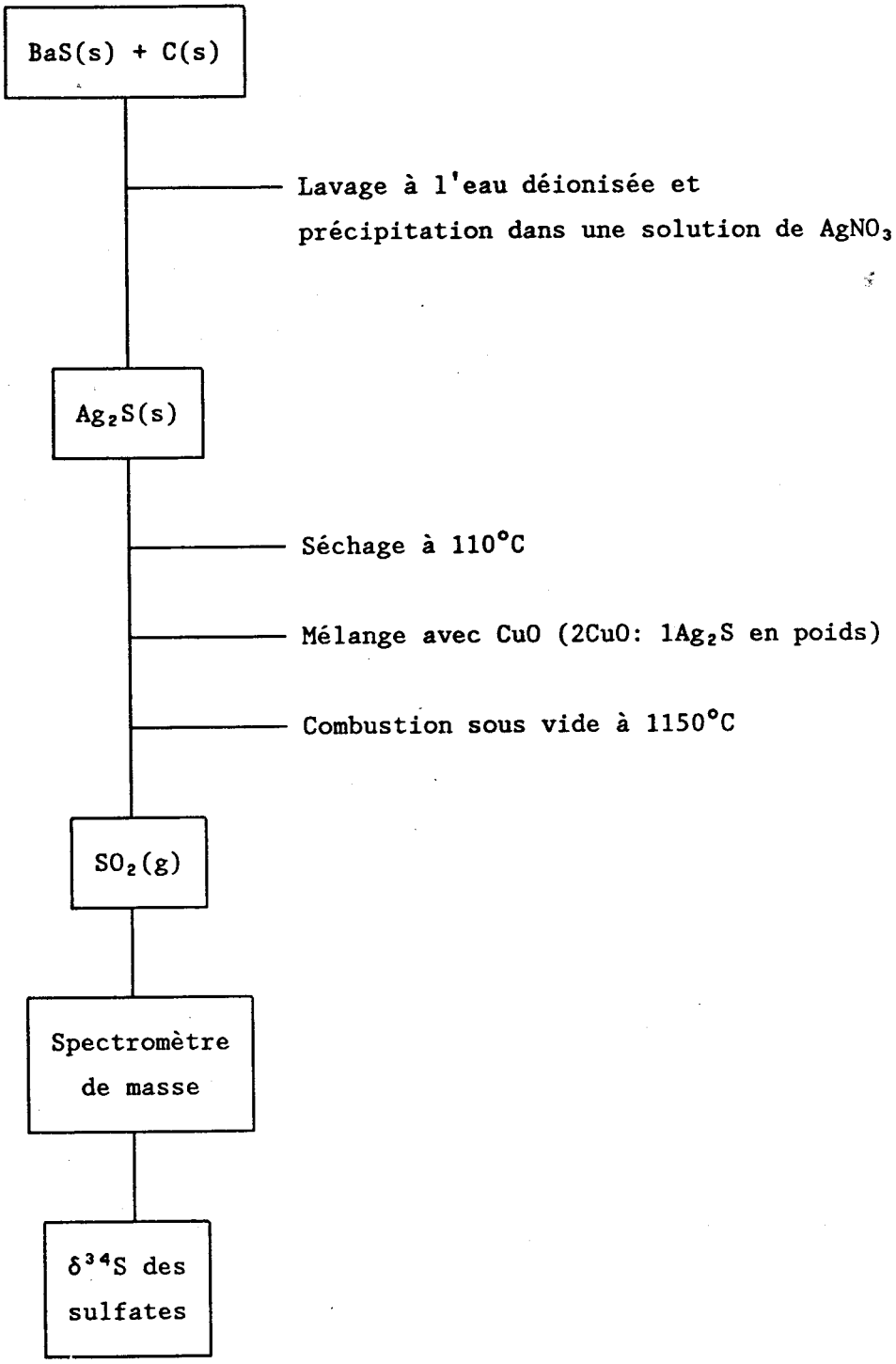

Figure 2.8 Préparation des échantillons pour la détermination du $\delta^{34}S$ des sulfates dans les eaux naturelles.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

3. LES RESULTATS

3.1 LE $\delta^{34}S$ DES SULFATES

Les valeurs de $\delta^{34}S$ des sulfates sont indiquées au tableau 3.1, ainsi que les valeurs moyennes, à titre indicatif, et les écarts-types pour la période de juillet à octobre considérée dans son entier. La figure 3.1 contient les mêmes informations sous forme de graphique de $\delta^{34}S$ des sulfates en fonction du temps.

Si on exclut la première valeur de $\delta^{34}S$ des sulfates de la précipitation à découvert, qui est très élevée, on constate que le $\delta^{34}S$ des sulfates des précipitations et des eaux de percolation semble varier dans le même sens d'une période de mesure à l'autre. Après une augmentation du premier au deuxième mois, on note une diminution du $\delta^{34}S$ des sulfates suivie d'une remontée au cours du dernier mois. Le $\delta^{34}S$ des sulfates au centre du lac subit les mêmes variations au cours des trois premiers mois mais continue à diminuer pour la dernière période. Bien que les variations se produisent dans le même sens, elle ont des amplitudes très variables d'un compartiment à l'autre.

Les valeurs de $\delta^{34}S$ des sulfates de l'eau souterraine et du tributaire augmentent régulièrement de la première à la troisième période d'échantillonnage. Cependant, alors que le $\delta^{34}S$ des sulfates du tributaire continue d'augmenter au cours du quatrième mois, celui de l'eau souterraine diminue considérablement.

Tableau 3.1 Composition isotopique du soufre des sulfates pour les différents réservoirs ($^0/_{00}$).

$\delta^{34}S$ DES SULFATES						
	PÉRIODE D'ÉCHANTILLONNAGE					
	25 juin au 23 juil.	24 juil. au 20 août	21 août au 16 sept.	17 sept. au 15 oct.	Moyenne	Ecart-type
Précipitation à découvert	6,1	3,9	3,1	4,0	4,3	1,3
Précipitation sous couvert	3,7	4,2	3,3	6,1	4,3	1,2
Sol LFH	3,9	4,4	4,2	4,3	4,2	0,2
Sol Bhf_2	3,3	5,4	3,5	4,8	4,3	1,0
Eau souterraine	5,0	5,3	5,4	3,8	4,9	0,7
Tributaire	4,6	4,8	5,1	5,4	5,0	0,4
Centre du lac	3,9	5,4	4,8	4,3	4,6	0,6
Exutoire	5,5	4,0	4,7	4,1	4,6	0,7

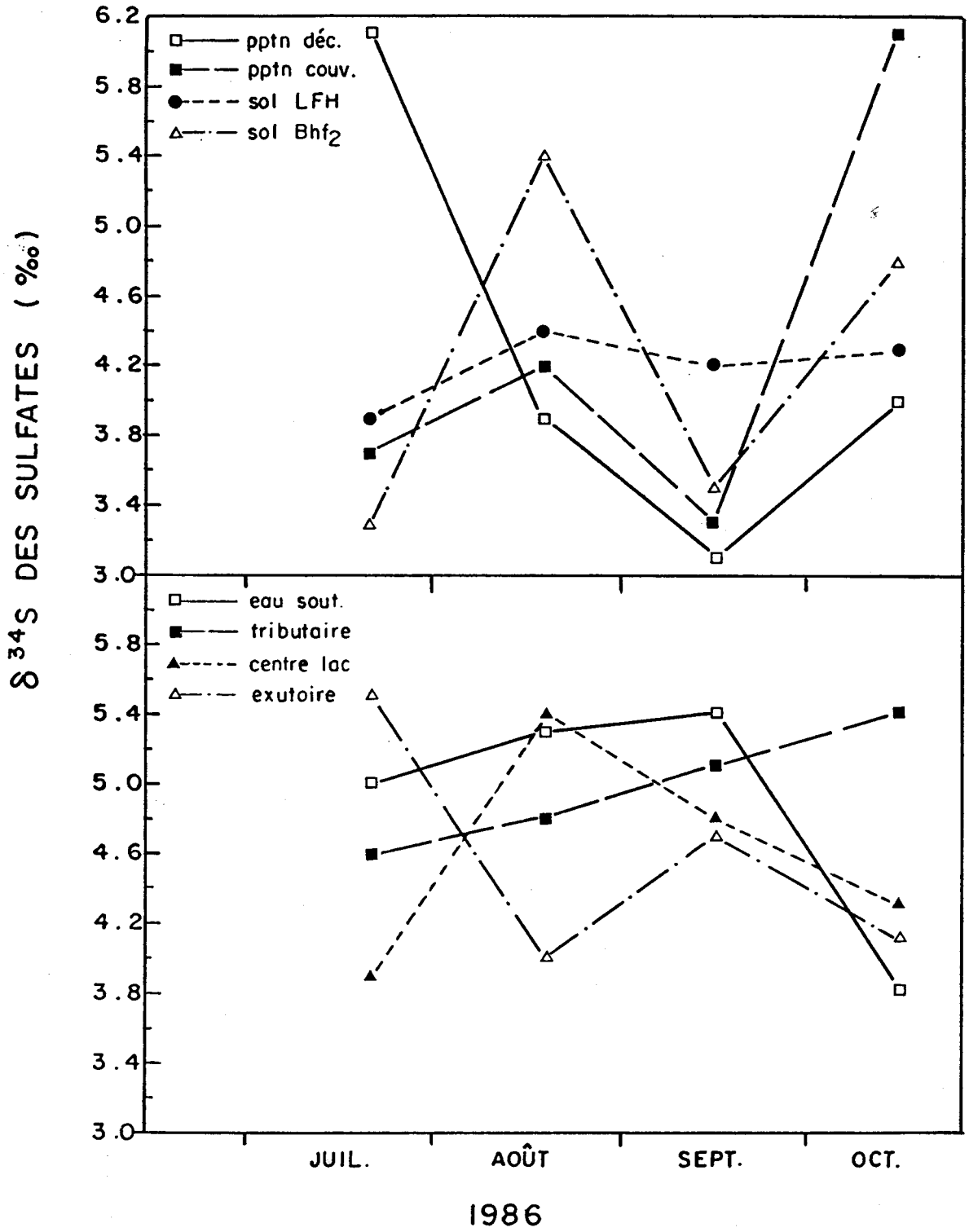

Figure 3.1 Composition isotopique du soufre des sulfates pour les différents réservoirs.

Globalement, le comportement du $\delta^{34}S$ des sulfates à l'exutoire ne ressemble à celui d'aucun autre site d'échantillonnage. Durant les deux premiers mois, le $\delta^{34}S$ se comporte comme celui des précipitations à découvert, passant d'une valeur très élevée à une faible valeur. Durant les deux mois suivants, le $\delta^{34}S$ des sulfates de l'exutoire s'apparente fortement à celui du centre du lac.

Il est important de noter que, mises à part les valeurs de $\delta^{34}S$ des sulfates de la solution de sol LFH et du tributaire, l'amplitude des variations du $\delta^{34}S$ pour chacun des réservoirs est grande. Ceci se traduit par des moyennes qui se situent dans un intervalle assez restreint (4,2 à 5,0$^0/_{00}$) et ne sont pas significativement différentes, accompagnées d'écarts-types importants (0,2 à 1,3$^0/_{00}$). Il faut toutefois se montrer prudent dans la comparaison des moyennes puisqu'une telle comparaison implique qu'il n'existe pas de patron saisonnier. La période d'échantillonnage choisie ne permet pas de déceler de variations saisonnières mais, les résultats obtenus antérieurement par Caron et al. (1986) montrent que de telles variations existent.

3.2 LE $\delta^{18}O$ DES SULFATES

Le tableau 3.2 contient les valeurs de $\delta^{18}O$ des sulfates pour les huit réservoirs échantillonnés. Les moyennes et les écarts-types pour la période de juillet à octobre sont également indiqués dans ce tableau, à titre d'information supplémentaire. On note de grands écarts dans les moyennes d'un compartiment à un autre, la moyenne la plus élevée étant de 10,5$^0/_{00}$ pour la pluie en terrain découvert et la plus basse, de 1,6$^0/_{00}$ au centre du lac.

La figure 3.2 illustre les variations du $\delta^{18}O$ des sulfates dans les réservoirs en fonction du temps. Il semble y avoir une diminution progressive du $\delta^{18}O$ des sulfates d'un compartiment à l'autre pour les quatre compartiments suivants: la précipitation à découvert, la précipitation sous couvert, l'horizon LFH et l'horizon Bhf_2. Cependant, au point de vue statistique, les $\delta^{18}O$ des sulfates de la pluie à découvert et de la pluie sous couvert forestier ne sont pas significativement différents (test de Scheffé, $P < 0,01$). Le même test effectué entre le $\delta^{18}O$ des sulfates de la précipitation à découvert et celui de l'horizon de sol LFH montre que ces derniers ne sont pas significativement différents non plus, mais le résultat se situe à la limite de la zone d'acceptation ($P < 0,01$). Il en va de même si on compare le $\delta^{18}O$ des sulfates de l'horizon LFH et de l'horizon Bhf_2. Là où les résultats ne laissent aucun doute, c'est lors de la comparaison entre le $\delta^{18}O$ des sulfates de la précipitation à découvert et le $\delta^{18}O$ des sulfates de l'horizon de sol Bhf_2. Ces derniers sont significativement différents (test de Scheffé, $P < 0,01$). Le $\delta^{18}O$ des sulfates de l'horizon Bhf_2, de l'eau souterraine, du tributaire, du centre du lac et de l'exutoire peuvent être considérés identiques (analyse de variance, $P < 0,01$).

Donc, on constate une diminution progressive du $\delta^{18}O$ des sulfates entre la précipitation à découvert, la précipitation sous couvert, le sol LFH, le sol Bhf_2 et l'eau souterraine, suivie d'une relative stabilité entre l'eau souterraine, le tributaire, le centre du lac et l'exutoire. Cependant, si on suit le parcours de l'eau à travers le bassin versant, le $\delta^{18}O$ des sulfates de la précipitation n'est significativement modifié (critère statistique) qu'après l'horizon de sol Bhf_2, ou à son arrivée au tributaire, selon

Tableau 3.2 Composition isotopique de l'oxygène des sulfates pour les différents réservoirs ($^0/_{00}$).

$\delta^{18}O$ DES SULFATES						
	PÉRIODE D'ÉCHANTILLONNAGE					
	25 juin au 23 juil.	24 juil. au 20 août	21 août au 16 sept.	17 sept. au 15 oct.	Moyenne	Ecart-type
Précipitation à découvert	8,6	10,4	10,9	11,9	10,5	1,4
Précipitation sous couvert	6,1	10,2	10,1	8,5	8,7	1,9
Sol LFH	3,5	7,5	8,2	6,2	6,4	2,1
Sol Bhf_2	2,0	0,7	4,0	4,1	2,7	1,6
Eau souterraine	0,9	1,8	2,5	2,5	1,9	0,7
Tributaire	0,9	3,4	4,3	3,6	3,1	1,5
Centre du lac	1,5	0,8	1,5	2,4	1,6	0,6
Exutoire	3,4	2,4	3,8	3,7	3,3	0,6

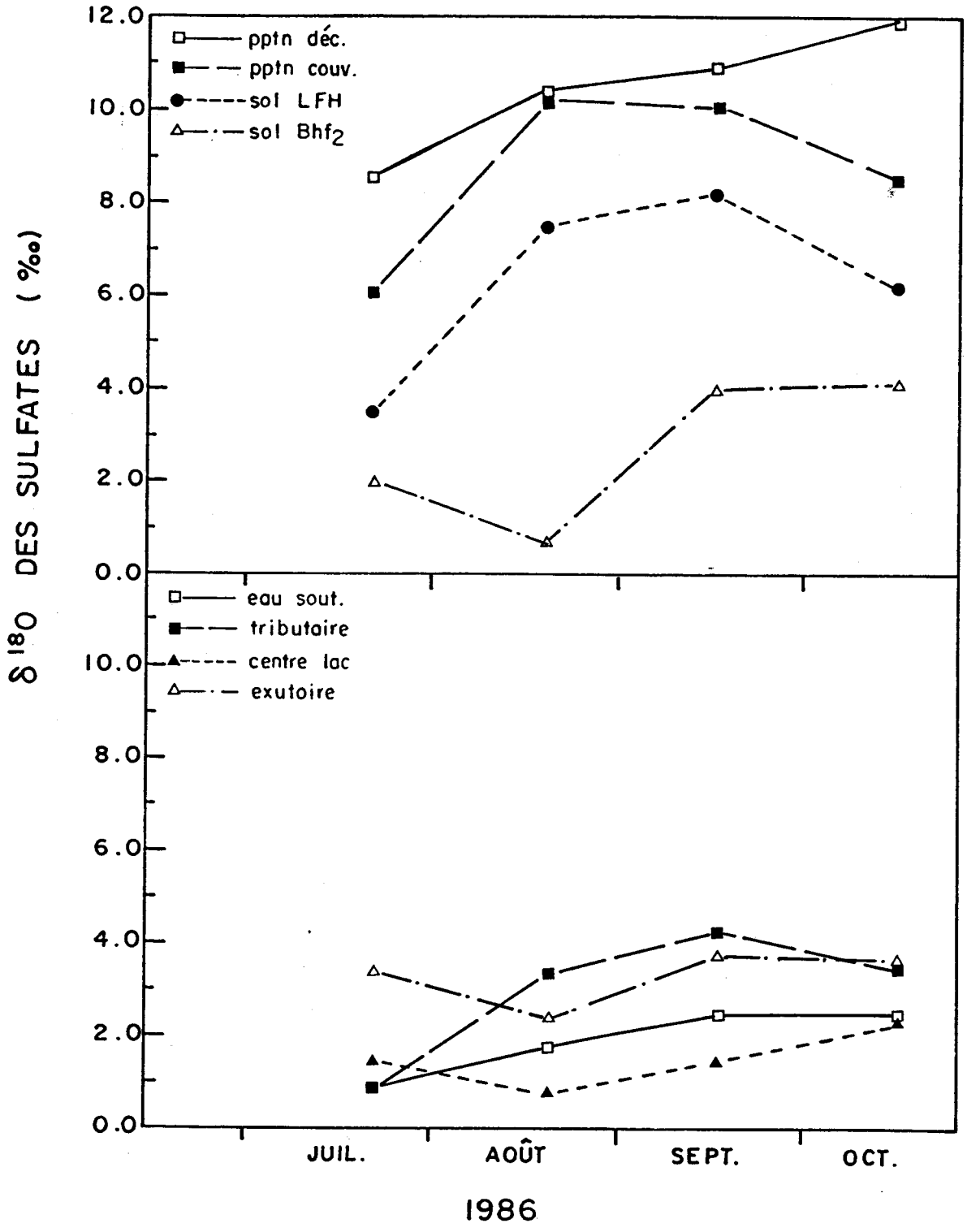

Figure 3.2 Composition isotopique de l'oxygène des sulfates pour les différents réservoirs

le trajet. A partir de ces compartiments, le $\delta^{18}O$ des sulfates ne subit plus de modification importante.

Des tendances temporelles régulières sont difficiles à mettre en évidence à cause du petit nombre de points considérés. Seul le $\delta^{18}O$ des sulfates de la pluie en terrain découvert augmente de façon régulière de juillet ($8,6^{0}/_{00}$) à octobre ($11,9^{0}/_{00}$). La pluie sous couvert forestier, l'horizon de sol LFH et le tributaire ont des courbes de $\delta^{18}O$ des sulfates parallèles dans le temps: le $\delta^{18}O$ des sulfates est très faible au mois de juillet, il augmente ou se maintient pendant les deux périodes suivantes puis diminue au mois d'octobre, sans atteindre une valeur aussi basse que lors de la première période d'échantillonnage. Le $\delta^{18}O$ des sulfates de l'horizon Bhf_2 varie aussi dans le temps. Le $\delta^{18}O$ des sulfates des deux premiers mois est assez faible et augmente considérablement pendant le troisième mois pour se maintenir à la même valeur pendant le mois d'octobre. L'eau souterraine, le centre du lac et l'exutoire ont des valeurs plus stables en fonction du temps (écarts-types = $\pm$ 0,6 à $\pm$ $0,7^{0}/_{00}$). En définitive, on ne peut dégager de patron temporel commun pour l'ensemble des réservoirs.

3.3 LE $\delta^{18}O$ DE L'EAU

Les valeurs de $\delta^{18}O$ de l'eau sont présentées au tableau 3.3. A titre indicatif, les moyennes et les écarts-types calculés sur l'ensemble des périodes d'échantillonnage pour chacun des compartiments sont également inscrits dans ce tableau. Les moyennes, qui varient de $-10,5$ à $-11,8^{0}/_{00}$, ne sont pas significativement différentes d'un réservoir à l'autre.

Tableau 3.3 Composition isotopique de l'oxygène de l'eau pour les différents réservoirs ($^0/_{00}$).

$\delta^{18}O$ DE L'EAU						
	PÉRIODE D'ÉCHANTILLONNAGE					
	25 juin au 23 juil.	24 juil. au 20 août	21 août au 16 sept.	17 sept. au 15 oct.	Moyenne	Ecart-type
Précipitation à découvert	-10,3	-10,7	-10,6	-13,2	-11,2	1,3
Précipitation sous couvert	-10,6	-11,0	-10,7	-12,3	-11,2	0,8
Sol LFH	- 9,9	-11,0	- 9,5	-11,5	-10,5	0,9
Sol Bhf_2	-10,2	-11,0	-10,1	-11,1	-10,6	0,5
Eau souterraine	-12,5	-11,4	-11,3	-10,8	-11,5	0,7
Tributaire	-11,9	-12,0	-11,8	-11,6	-11,8	0,2
Centre du lac	-11,0	-10,7	-10,8	-10,7	-10,8	0,1
Exutoire	-11,1	-10,5	-10,5	-10,7	-10,7	0,3

La figure 3.3 permet de mieux visualiser les différents comportements du $\delta^{18}O$ de l'eau en fonction du temps selon les réservoirs considérés. L'eau des précipitations et l'eau de percolation du sol ont un comportement similaire. Les mêmes fluctuations de $\delta^{18}O$ de l'eau en fonction du temps sont observées pour ces quatre compartiemts. En ce qui concerne la pluie à découvert et sous couvert forestier, on note une tendance décroissante à l'automne. Cette tendance est moins nette pour les eaux de percolation du sol.

Le $\delta^{18}O$ de l'eau souterraine se comporte différemment. Cette eau s'enrichit en isotopes lourds de l'été ($-12,5^{o}/_{oo}$) à l'automne ($-10,8^{o}/_{oo}$), contrairement à ce que l'on constate dans les précipitations et dans le sol. Cette tendance est aussi plus régulière que celle observée pour les eaux de pluie et les eaux de percolation de sol.

Le centre du lac et l'exutoire ont des valeurs de $\delta^{18}O$ de l'eau semblables pour une même période d'échantillonnage. De plus, ces valeurs varient peu dans le temps. On constate la même stabilité temporelle au tributaire mais, dans ce dernier cas, le $\delta^{18}O$ moyen de l'eau est légèrement plus négatif que ceux du lac et de l'exutoire.

3.4 LES CONCENTRATIONS DE SULFATES

On retrouve au tableau 3.4 les valeurs de concentration en sulfates des réservoirs échantillonnés, de même que les moyennes et écarts-types pour

Tableau 3.4 Concentration des sulfates pour les différents réservoirs (mg/l).

CONCENTRATION DES SULFATES						
	PÉRIODE D'ÉCHANTILLONNAGE					
	25 juin au 23 juil.	24 juil. au 20 août	21 août au 16 sept.	17 sept. au 15 oct.	Moyenne	Ecart-type
Précipitation à découvert	1,04	1,51	1,82	1,35	1,43	0,33
Précipitation sous couvert	1,02	1,24	1,73	1,46	1,36	0,30
Sol LFH	2,79	3,22	4,09	3,82	3,48	0,59
Sol Bhf_2	5,72	3,79	5,68	3,52	4,68	1,19
Eau souterraine	4,64	5,02	5,35	5,44	5,11	0,36
Tributaire	3,93	4,07	4,14	4,19	4,08	0,11
Centre du lac	3,28	3,50	3,50	3,41	3,42	0,10
Exutoire	3,50	3,57	3,50	3,54	3,53	0,03

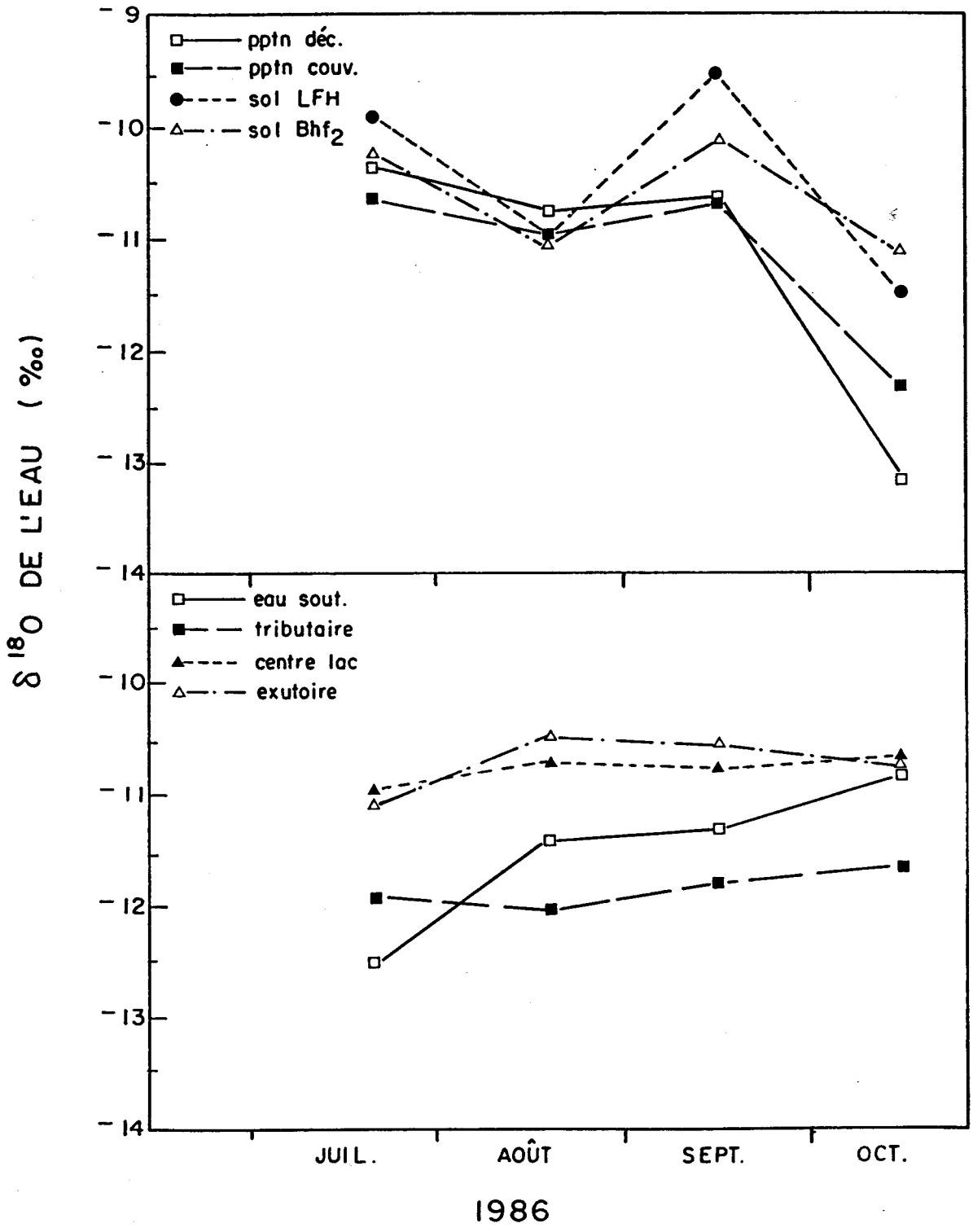

Figure 3.3 Composition isotopique de l'oxygène de l'eau pour les différents réservoirs.

l'ensemble de la période d'échantillonnage. Les mêmes résultats sont présentés sous forme de graphique à la figure 3.4.

Les concentrations les plus faibles sont trouvées dans les échantillons de précipitation à découvert et sous couvert, avec des moyennes de 1,43 et 1,36 mg/l respectivement. L'eau souterraine contient les concentrations les plus élevées de sulfates avec une concentration moyenne de 5,11 mg/l, suivie de l'eau de percolation du sol Bhf_2 (4,68 mg/l) et de l'eau du tributaire (4,08 mg/l). Le centre du lac, l'exutoire et l'horizon de sol LFH ont des concentrations moyennes similaires qui varient entre 3,42 et 3,53 mg/l.

Les concentrations dans la pluie à découvert, la pluie sous couvert forestier et l'horizon de sol LFH évoluent de la même façon dans le temps. On note une augmentation progressive des concentrations pendant les trois premières périodes d'échantillonnage, puis une diminution au cours du dernier mois. Les deux horizons de sol constituent les réservoirs comportant le plus de variabilité temporelle, comme en témoignent les fluctuations de concentration importantes d'un mois à l'autre. Les concentrations de sulfates dans l'eau souterraine augmentent de façon régulière de la première à la dernière période d'échantillonnage, l'augmentation moyenne étant de 0,27 mg/l/mois. Les concentrations dans l'eau du tributaire évoluent de la même manière mais l'augmentation est très faible d'une période à l'autre (0,09 mg/l/mois). Le lac et l'exutoire ont des concentrations en sulfates pour ainsi dire constantes pour la période de juillet à octobre.

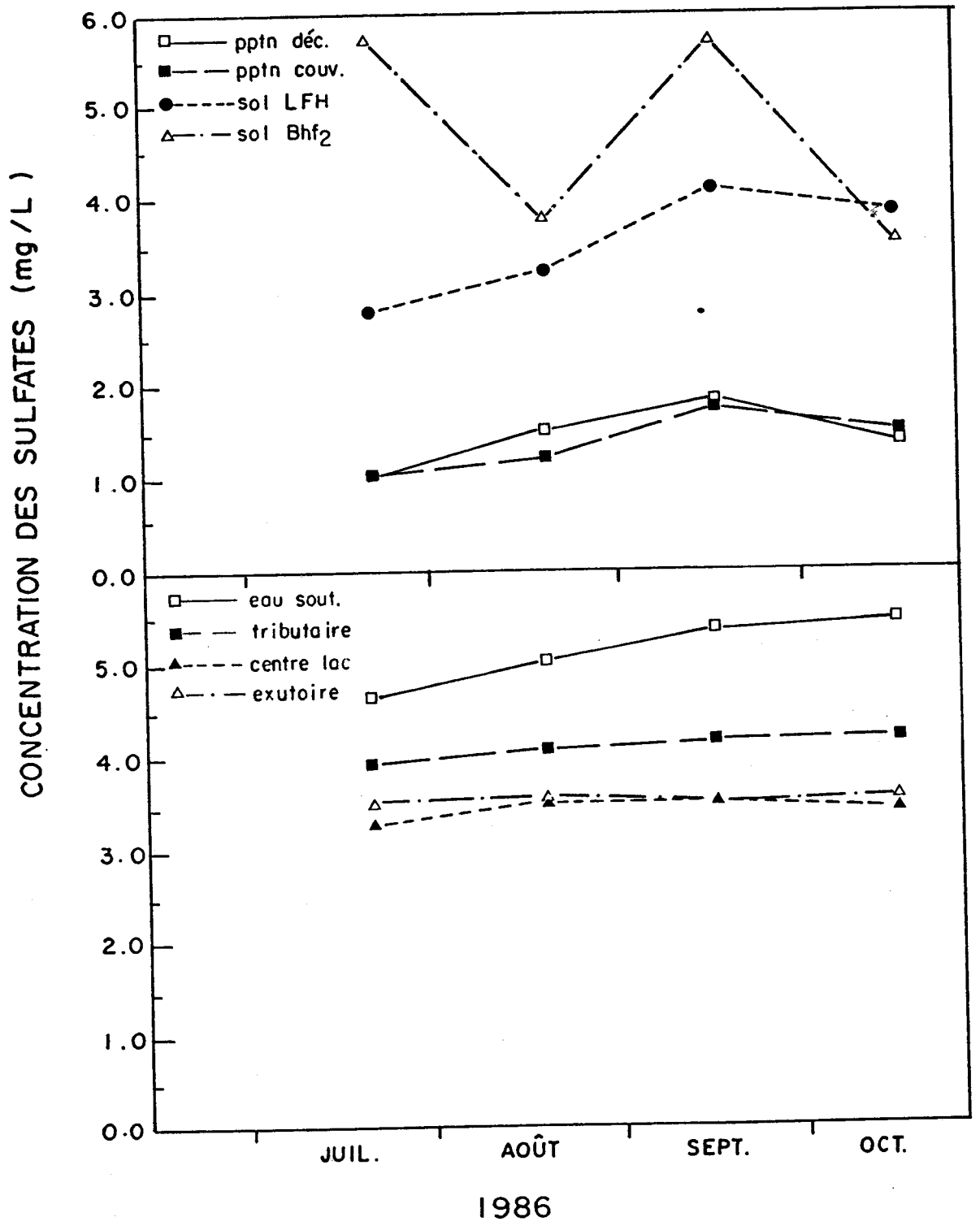

Figure 3.4 Concentration des sulfates pour les différents réservoirs.

CHAPITRE 4

DISCUSSION

4. DISCUSSION

4.1 COMPORTEMENT DU $\delta^{18}O$ DE L'EAU

Les variations observées entre les courbes de $\delta^{18}O$ de l'eau des différents réservoirs s'expliquent par les réactions subies par l'eau qui alimente ces différents réservoirs. On note ainsi la similitude de comportement entre les valeurs de $\delta^{18}O$ de l'eau des précipitations et celles des eaux de percolation. Ces dernières provenant directement des précipitations après un bref parcours dans le sol, il est compréhensible que leur $\delta^{18}O$ évolue de façon semblable à celui des précipitations dans le temps. En général, on constate cependant que le $\delta^{18}O$ de l'eau de percolation est légèrement plus positif que celui des précipitations. Ceci peut être du à l'évaporation qui se produit à partir du sol avant que l'eau qui percole n'atteigne les collecteurs. En effet, selon la théorie des isotopes stables, les molécules plus légères retournent à l'atmosphère plus rapidement que les lourdes, enrichissant l'eau restante en isotopes lourds.

Plusieurs raisons peuvent expliquer la baisse de $\delta^{18}O$ de l'eau des précipitations à l'automne. Mentionnons d'abord que l'origine des masses d'air humide a une influence sur le $\delta^{18}O$ de l'eau. En consultant le Bulletin des précipitations acides, on constate que l'origine des masses d'air humide pour la dernière période se démarque par rapport à celle des périodes précédentes. En effet, de la mi-septembre à la mi-octobre, la trajectoire de près de 40 % des systèmes de précipitations passe par des états américains au sud des Grands Lacs (Michigan, Indiana, Ohio) ou par des états de la côte

est tels que la Virginie. Pendant les mois précédents, les précipitations provenaient essentiellement de l'Ontario ou des états à la frontière du Québec et des Etats-Unis. La longueur du trajet parcouru par les masses d'air humide peut également influencer le $\delta^{18}O$ de l'eau des précipitations. En effet, pendant le parcours, la vapeur d'eau s'appauvrit continuellement en isotopes lourds, puisque ces derniers passent plus facilement dans la précipitation (phase plus stable) que les isotopes légers. Or, le trajet à l'automne est plus long que celui emprunté par la majeure partie des masses d'air humide durant l'été. Une plus longue trajectoire implique donc plus de fractionnement isotopique, une vapeur appauvrie en isotopes lourds et une pluie subséquente elle aussi appauvrie en isotopes lourds. Finalement, la température peut aussi avoir une influence sur le $\delta^{18}O$ de l'eau des précipitations. Il ne faut pas oublier que l'importance des effets isotopiques augmente généralement avec une diminution de la température. La diminution des températures à partir du mois de septembre peut avoir contribué à une augmentation du fractionnement et à un $\delta^{18}O$ plus négatif dans les précipitations.

Le comportement du $\delta^{18}O$ de l'eau souterraine ne suit pas celui des eaux de précipitation. Cette discordance peut s'expliquer par le temps de séjour de l'eau souterraine dans les couches profondes du sol. Au lac Laflamme, ce temps de séjour peut atteindre 500 jours pour les eaux qui circulent près du socle (Papineau, 1983). Tel que vu plus haut, le $\delta^{18}O$ de l'eau du sol est lié à celui des précipitations dont il dérive. Mais, comme l'eau souterraine s'accumule à partir d'événements pluvieux s'échelonnant sur plusieurs mois voire plusieurs années, les variations de $\delta^{18}O$ observées dans les

précipitations sur une courte période (4 mois) et dans les couches de sol ne sont plus perceptibles dans l'eau souterraine, même si elle est peu profonde, comme c'est le cas dans notre échantillonnage.

On pourrait s'attendre à ce que la composition isotopique de l'oxygène de l'eau du tributaire soit similaire à celle de l'eau souterraine, sa principale source d'alimentation. En fait, elle semble plutôt inférieure à celle-ci. C'est peut être simplement dû au fait que l'eau souterraine échantillonnée est différente de celle qui alimente le tributaire. L'eau souterraine échantillonnée était située à proximité des berges, en zone peu profonde, alors que l'eau qui recharge le tributaire provient des hauteurs du bassin versant, séjourne peut-être plus en profondeur et possède probablement un temps de séjour différent. Il existe peut-être aussi un effet d'altitude qui entre en ligne de compte, telle qu'une évaporation moins intense dans les hauteurs du bassin.

La stabilité du $\delta^{18}O$ de l'eau du lac par rapport à celui des précipitations, au cours des quatre mois d'échantillonnage, s'explique aisément. Le lac constitue un grand réservoir, qui prend un certain temps à se renouveler (2 mois en moyenne). L'effet des précipitations se trouve "homogénéisé", à cause de la dimension du compartiment que représente le lac, et n'est visible qu'à plus long terme. Enfin, comme il fallait s'y attendre, l'exutoire, qui constitue la seule voie d'exportation de surface, a des valeurs de $\delta^{18}O$ de l'eau très proches de celles du lac.

4.2 COMPOSITION ISOTOPIQUE DU SOUFRE DES SULFATES

Les valeurs de $\delta^{34}S$ des sulfates sont très difficiles à interpréter. Bien que certains réservoirs semblent subir des variations dans le même sens, l'amplitude de ces variations est tellement variable qu'on peut difficilement les relier d'un compartiment à l'autre.

Il est possible qu'un problème analytique soit responsable de ces résultats en apparence peu cohérents. En premier lieu, notons que la période d'entreposage des échantillons peut avoir eu un effet sur le $\delta^{34}S$ des sulfates. Caron (1985) avait en effet noté une baisse du $\delta^{34}S$ des sulfates de 0,6 à 0,7‰ pour un entreposage de 3 à 8 mois, baisse qu'il n'était toutefois pas en mesure d'expliquer. De plus, pendant la préparation des échantillons, l'étape de lavage du résidu de sulfure de barium et de carbone à l'eau déionisée entraîne la volatilisation d'une petite quantité de soufre sous forme de H_2S. Il se peut que la perte de soufre à cette étape ait été assez importante dans certains cas pour affecter significativement la mesure du $\delta^{34}S$ des sulfates. L'utilisation de duplicata aurait pu permettre de mettre en évidence ce genre de problèmes.

Mis à part la valeur du premier mois, le $\delta^{34}S$ des sulfates dans les précipitations à découvert se situe à peu près dans le même intervalle que celui trouvé par Caron (1985) au lac Laflamme en 1983. Pour la même période, Caron (1985) obtient en effet un $\delta^{34}S$ des sulfates de $3,8 \pm 0,4‰$, alors que les résultats de la présente étude sont de $4,3 \pm 1,3‰$ si on inclut la mesure du premier mois et de $3,7 \pm 0,5‰$ si on exclut cette dernière. De

la même manière, le $\delta^{34}S$ des sulfates au centre du lac est comparable pour les deux études. Le $\delta^{34}S$ moyen des sulfates pour l'eau du lac est de 4,7 ± 0,8‰ pour la période de juillet à octobre selon Caron (1985) et de 4,6 ± 0,6‰ selon le présent travail. Il n'en demeure pas moins que les valeurs de $\delta^{34}S$ obtenues pour l'ensemble des sites d'échantillonnage subissent des hauts et des bas qui sont difficiles à relier à des processus affectant les sulfates en milieu naturel. Aucune conclusion valable n'a donc pu en être tirée, c'est pourquoi l'essentiel de la discussion suivante s'appuie sur la composition isotopique de l'oxygène des sulfates.

4.3 RÉACTIONS POSSIBLES DES SULFATES AVEC LA VÉGÉTATION

La valeur de $\delta^{18}O$ des sulfates de la précipitation à découvert est toujours légèrement supérieure à celle obtenue pour la précipitation en terrain couvert. Toutefois, la différence entre les moyennes n'est pas significative et l'absence de réplicats nous empêche de faire des comparaisons de $\delta^{18}O$ des sulfates mois par mois. On peut difficilement tirer des conclusions dans ce cas. Si cet appauvrissement en ^{18}O des sulfates de la précipitation après son passage à travers le couvert forestier est réel, plusieurs hypothèses peuvent l'expliquer. De manière générale, la diffusion à travers les parois cellulaires s'accompagne de fractionnements isotopiques qui s'apparentent aux effets cinétiques (Hillaire-Marcel, 1984). Donc, la diffusion devrait être plus rapide pour les molécules légères que pour les lourdes. Selon ce principe, l'assimilation des sulfates par les racines des végétaux devrait favoriser la prise en charge des isotopes légers. Si ces mêmes sulfates sont exsudés ultérieurement par les plantes, ils constituent une source d'isotopes légers pour la précipitation sous couvert forestier.

La deuxième hypothèse envisageable est la mise en solution de sulfates dans les dépôts secs captés par le couvert forestier. Il faut toutefois se demander si ces sulfates ont une composition isotopique différente de celle des dépôts humides. Les dépôts secs ne sont pas mesurés à la forêt Montmorency et il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude sur la composition isotopique des sulfates des aérosols au Québec. Holt et al (1981) ont cependant déjà étudié la composition isotopique en ^{18}O des sulfates des aérosols, concurremment à celle des précipitations, pour la région de Argonne (Illinois). Leurs résultats suggèrent que les deux types de sulfates atmosphériques sont formés par le même mécanisme pendant la fin de l'automne, l'hiver et le début du printemps, ce qui conduit à des valeurs de $\delta^{18}O$ des sulfates similaires. Toutefois, ces auteurs montrent que les valeurs de $\delta^{18}O$ des sulfates sont plus basses pour les aérosols que pour les précipitations à la fin du printemps, pendant l'été et au début de l'automne. La différence constatée est d'environ 2 à $4^{0}/_{00}$ et s'explique, selon les auteurs, par un mécanisme de formation différent. Si ces résultats sont transposables au Québec, il est possible que l'appauvrissement en isotopes lourds constaté dans la précipitation sous couvert forestier soit imputable au lessivage par la pluie des aérosols déposés sur la végétation, notre échantillonnage ayant eu lieu pendant l'été et le début de l'automne.

Comme beaucoup de forêts au Québec, la forêt du lac Laflamme a subi les assauts de la tordeuse des bourgeons de l'épinette. Beaucoup d'arbres, bien qu'encore en position verticale, sont morts et partiellement recouverts de mousses et de lichens. Il existe donc un réservoir important de soufre à minéraliser autre que le réservoir que constitue le sol. Le lessivage des

sulfates issus de la minéralisation in situ de la biomasse hors sol peut contribuer à diminuer le $\delta^{18}O$ des sulfates de la précipitation sous couvert.

Si ces mécanismes contribuaient à abaisser le $\delta^{18}O$ des sulfates, ils auraient toutefois pour effet d'augmenter la concentration des sulfates en solution. En réalité, cet effet se manifeste uniquement pendant la dernière période d'échantillonnage. Pendant les trois autres mois, la concentration des sulfates sous couvert forestier se maintient ou diminue par rapport à celle de la précipitation à découvert. Il doit donc exister un autre phéno mène qui contribue à diminuer les concentrations de sulfates dans la pluie.

Un phénomène plausible est une assimilation aérienne des sulfates par la végétation. Avec les végétaux supérieurs, les mousses et les lichens, qui assimilent facilement les éléments nutritifs dans les précipitations et l'air (National Environmental Protection Board, 1985), peuvent concourir à diminuer la concentration des sulfates en solution dans la pluie. Cependant, comme l'assimilation favorise généralement la prise en charge des isotopes légers, le $\delta^{18}O$ des sulfates de la précipitation devrait augmenter alors qu'en réalité, il diminue.

On voit qu'un seul mécanisme ne peut expliquer à la fois une diminution du $\delta^{18}O$ des sulfates et une diminution de la concentration des sulfates dans la précipitation après son passage à travers le couvert forestier. Il doit donc y avoir une combinaison des différents phénomènes pour produire les résultats constatés. De plus, il est possible qu'un phénomène ou l'autre

domine selon les conditions (température, précipitations, état de la végétation etc.).

4.4 RÉACTIONS POSSIBLES DES SULFATES DANS LES SOLS

Les valeurs de $\delta^{18}O$ des sulfates sont beaucoup plus élevées dans la précipitation que dans l'eau de percolation de l'horizon Bhf_2. Le $\delta^{18}O$ des sulfates demeure ensuite relativement stationnaire pour le reste du parcours de l'eau dans le bassin versant. Ces résultats, qui concordent avec ceux de Caron et al. (1986), indiquent que la transformation des sulfates se produit essentiellement au niveau des premières couches de sol. Tel que déjà mentionné par Caron (1985), la variation de $\delta^{18}O$ des sulfates peut difficilement s'expliquer par un processus de rétention physique, l'adsorption par exemple, parce que ce type de processus entraîne généralement peu de fractionnement isotopique. De plus, les podzols, qui constituent le type de sol dominant dans le bassin versant du lac Laflamme,sont reconnus pour adsorber peu de sulfates en général (Rochelle et al., 1987). De même, un simple échange isotopique entre les ions oxygène de l'eau et des sulfates est à exclure puisque le taux d'échange est très lent. En effet, aux conditions existant à la surface de la terre, l'équilibre isotopique n'est établi qu'après 1000 à 100 000 ans (Lloyd, 1968).

Caron et al. (1986), de même que Holt et Kumar (1986) ont proposé une réduction anaérobique des sulfates suivie d'une réoxydation en milieu favorable pour expliquer le changement de $\delta^{18}O$ des sulfates entre la précipitation et les eaux de surface. Les données obtenues pour le bassin versant du lac

Laflamme indiquent que la transformation des sulfates se produit au niveau du sol. On en connaît peu sur l'état de saturation en eau du sol au lac Laflamme. Au printemps, la nappe phréatique peut atteindre la surface du sol et il est possible qu'une réduction anaérobique des sulfates se produise. Cependant, pendant l'été, la nappe redescend et les sols semblent en général bien drainés. Si tel est le cas, l'hypothèse de réduction anaérobique est difficilement concevable pour la période estivale, à moins qu'il n'existe dans le sol des micro-environnements favorables.

L'incorporation de sulfates dans les constituants organiques du sol par l'intermédiaire de bactéries, de champignons et de la végétation, sous forme de soufre lié au carbone ou sous forme d'esters de sulfates, constitue une hypothèse alternative valable à la réduction anaérobique. Ce phénomène a été constaté par plusieurs auteurs (Swank et al., 1984; Watwood et al., 1986; Schindler et al., 1986; David et Mitchell, 1987) pour une grande variété de sols. Le retour en solution du sulfate pourrait alors s'effectuer par le biais de la minéralisation de la matière organique.

Afin d'évaluer la proportion de sulfates secondaires formés (c'est-à-dire de sulfates ayant subi une transformation) dans l'ensemble des lacs qu'il a étudiés, Caron (1985) a tenu compte des éléments suivants:

La réduction anaérobique des sulfates par les microorganismes conduit habituellement à la production de H_2S donc, de soufre sous sa forme la plus réduite (S=). L'anhydride sulfureux, soumis à des conditions oxydantes, est rapidement réoxydé jusqu'à l'obtention de l'ion sulfate. Les sources

d'oxygène dans ce cas sont l'oxygène moléculaire dissous et l'oxygène de l'eau. Lors des réactions de réoxydation, il se produit un échange isotopique des atomes d'oxygène du sulfite avec ceux de l'eau avant la réoxydation en sulfate. Cet échange isotopique rend impossible l'usage des coefficients stoechiométriques de la réaction d'oxydation du H_2S pour déterminer la composition isotopique des sulfates secondaires.

A partir d'expériences, Lloyd (1967) a déterminé un coefficient empirique X que Van Everdingen et al. (1982) ont utilisé dans une équation permettant de prédire la composition isotopique de l'oxygène des sulfates secondaires. Cette équation, reprise par Caron et al. (1986), est la suivante:

$$\delta^{18}O_{SO_4} = X\,(\delta^{18}O_e + \epsilon''_e) + (1 - X)\,(\delta^{18}O_a + \epsilon_a) \qquad (4.1)$$

où $\delta^{18}O_{SO_4}$ = composition isotopique de l'oxygène des sulfates secondaires réoxydés;

X = fraction des atomes d'oxygène des sulfates fournis par la molécule d'eau;

$\delta^{18}O_e$ = composition isotopique de l'eau ambiante;

$\delta^{18}O_a$ = composition isotopique de l'air ambiant;

ϵ''_e = facteur de séparation isotopique pour l'incorporation d'un atome d'oxygène provenant de l'eau;

ϵ_a = facteur de séparation isotopique pour l'incorporation d'un atome d'oxygène provenant de l'air.

Ayant ainsi obtenu la composition isotopique de l'oxygène des sulfates secondaires, un calcul simple permet d'obtenir la proportion des sulfates secondaires qu'on retrouve dans les lacs.

L'équation 4.1 utilisée par Caron (1985) peut aussi être valable dans des cas autres que celui où les sulfates subissent une réduction anaérobique. En effet, celle-ci doit s'appliquer à toute réaction en phase aqueuse entrainant le passage du soufre sous forme de sulfite avant la réoxydation finale en sulfate. Afin de pouvoir l'appliquer dans le présent travail, on doit d'abord s'assurer que l'hypothèse de l'immobilisation des sulfates (sous forme de soufre lié au carbone ou d'esters de sulfates), suivie d'une minéralisation, répond à cette condition.

L'incorporation de soufre sous forme de lien C-S correspond, en fait, à la réduction assimilatrice, c'est-à-dire à l'assimilation de sulfates dans le but d'employer le soufre pour la synthèse de certaines molécules essentielles telles que les acides aminés. Gottschalk (1978), passe en revue les étapes de la formation de la cystéine ($HSCH_2CH(NH_2)COOH$), un composé cellulaire qui compte à la fois parmi les acides aminés les plus communs et les plus importants. La figure 4.1 présente la séquence des réactions qui entraînent la production de cystéine. Au départ, le sulfate est introduit dans la cellule par transport actif. Puis, une série de réactions enzymatiques entraînent sa réduction sous forme de H_2S. Le H_2S est ensuite rapidement incorporé dans un composé intermédiaire appelé O-acétylserine qui, sous l'action d'un enzyme, est finalement transformé en cystéine. Lorsqu'il est incorporé à la cystéine, le soufre est donc à son état le plus réduit (S=).

C'est, semble-t-il, le cas dans la majorité des composés cellulaires (Gottschalk, 1978).

En ce qui concerne la minéralisation, le sulfate semble être le produit habituel de la décomposition de la cystéine par des populations mixtes de microorganismes du sol (Freney, 1967). Toutefois, à cause du milieu complexe que représente le sol, la séquence des réactions de dégradation n'est pas définitivement établie. Freney (1967) propose des voies de décomposition de la cystéine parmi lesquelles figurent celles décrites à la figure 4.2. Selon cette séquence, la dégradation de la cystéine peut impliquer la formation d'un autre acide aminé, la cystine, puis celles de divers autres acides. Une des voies susceptibles de mener à l'obtention du sulfate passe par la formation de sulfite qui, tel que mentionné précédemment, échange isotopiquement avec l'eau ambiante. Bien sûr, il n'en va pas nécessairement de même pour les autres composés organiques de soufre réduit. Cependant, les connaissances dans ce domaine étant réduites et la cystéine étant un composé organique commun, on peut supposer, pour les fins de ce travail, que le sulfite est un intermédiaire possible du catabolisme des composés organiques contenant des liaisons C-S. Donc, dans le cas des liaisons C-S, l'équation 4.1 pourrait s'appliquer pour l'évaluation du $\delta^{18}O$ des sulfates secondaires.

L'incorporation des sulfates en esters de sulfates ne requiert pas le bris des liens de la molécule de SO_4. Cependant, selon Cloves et al. (1977), la dégradation des esters de sulfates peut impliquer soit la liaison C-O, soit la liaison O-S du groupement $C-O-S-O_3$, selon l'enzyme qui opère la

$$\text{sulfate (extérieur)} \xrightarrow{\text{transport actif}} \text{sulfate (intérieur)}$$

$$\text{ATP} + \text{sulfate} \xrightarrow{\text{ATP sulfurylase}} \underset{\text{(APS)}}{\text{adénosine-5'-phosphosulfate}} + PP_i$$

$$\text{ATP} + \text{APS} \xrightarrow{\text{APS phosphokinase}} \underset{\text{(PAPS)}}{\text{adenosine-3'-phosphate-5'-phosphosulfate}} + \text{ADP}$$

$$2\ \text{RSH} + \text{PAPS} \xrightarrow{\text{PAPS réductase}} \text{sulfite} + \text{AMP-3'-phosphate} + \text{RSSR}$$

$$\text{sulfite} + 3\ NADPH_2 \xrightarrow{\text{sulfite réductase}} H_2S + 3\ \text{NADP}$$

$$\text{O-acétyl-L-serine} + H_2S \xrightarrow[\text{sulfhydrylase}]{\text{O-acétylserine}} \text{L-cystéine} + \text{acétate} + H_2O$$

Figure 4.1 Réduction assimilatrice du sulfate et formation de la cystéine. (PPi = pyrophosphate inorganique, RSH = thiorédoxine). Tiré de Gottschalk (1978).

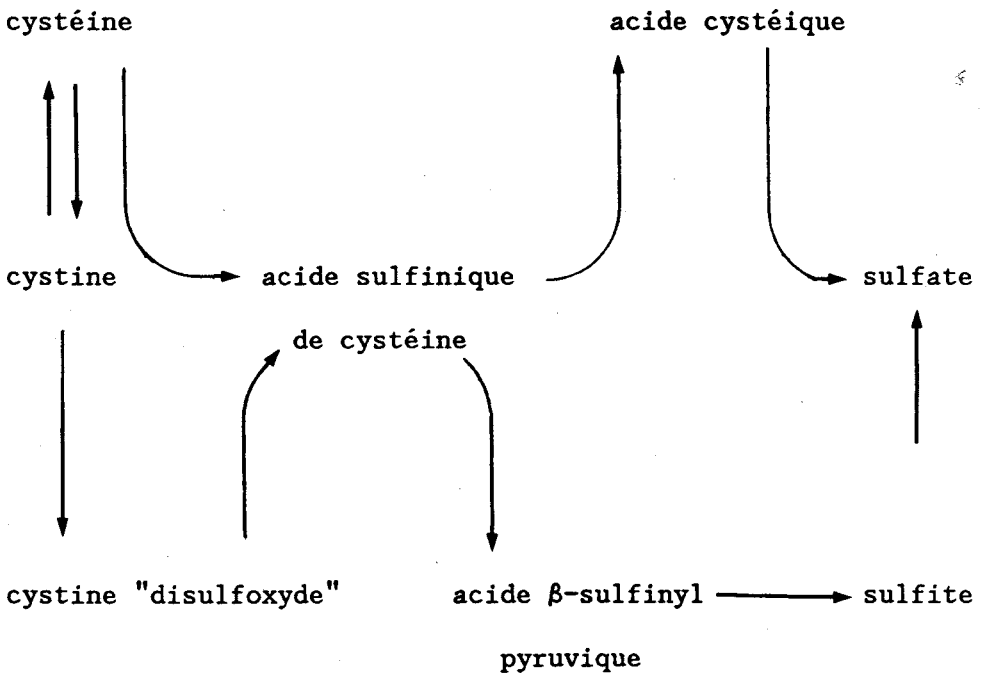

Figure 4.2 Séquence possible des réactions de dégradation de la cystéine (d'après Freney, 1967).

dégradation. D'autres études soutiennent cependant que le bris du lien C-O est le plus fréquent. Toutes ces études portent sur des enzymes particuliers qui agissent sur des substrats bien définis. Il est donc difficile d'en tirer des conclusions qui s'appliquent aux sols où une multitude d'enzymes agissent sur un substrat très complexe. Nous allons supposer, pour les fins de ce travail, que le bris du lien O-S est la principale voie de dégradation des esters de sulfates. En faisant cette supposition, l'équation 4.1 pourrait être applicable puisque le bris de la liaison O-S amène la formation d'un ion sulfite qui échange isotopiquement avec l'eau ambiante.

Les valeurs suivantes sont utilisées pour le calcul du $\delta^{18}O$ des sulfates secondaires à partir de l'équation 4.1:

X : 0,68 (Lloyd, 1967);

δ_e : valeur moyenne au tableau 3.3;

ϵ_e : $0^0/_{00}$ (Lloyd, 1967);

δ_a : $24,3^0/_{00}$ (Kroopnick et Craig, 1972);

ϵ_a : $-8,7^0/_{00}$ (Lloyd, 1967).

La composition isotopique des sulfates secondaires calculée pour les différents réservoirs apparaît au tableau 4.1. Les valeurs obtenues varient de $-2,2$ à $-3,0^0/_{00}$, la moyenne étant de $-2,5^0/_{00}$. Ces résultats reposent, bien entendu, sur la supposition que la dégradation des principaux composés

organiques de soufre dans le sol passe par la formation d'ions sulfites. La valeur moyenne trouvée par Caron et al. (1986) pour six lacs du Québec est de $-3,2^{0}/_{00}$, ce qui est légèrement plus négatif que ce que l'on retrouve pour le lac Laflamme.

A partir de la composition isotopique des sulfates secondaires, on peut calculer leur proportion dans les différents réservoirs en utilisant l'équation 4.2 (Mizutani et Rafter, 1969):

$$100\delta_m = A\delta_s + (100 - A)\delta_p \qquad (4.2)$$

où: δ_m : composition isotopique des sulfates dans le milieu de réoxydation (valeur moyenne au tableau 3.2);

δ_s : composition isotopique des sulfates secondaires (tableau 4.1);

δ_p : composition isotopique des sulfates des précipitations ($10.5^{0}/_{00}$);

A : proportion des sulfates secondaires.

Le tableau 4.1 contient les proportions calculées pour les différents réservoirs. Selon ces calculs, après l'horizon LFH, environ un tiers des sulfates ont réagi. Pour les autres réservoirs de sulfates dans le bassin versant, la proportion des sulfates secondaires varie de une demie à deux tiers. C'est au centre du lac (69%) et dans les eaux souterraines (65%) que

cette proportion est la plus élevée. Cette proportion de sulfates secondaires est plus forte que la proportion de 50% estimée par Caron (1985) pour l'ensemble de ses lacs.

Ces calculs reposent sur plusieurs hypothèses difficilement vérifiables, telles que la position du bris de la liaison du groupement $C-O-SO_3$ ou la séquence de dégradation de la cystéine. Il semble cependant évident qu'une proportion importante des sulfates subit une transformation lors de son passage à travers les premières couches de sol dans le bassin versant du lac Laflamme. En effet, selon nos calculs, dès que l'eau traverse l'horizon B, la proportion des sulfates transformés atteint 60%. Cependant, comme le bilan annuel des sulfates au lac Laflamme ne montre pas de rétention ou d'exportation consistante, les processus d'immobilisation et d'adsorption sont probablememt en état stationnaire avec la minéralisation et la désorption.

Tableau 4.1. Composition isotopique et proportion des sulfates secondaires pour les différents réservoirs.

	Composition isotopique des sulfates secondaires ($^0/_{00}$)	Proportion des sulfates secondaires (%)
Sol LFH	-2,2	32
Sol Bhf_2	-2,3	61
Eau souterraine	-2,8	65
Tributaire	-3,0	55
Centre du lac	-2,4	69
Exutoire	-2,3	56

CHAPITRE 5

CONCLUSION

5. CONCLUSION

L'étude de Caron et al. (1986) a permis de mettre en évidence qu'une quantité importante des sulfates apportés par les précipitations subit une transformation durant son transit à travers le bassin versant du lac Laflamme. Ce travail a confirmé l'existence d'une telle transformation. De plus, la mesure de la composition isotopique du soufre et de l'oxygène des sulfates dissous dans différents réservoirs de sulfates du bassin versant du lac Laflamme s'est révélée un moyen valable afin de déterminer à quel endroit se produisent les réactions impliquant les sulfates.

Le $\delta^{34}S$ moyen des sulfates varie de 3,1 à 6,2$^0/_{00}$ pour les différents réservoirs échantillonnés pour la période allant de juillet à octobre 1986. Cependant, les variations observées en fonction du temps ou des réservoirs ne sont pas consistantes et aucun patron régulier n'a pu être mis en évidence.

L'étude du $\delta^{18}O$ des sulfates a, pour sa part, donné des résultats plus cohérents. La valeur moyenne du $\delta^{18}O$ des sulfates dans la précipitation à découvert est de 10,5$^0/_{00}$. Cette valeur diminue à 8,7$^0/_{00}$ dans la précipitation en terrain couvert. Cette légère diminution est possiblement due à une combinaison de facteurs tels que le lessivage des dépôts secs captés par le couvert forestier, l'exsudation et l'assimilation de sulfates par le feuillage. Après son passage dans les premières couches de sol, le $\delta^{18}O$ moyen des sulfates en solution n'est plus que de 2,7$^0/_{00}$. Le $\delta^{18}O$ des sulfates sur le reste du parcours dans le bassin versant (eau souterraine,

tributaire, centre du lac et exutoire) n'est pas significativement différent de celui de l'eau de percolation du sol. On peut en conclure que la transformation des sulfates se produit essentiellement dans les premiers trente centimètres de sol.

Le bassin versant du lac Laflamme est constitué en majeure partie de sols bien drainés, du moins pendant la période estivale. Une réduction anaérobique des sulfates suivie d'une réoxydation en milieu favorable est peu probable dans ces conditions. L'incorporation de sulfates dans les constituants organiques du sol par le biais de bactéries, de champignons et de la végétation, suivie d'une minéralisation, constitue une voie possible de transformation des sulfates dans les sols. Toutefois, si les résultats obtenus nous permettent d'identifier où se produit la réaction impliquant les sulfates, ils ne nous permettent pas de déterminer avec certitude le mécanisme qui opère. Une étude sur les taux d'immobilisation et de minéralisation dans les sols au lac Laflamme constituerait une avenue de recherche à explorer pour une meilleure compréhension des mécanismes de transformation des sulfates.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AZZARIA, L.M, GELINAS, P.J., ROBITAILLE, R. et WILHELMY, J.F. (1982). Etude géologique et hydrogéologique du lac Laflamme, Parc des Laurentides, Québec. Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, 95 p.

CARON, F. (1985). Evaluation, à l'aide des mesures des rapports des isotopes stables du soufre et de l'oxygène, de la proportion des sulfates mesurés dans les lacs attribuable aux dépôts atmosphériques. Thèse de maitrise, Institut national de la recherche scientifique (Eau), Ste-Foy, Québec, 104 p.

CARON, F. (1986). Procedure for the isotopic analysis of natural waters and sulfate. Université McMaster, Département de géologie, Hamilton, Ontario.

CARON, F., TESSIER, A., KRAMER, J.R., SCHWARCZ, H.P. et REES, C.E. (1986). Sulfur and oxygen isotopes of sulfate in precipitation and lakewater, Quebec, Canada. Applied Geochemistry, 1: 601-606.

CLOVES, J.M., DODGSON, K.S., GAMES, D.E., SHAW, D.J. et WHITE, G.F. (1977). The mechanism of action of primary alkylsulphohydrolase and arylsulphohydrolase from a detergent-degrading micro-organism. Biochem. J., 167: 843-846.

CRONAN, C.S. (1980). Solution chemistry of a New Hampshire subalpine ecosystem: a biogeochemical analysis. Oikos, 34: 272-281.

DAVID, M.B. et MITCHELL, M.J. (1985). Sulfur constituents and cycling in waters, seston, and sediments of an oligotrophic lake. Limnol. Oceanogr., 30(6): 1196-1207.

DAVID, M.B. et MITCHELL, M.J. (1987). Transformations of organic and inorganic sulfur: importance to sulfate flux in an Adirondack forest soil. JAPCA, 37(1): 39-44.

ENVIRONNEMENT CANADA (1986). Bulletin des précipitations acides. Service de l'environnement atmosphérique (janvier à décembre 1986).

FITZGERALD, J.W. (1978). Naturally occurring organosulfur compounds in soil. Dans: Sulfur in the environment, Part II: Ecological impacts. Wiley, New York, p. 391-443.

FOSTER, N.W. (1985). Acid precipitation and soil solution chemistry within a maple-birch forest in Canada. For. Ecol. Manage., 12: 215-231.

FRENEY, J.R. (1967). Sulfur-containing organics. Dans: Soil biogeochemistry. Ed. A.D McLaren et G.H. Peterson. Marcel Dekker Inc, New York, p. 229-259.

FULLER, R.D., DAVID, M.B. et DRISCOLL, C.T. (1985a). Sulfate adsorption relationships in forested spodosols of the northeastern USA. Soil Sci. Soc. Am. J., 49: 1034-1040.

FULLER, R.D., MITCHELL, M.J., KROUSE, H.R., WYSKOWSKI, B.J. et DRISCOLL, C.T. (1985b). Stable sulfur isotope ratios as a tool for interpreting ecosystem sulfur dynamics. Water Air Soil Pollut., 28: 163-171.

GOTTSCHALK, G. (1978). Bacterial metabolism. Springer-Verlag, New York, 281 p.

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

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

HOLT, B.D. et KUMAR, R. (1986). Oxygen-18 study of the atmospheric-aquatic linkage in Adirondack watersheds. Water Air Soil Pollut., 31: 175-186.

JOHNSON, D.W. et COLE, D.W. (1977). Sulfate mobility in an outwash soil in Western Washington. Water Air Soil Pollut., 7: 489-495.

JOHNSON, D.W., HORNBECK, J.W., KELLY, J.M., SWANK, W.T. et TODD, D.E. (1984). Regional patterns of soil sulfate accumulation: relevance to ecosystem sulfur budgets. Dans: Atmospheric sulfur deposition-Environmental impact and health effects. Ed. C.R. Richmond et S.E. Lindberg. Ann Arbour Sc., Ann Arbour, Michigan, p. 507-520.

JORDAN, C.F. (1968). A simple tension-free lysimeter. Soil Science, 106(2): 81-86.

KROOPNICK, P. et CRAIG, H. (1972). Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. Science, 175: 54-55.

LIKENS, G.E., BORMANN, F.H., PIERCE, R.S., EATON, J.S. et JOHNSON, N.M. (1977). Biogeochemistry of a forested ecosystem. Springer-Verlag, 146 p.

LLOYD, R.M. (1967). Oxygen-18 composition of oceanic sulfate. Science, 156: 1228-1231.

LLOYD, R.M. (1968). Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. J. Geophys. Res., 73(18): 6099-6110.

MEIWES, K.J. et KHANNA, P.K. (1981). Distribution and cycling of sulphur in the vegetation of two forest ecosystems in an acid rain environment. Plant and Soil, 60: 369-375.

MIZUTANI, Y. et RAFTER, T.A. (1969). Isotopic composition of sulfate in rain water, Gracefield, New Zealand. N.Z. J. Sci., 12(1): 69-80.

NATIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION BOARD (1985). Monitoring 1985, the national swedish environmental program. Ingvar Bingman, National Environmental Protection Board Publisher, Stockholm, 193 p.

NRIAGU, J.O. ET COCKER, R.D. (1978). Isotopic composition of sulfur in precipitation within the Great Lakes basin. Tellus, 30: 365-375.

NRIAGU, J.O. et HEM, J.D. (1978). Chemistry of pollutant sulfur in natural waters. Dans: Sulfur in the environment, Part II: Ecological impacts. Wiley, New York, p. 211-270.

NYBORG, M. (1978). Sulfur pollution and soil. Dans: Sulfur in the environment, Part II: Ecological impacts. Wiley, New York, p. 359-390.

PAPINEAU, M. (1983). Le bassin versant du lac Laflamme: caractérisation physico-chimique du lac et établissement du bilan ionique en relation avec le transport à grande distance des polluants atmosphériques. Environnement Canada, direction générale des eaux intérieures, région du Québec, 95 p.

PILOT, J. (1974). Les isotopes en géologie, méthodes et applications. Doin, Paris, 176 p.

ROBITAILLE, G. (1983). Lake Laflamme watershed, Montmorency experimental forest, Laurentide reserve. Service canadien des forêts, région du Québec, 22 p.

ROCHELLE, B.P., CHURCH, M.R. et DAVID, M.B. (1987). Sulfur retention at intensively studied sites in the U.S. and Canada. Water Soil Air Pollut., 33: 73-83.

SCHINDLER, S.C., MITCHELL, M.J., SCOTT, T.J., FULLER, R.D. et DRISCOLL, C.T. (1986). Incorporation of ^{35}S-sulfate into inorganic and organic constituents of two forest soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 50: 457-462.

SWANK, W.T., FITZGERALD, J.W. et ASH, J.T. (1984). Microbial transformation of sulfate in forest soils. Science, 223: 182-184.

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

THOMPSON, J.F., SMITH, I.K. et MADISON, J.T. (1986). Sulfur metabolism in plants. Dans: Sulfur in agriculture. Ed. M.A. Tabatabai. Wisconsin, Agronomy Monograph no 27: 59-107.

TRUDINGER, P.A. (1986). Chemistry of the sulfur cycle. Dans: Sulfur in agriculture. Ed. M.A. Tabatabai. Wisconsin, Agronomy Monograph no 27: 1-19.

VAN EVERDINGEN, R.O., et KROUSE, H.R. (1985). Isotope composition of sulphate generated by bacterial and abiological oxidation. Nature, 315: 395-396.

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

WATWOOD, M.E., FITZGERALD, J.W. et GOSZ, J.R. (1986). Sulfur processing in forest soil and litter along an elevational and vegetative gradient. Can. J. For. Res., 16: 689-695.

WETZEL, R.G. (1975). Limnology. Saunders College Publishing, New York, p. 265-278.