

ÉVALUATION DE LA SENSIBILITÉ À L'ACIDIFICATION  
DES LACS DU SUD DU QUÉBEC ET INCIDENCES SUR LE  
RÉSEAU D'ACQUISITION DE DONNÉES

Rapport scientifique no 157  
pour  
Environnement Canada  
Direction générale des eaux intérieures

par

Bernard Bobée\*, Marius Lachance\*, John Haemmerli\*\*,  
André Tessier\*, Jean-Yves Charette\*\* et James Kramer\*\*\*

Université du Québec  
INRS-Eau  
C.P. 7 500  
Sainte-Foy (Québec)  
G1V 4C7

ÉVALUATION DE LA SENSIBILITÉ À L'ACIDIFICATION  
DES LACS DU SUD DU QUÉBEC ET INCIDENCES SUR LE  
RÉSEAU D'ACQUISITION DE DONNÉES

\* INRS-Eau  
\*\* Environnement Canada, DGEI  
\*\*\* Université McMaster

Juillet 1983



## LISTE DES PARTICIPANTS

### Auteurs

#### INRS-Eau

Bernard Bobée (coordonnateur)  
Aspects statistiques et de rationalisation

Marius Lachance  
Aspects hydrochimiques, statistiques et informatiques

André Tessier  
Aspects chimiques

#### Environnement Canada DGEI

John Haemmerli  
Aspects de rationalisation

Jean-Yves Charette  
Aspects hydrochimiques

#### Université McMaster

James Kramer  
Aspects chimiques

### Collaborateurs

Jean Lacroix  
Cartographie

André Parent  
Graphisme

Anne Provencher  
Secrétariat

Hélène Boucher  
Révision du texte

Lucie Brunelle  
Révision du texte

## RÉSUMÉ

Au cours de l'hiver 1982, la Direction générale des eaux intérieures procédait à l'inventaire de 158 lacs du Québec, situés dans la partie sud-est du bouclier canadien. Les données physico-chimiques et physiographiques sont interprétées en vue de décrire le niveau de sensibilité à l'acidification de ces lacs; l'information obtenue de cette analyse est utilisée pour élaborer une méthodologie visant à l'implantation d'un réseau de surveillance de l'acidification des eaux de surface du Québec.

L'examen des valeurs obtenues pour la conductivité, l'alcalinité et les cations majeurs suggère que la majorité des lacs de la région d'étude sont sensibles à l'acidification par les précipitations. Les lacs les plus acides ( $\text{pH} < 5,5$ ) se retrouvent à l'intérieur de la zone la plus sensible. Le gradient obtenu pour les sulfates est interprété comme résultant de l'influence du transport atmosphérique à longue distance. Le comportement spatial de l'ensemble des variables chimiques et physiographiques est étudié à l'aide de méthodes multivariées. Ces méthodes multivariées permettent de classer les lacs en cinq groupes à partir desquels on identifie cinq zones géographiques de sensibilité différente à l'acidification.

Les principaux modèles chimiques d'acidification, leurs concepts et leurs hypothèses sont ensuite décrits. L'application de chacun de ces modèles, sur une base régionale ou globale, ne permet pas d'affirmer seul qu'une acidification des précipitations conduit à une acidification des eaux de surface ou que des lacs ont été acidifiés au cours des dernières années.

Les principes conceptuels sur lesquels est basée l'élaboration du réseau sont ensuite présentés. On distingue les objectifs reliés à la variabilité spatiale de ceux reliés à la variabilité temporelle; une synthèse est ensuite effectuée en recherchant un compromis qui intègre les contraintes reliées à ces deux types d'objectifs. Dépendamment du poids relatif accordé aux aspects temporels ou spatiaux, différents scénarios de plan d'échantillonnage sont proposés.

Mots clés : acidification / sensibilité / lacs / inventaire / physico-chimie / précipitations acides / analyse statistique / modèles / rationalisation / réseau / surveillance / Québec.

#### Référence à citer

BOBÉE, B., LACHANCE, M., HAEMMERLI, J., TESSIER, A., CHARETTE, J.Y. et J. KRAMER (1983).

Évaluation de la sensibilité à l'acidification des lacs du sud du Québec et incidences sur le réseau d'acquisition de données. INRS-Eau, rapport scientifique no 157, 198 p., 4 annexes, 1 appendice.

## SUMMARY

Over the winter of 1982, Inland Waters Directorate conducted an inventory of 158 Québec lakes located in the southeastern part of the Canadian shield. In the present study, physicochemical and physiographic data on these lakes are interpreted with a view to describing their level of susceptibility to acidification. The information obtained from this analysis is used to develop a methodology for the establishment of a network for monitoring the acidification of surface waters in Québec.

Examination of the values obtained for conductivity, alkalinity, and cations suggests that the majority of lakes in the area are susceptible to acidification through precipitation. The most acid lakes ( $\text{pH} < 5.5$ ) are located within the most susceptible zone. The gradient obtained for sulfates is interpreted to be the result of the influence of long-range transport of airborne pollutants. The spatial behaviour of the chemical and physiographic variables as a whole is studied using multivariate methods. These methods make it possible to classify the lakes into five groups, from which five geographic zones of different susceptibility to acidification are identified.

The principal chemical acidification models and their concepts and hypotheses are then described. Application of each of these models, on an area or an overall system, does not in itself permit affirmation of surface waters or that the acidification of lakes has been done over the recent years.

The conceptual principles upon which the establishment of the network is based are then presented. A distinction is made between objectives related to spacial variability and those related to temporal variability. A synthesis is then achieved by searching for a compromise solution that takes into account the constraints related to the two types of objectives. Different sampling plan scenarios are proposed depending on the relative weighting applied to temporal and spacial aspects.

Key words : acidification / susceptibility / lakes / inventory / physicochemical characteristics / acid precipitation / statistical analysis / models / rationalization / network / monitoring / Québec.

#### Reference

BOBÉE, B., LACHANCE, M., HAEMMERLI, J., TESSIER, A., CHARETTE, J.Y. and J. KRAMER (1983).

Évaluation de la sensibilité à l'acidification des lacs du sud du Québec et incidences sur le réseau d'acquisition de données. INRS-Eau, rapport scientifique n° 157, 198 p., 4 annexes, 1 appendix.

## TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES PARTICIPANTS .....	i
RÉSUMÉ .....	ii
SUMMARY .....	iv
TABLE DES MATIÈRES .....	vi
LISTE DES TABLEAUX .....	x
LISTE DES FIGURES .....	xii
1. INTRODUCTION .....	1
1.1 PROBLÉMATIQUE .....	1
1.2 CADRE DE L'ÉTUDE .....	2
1.3 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE .....	3
1.4 PLAN DE LA PRÉSENTE ÉTUDE .....	4
2. MÉTHODOLOGIE .....	9
2.1 RÉGION D'ÉTUDE .....	9
2.2 PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE .....	11
2.2.1 Sélection des lacs .....	11
2.2.2 Méthodologie d'échantillonnage .....	13
2.3 VARIABLES ANALYSÉES AU LABORATOIRE .....	14
2.3.1 Mesures d'alcalinité .....	16
a) Titrage à deux valeurs de pH .....	16
b) Titrage Gran .....	19
2.3.2 Autres variables .....	21
2.4 VALIDATION ET MISE EN FORME DES DONNÉES .....	22
2.4.1 Élimination des lacs de couleur élevée .....	22
2.4.2 Validation des données .....	24
2.4.3 Comparaison de variables .....	29
2.4.4 Contribution des aérosols marins .....	31
2.4.5 Pression partielle de CO <sub>2</sub> .....	35
2.5 CONCLUSION .....	39
3. ANALYSE DE LA VARIATION SPATIALE DE LA QUALITÉ PHYSICO-CHIMIQUE DES LACS .....	43
3.1 DESCRIPTION DE LA VARIATION SPATIALE DES VARIABLES CHIMIQUES RELIÉES AUX PROCESSUS D'ACIDIFICATION DES EAUX LACUSTRES .....	44

## TABLE DES MATIÈRES (suite)

3.1.1	La conductivité .....	44
3.1.2	La somme des cations .....	47
3.1.3	L'alcalinité .....	51
3.1.4	Les sulfates .....	55
3.1.5	Le pH .....	59
3.2	ANALYSE GLOBALE DE LA VARIATION SPATIALE DE L'ENSEMBLE DES VARIABLES MESURÉES .....	63
3.2.1	Description de l'approche utilisée .....	64
	a) Classement des variables .....	64
	b) Méthodes multivariées .....	67
	c) Choix des variables .....	69
3.2.2	Analyse du comportement spatial de l'ensemble des variables .....	70
	a) Codage binaire .....	70
	b) Axes principaux .....	73
	c) Groupement des points variables .....	74
	d) Composition des groupes .....	77
	e) Interprétation des premiers axes principaux .....	78
	f) Variables supplémentaires .....	79
3.2.3	Détermination de zones homogènes .....	82
	a) Étude des points-variables .....	83
	b) Étude des points stations .....	86
	c) Zones délimitées par les groupes de stations .....	88
3.3	COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS .....	90
3.4	CONCLUSION .....	96
4.	MODÈLE D'ACIDIFICATION : ANALYSE CRITIQUE ET APPLICATION .....	99
4.1	CONCEPTS À LA BASE DES MODÈLES .....	99
4.2	MODÈLES EXISTANTS .....	106
4.3	CONCLUSION .....	126
5.	ÉLÉMENTS DE RATIONALISATION : PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DU RÉSEAU .....	129
5.1	PROBLÉMATIQUE .....	129

## TABLE DES MATIÈRES (suite)

5.2	PRINCIPES CONCEPTUELS D'ÉLABORATION D'UN RÉSEAU RATIONNEL ...	131
5.2.1	Généralités .....	131
5.2.2	Détermination des objectifs du réseau .....	132
5.2.3	Quantification des objectifs du réseau .....	134
	a) Sélection des variables de qualité et des méthodes analytiques .....	135
	b) Choix des paramètres statistiques associés aux variables .....	136
	c) Précision et niveau de confiance .....	137
5.2.4	Densité et localisation des stations .....	138
	a) Régionalisation et macrolocalisation .....	138
	b) Densité par strate .....	140
	c) Choix des sites (microlocalisation) .....	141
5.2.5	Fréquence et date d'échantillonnage .....	142
5.2.6	Établissement du plan d'échantillonnage et durée d'opération du réseau .....	144
5.3	APPLICATION PRATIQUE .....	146
5.3.1	Réseau TADPA de qualité des eaux de surface .....	146
	a) Objectifs .....	146
	b) Sélection des variables .....	147
	c) Paramètres statistiques associés aux variables ...	154
	d) Précision et niveau de confiance .....	155
5.3.2	Application de la méthodologie de rationalisation ....	156
	a) Généralités .....	156
	b) Données et mise en oeuvre d'une méthodologie ....	158
5.3.3	Échantillonnage de la variabilité spatiale .....	160
	a) Aspects théoriques .....	160
	b) Mise en oeuvre .....	163
5.3.4	Échantillonnage de la variabilité temporelle .....	167
	a) Aspects théoriques .....	167
	b) Mise en oeuvre .....	170

TABLE DES MATIÈRES (suite)

5.3.5	Compromis spatio-temporel, conception du réseau .....	174
	a) Aspects théoriques .....	174
	b) Application pratique .....	178
	c) Choix des sites : microlocalisation .....	186
5.4	CONCLUSION .....	188
6.	RECOMMANDATIONS .....	191
6.1	RECOMMANDATIONS D'ORDRE GÉNÉRAL .....	191
6.2	RECOMMANDATIONS D'ORDRE PARTICULIER .....	192
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	197
	ANNEXE A .....	A.1
	ANNEXE B .....	B.1
	ANNEXE C .....	C.1
	ANNEXE D .....	D.1
	APPENDICE .....	AA.1

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Tableau synoptique des méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire de Longueuil	15
Tableau 2.2 : Comparaison des écarts du bilan ionique et de conductivité par le test de Student sur les valeurs pairées	28
Tableau 2.3 : Comparaison de deux méthodes de mesure de l'alcalinité et du calcium + magnésium à l'aide du test de Student sur les valeurs pairées	32
Tableau 2.4 : Contribution marine moyenne aux concentrations des ions majeurs dans les lacs	36
Tableau 3.1 : Classification des variables physico-chimiques selon trois niveaux d'importance pour l'analyse globale de la variabilité spatiale	66
Tableau 3.2 : Valeurs des seuils utilisés pour chaque variable dans le codage binaire des données du projet Inventaire	72
Tableau 3.3 : Répartition des classes des variables actives entre les neuf groupes de la CAH et identification des classes des variables supplémentaires se trouvant à proximité de ces groupes	76
Tableau 3.4 : Qualité de la représentation des points dans l'espace factoriel selon le nombre de dimensions retenues	85
Tableau 3.5 : Points variables ayant une contribution à la formation des groupes de lacs	87
Tableau 3.6 : Composition physico-chimique des lacs de la région d'étude : moyenne et coefficient de variation (en %) par zone	91
Tableau 3.7 : Caractéristiques physiographiques des lacs de la région d'étude; moyenne et écart type par zone	94
Tableau 3.8 : Caractéristiques chimiques régionales de quatre milieux lacustres du Québec	95
Tableau 4.1 : Réactions d'oxydo-réduction importantes dans le milieu naturel	102
Tableau 4.2 : Exemples de réactions de H <sup>+</sup> avec des minéraux	104

## LISTE DES TABLEAUX (suite)

Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs de $b'$ et $[SO_4^{-2}]$ calculées à partir de l'équation de Almer (4.37) avec les valeurs moyennes pour différents groupes de stations	111
Tableau 4.4 : Comparaison des valeurs de $b$ et $[SO_4^{-2}]$ calculées à partir de l'équation de Almer (4.36) avec les valeurs moyennes pour différents groupes de stations	112
Tableau 4.5 : Valeurs médianes du pH, du bicarbonate et des sulfates pour chacune des zones de la région d'étude	121
Tableau 5.1 : Prélèvements, contenants et modes de préservation des échantillons pour le réseau TADPA	151
Tableau 5.2 : Moyennes régionales et intervalles de confiance à 90 % sur ces moyennes	165
Tableau 5.3 : Densité relative de sites par région (base $L = 100$ )	166
Tableau 5.4 : Coefficients d'autocorrélation avec un pas de temps hebdomadaire pour des variables de qualité mesurées au lac Laflamme en 1981 et 1982	171
Tableau 5.5 : Taille de l'échantillon total requis pour la détection de tendance pour une puissance du test de .90 et un niveau de confiance de 90 %	173
Tableau 5.6 : Scénarios retenus, en fonction de contraintes pour $N_0 = 100$	184
Tableau C.1 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 1	C.2
Tableau C.2 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 2	C.3
Tableau C.3 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 3	C.4
Tableau C.4 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 4	C.5
Tableau C.5 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 5	C.6
Tableau D.1 : Ensemble des scénarios pour un prélèvement par année par station spatiale ( $s = 1$ )	D.2
Tableau D.2 : Ensemble des scénarios pour deux prélèvements par année par station spatiale ( $s = 2$ )	D.3

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de couleur pour l'ensemble des lacs échantillonnés	23
Figure 2.2 : Somme des cations en fonction de la somme des anions	26
Figure 2.3 : Conductivité mesurée en fonction de la conductivité calculée	27
Figure 2.4 : Alcalinité mesurée par titrage à deux valeurs de pH en fonction de l'alcalinité Gran	30
Figure 2.5 : Dureté totale en fonction de la somme des concentrations de calcium et de magnésium	33
Figure 2.6 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de $P_{CO_2}$ mesurées pour les lacs de la région d'étude	38
Figure 2.7 : pH corrigé pour une pression partielle de $CO_2$ de $10^{-2,5}$ atm en fonction du pH mesuré	40
Figure 3.1 : Classification des lacs selon les valeurs de conductivité	45
Figure 3.2 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de conductivité mesurées pour les lacs de la région d'étude	46
Figure 3.3 : Classification des lacs selon la somme des cations	48
Figure 3.4 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de la somme des cations mesurées pour les lacs de la région d'étude	49
Figure 3.5 : Classification des lacs selon les valeurs d'alcalinité	52
Figure 3.6 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs d'alcalinité mesurées pour les lacs de la région d'étude	54
Figure 3.7 : Classification des lacs selon les valeurs de sulfates	56
Figure 3.8 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de sulfates mesurées pour les lacs de la région d'étude	57

## LISTE DES FIGURES (suite)

Figure 3.9 :	Classification des lacs selon les valeurs de pH	61
Figure 3.10:	Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de pH mesurées pour les lacs de la région d'étude	62
Figure 3.11:	Classification hiérarchique des neuf groupes de points variables et coordonnées de leur centre de gravité sur les cinq premiers axes factoriels	75
Figure 3.12:	Représentation, dans le plan des deux premiers axes principaux, des points variables et des groupes de points lacs et classement hiérarchique des groupes de lacs	84
Figure 3.13:	Classification des lacs en groupes homogènes et délimitation de zones géographiques	89
Figure 4.1 :	Relation entre l'alcalinité et la somme des concentrations de calcium et de magnésium pour l'ensemble des lacs échantillonnés	110
Figure 4.2 :	Représentation de pH vs $\log \sum z_i [M_i]$ d'après l'équation (4.39) pour $p_{CO_2} = 10^{-2,5}$ atm et $*K = 10^{-7,7}$ .	117
Figure 4.3 :	Variation de la valeur médiane du pH des lacs en fonction d'une diminution ou d'une augmentation de leurs teneurs en sulfates pour les cinq zones de la région d'étude d'après le modèle de Thompson et Bennett, 1981	120
Figure 4.4 :	Représentation de $\sum z_i [M_i]$ vs $[SO_4^{-2}]$ d'après l'équation (4.48) pour $p_{CO_2} = 10^{-2,5}$ atm et $*K = 10^{-7,7}$ .	125
Figure 5.1 :	Schéma de planification d'un réseau d'acquisition de données de qualité de l'eau	133
Figure 5.2 :	Méthodologie de rationalisation du réseau : élaboration du plan d'échantillonnage	159
Figure 5.3 :	Variation de y en fonction de $\tau$ pour différentes valeurs de $\pi$ (relation 5.15)	180
Figure 5.4 :	Variation de z en fonction de $\tau$ pour différentes valeurs de $\pi$ (relation 5.16)	181

LISTE DES FIGURES (suite)

Figure D.1 : Contraintes sur $y$ pour $s = 1$	D.4
Figure D.2 : Contraintes sur $y$ pour $s = 2$	D.5
Figure D.3 : Contraintes sur $z$ pour $s = 1$	D.6
Figure D.4 : Contraintes sur $z$ pour $s = 2$	D.7

## 1. INTRODUCTION

L'acidité des précipitations est un problème environnemental qui a pris une ampleur considérable depuis une dizaine d'années. Cette forme de pollution qui est transportée sur de longues distances constitue une menace pour les écosystèmes aquatiques situés dans les régions sensibles du Québec.

### 1.1. PROBLÉMATIQUE

La partie du Québec située sur le bouclier a été identifiée à maintes reprises comme l'une des régions les plus sensibles à l'acidification (Galloway et Cowling, 1978; Altshuller et McBean, 1979, 1980; Harvey et al., 1981; Kramer, 1981; Shilts, 1981). Dans cette région, la roche en place est constituée principalement de granite, de gneiss granitique et d'orthoquartzite. La haute résistivité de ces types de roches à l'altération chimique et le faible pouvoir de tamponnement des eaux de surface qui en résulte rendent ces régions particulièrement vulnérables à l'acidification.

Au Québec, ce n'est que tout récemment que les problèmes liés à l'acidification des précipitations ont retenu l'attention des chercheurs. Les premières études réalisées au Québec dans le cadre de ce problème ont tenté, à partir de données sur la qualité des eaux lacustres cumulées dans le passé, d'identifier l'étendue et la gravité du problème de l'acidification des eaux de surface (Jones et al., 1980; Environnement Canada, 1981a; Grimard, 1981). Devant l'hétérogénéité et la qualité douteuse des données disponibles, ces études parvenaient difficilement à mettre en évidence l'existence d'une certaine acidification des milieux lacustres du territoire québécois.

## 1.2. CADRE DE L'ÉTUDE

Au début de 1981, la Direction générale des eaux intérieures (DGEI) constatait qu'au Québec on se trouvait devant un manque de connaissances sur la nature et l'étendue des effets des précipitations acides sur la qualité physico-chimique des lacs. Les diverses banques de données existantes étaient trop hétérogènes pour permettre de poser un diagnostic valable. En effet, les objectifs visés dans les campagnes d'échantillonnage précédentes n'étaient généralement pas compatibles avec le problème d'acidification des eaux de surface de telle sorte que les protocoles d'échantillonnage, la gamme des paramètres analysés et les méthodes analytiques étaient le plus souvent inappropriés. La haute sensibilité du territoire québécois à l'acidification et l'insuffisance de connaissances sur la nature et l'étendue des effets des précipitations acides ont convaincu la DGEI de la nécessité et de l'urgence d'entreprendre au Québec un programme de recherche visant à comprendre le phénomène d'acidification des milieux lacustres.

Considérant la nécessité de préciser la condition des lacs dans les régions les plus menacées par les précipitations acides et tenant compte des observations préliminaires de Bobée et al. (1982), la DGEI choisit la partie sud-est du bouclier canadien comme région cible pour sa campagne d'échantillonnage de 1982. Le choix de cette région d'étude n'était pas seulement influencé par le gradient de sensibilité du territoire et l'acidité des précipitations qu'on y retrouve, mais également par la présence d'une variété de conditions climatiques, géologiques, géomorphologiques et physiographiques : la prise en considération de la variabilité de ces caractéristi-

ques devrait permettre d'évaluer leur importance dans le contrôle du niveau d'acidification des lacs. Afin d'établir le plus clairement possible l'importance de ces facteurs, il s'est avéré essentiel de choisir de façon aléatoire un grand nombre de lacs représentatifs de la région et répondant à un certain nombre de critères tels que l'absence d'activité humaine locale, l'absence de tourbières sur le bassin versant, la localisation à la tête du bassin.

### 1.3. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

La présente étude s'inscrit donc dans le cadre général décrit précédemment. On y analyse et interprète des données lacustres recueillies au cours de la campagne d'échantillonnage de 1982 afin d'atteindre les objectifs suivants :

- description et interprétation du comportement spatial des variables chimiques pertinentes aux processus d'acidification. Cette analyse devrait permettre de déterminer et de caractériser des zones homogènes en fonction de leur niveau d'acidité ou de sensibilité à l'acidification. On vise également à identifier les variables physiographiques, climatiques ou géomorphologiques qui peuvent influencer ou expliquer la sensibilité des eaux. Enfin, on tentera d'identifier les zones les plus affectées ou menacées par l'action des précipitations acides.
- comparaison des données obtenues avec celles résultant d'autres études. Dans une première phase, on tentera d'appliquer les principaux modèles

physico-chimiques d'acidification aux données recueillies. Dans une seconde étape, les données recueillies dans le cadre de cette étude seront comparées avec celles obtenues d'autres études effectuées au Québec. On attachera une importance spéciale à vérifier ou infirmer les conclusions de l'étude effectuée par Bobée et al. (1982) pour le ministère de l'Environnement du Québec.

- incidence des conclusions obtenues sur la rationalisation du réseau d'échantillonnage. Dans le cadre de l'implantation d'un réseau de surveillance de l'acidification des eaux de surface du Québec, l'analyse des données effectuée devrait permettre :

- de faire des suggestions concernant la méthodologie d'échantillonnage et les techniques d'analyse en laboratoire;
- d'effectuer des recommandations concernant la densité des stations et de proposer éventuellement des méthodes de macro-localisation;
- de proposer une démarche conduisant à la détermination de la fréquence d'échantillonnage et des périodes souhaitables de mesure.

#### 1.4 PLAN DE LA PRÉSENTE ÉTUDE

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

## Description et validation des données (Chapitre 2)

On décrit ici la méthodologie élaborée pour l'acquisition des données de cette étude (sélection des lacs, protocole d'échantillonnage, déterminations analytiques). Afin de vérifier la qualité et l'adéquation de l'information recueillie, une validation des données est effectuée. Cette validation est basée sur des considérations portant sur la gamme de variation de la couleur et sur l'examen des écarts observés dans le calcul du bilan ionique et dans la reconstitution de la conductivité. Cette section comprend également une comparaison statistique entre certaines techniques de mesure et une vérification de l'importance des aérosols marins et de la pression partielle de  $\text{CO}_2$ .

## Analyse et interprétation des données (Chapitre 3)

On effectue ici une analyse et une interprétation de la variabilité spatiale de la qualité physico-chimique des lacs. Une première description est obtenue en examinant individuellement l'évolution spatiale de chacune des principales variables reliées aux processus d'acidification et en dégagant leur signification. Cette première analyse descriptive est suivie d'une analyse multivariée où l'on considère globalement un ensemble de variables associées au processus d'acidification. Cette analyse est d'abord effectuée en considérant un grand nombre de variables afin d'examiner la structure spatiale des phénomènes impliqués et de connaître les principales interrelations entre les variables. Une seconde analyse est faite avec un

nombre restreint de variables en vue de déterminer des zones homogènes de qualité dans l'optique de l'implantation du futur réseau d'acquisition de données.

L'interprétation des résultats obtenus devrait permettre de caractériser la région d'étude en zones de sensibilité plus ou moins élevée et d'acidité plus ou moins prononcée. Cette répartition du territoire en zones permettra d'élaborer une méthodologie applicable à l'implantation du futur réseau de surveillance.

#### Modélisation de l'acidification des lacs (Chapitre 4)

Dans ce chapitre, on effectue une analyse critique des modèles d'acidification des eaux de surface qui sont basés essentiellement sur le concept d'altération géochimique des minéraux. On décrit ces modèles, les concepts et hypothèses qui sont requis pour développer ces modèles et on vérifie, dans la mesure du possible, la validité des hypothèses de ces modèles à partir des données de l'étude.

#### Éléments de rationalisation pour l'établissement d'un réseau (Chapitre 5)

Ce chapitre décrit tout d'abord les principes conceptuels sur lesquels est basée l'élaboration du réseau; on montre en particulier comment, à partir de l'identification et de la quantification des objectifs du réseau, on peut déterminer les composantes du plan d'échantillonnage (fréquence, densité).

La méthodologie proposée est ensuite appliquée au réseau pour la région d'étude. On distingue les objectifs reliés à la variabilité spatiale de ceux reliés à la variabilité temporelle; une synthèse est ensuite effectuée en recherchant un compromis qui intègre les contraintes reliées à ces deux types d'objectifs. On propose enfin des scénarios de plan d'échantillonnage dépendants du poids relatif que l'on souhaite donner aux aspects temporels et spatiaux.

### Recommandations (Chapitre 6)

Les résultats de cette étude conduisent à formuler un certain nombre de recommandations visant à favoriser une acquisition rationnelle et optimale de l'information. Ces recommandations porteront en particulier sur :

- des techniques analytiques à privilégier;
- l'établissement d'un plan d'échantillonnage;
- des études futures à réaliser.



## 2. MÉTHODOLOGIE

Dans ce chapitre, on décrit brièvement la région d'étude et on présente le protocole d'échantillonnage et les techniques d'analyse qui ont permis l'acquisition des données utilisées dans cette étude. Un examen critique et une validation de l'information disponible sont ensuite effectués.

### 2.1. RÉGION D'ÉTUDE

La région échantillonnée par Environnement Canada au cours de l'hiver 1982 (10 janvier au 3 mars) est située dans la partie sud-est du bouclier canadien entre la rivière des Outaouais et la rivière Saguenay. Cette région correspond à une bande de territoire de 150 km de largeur le long de l'axe du fleuve Saint-Laurent.

Dans la section qui suit, la description de la région au point de vue physiographique et géologique est tirée de Bobée et al. (1977), tandis que celle concernant le climat est basée sur l'étude de Ferland et Gagnon (1967).

La région d'étude est entièrement située dans la région physiographique des hautes terres laurentiennes. La surface de cette région est relativement uniforme et se situe autour de 300 m. Cette pénéplaine est dominée par deux massifs : le massif de la réserve des Laurentides au nord de Québec qui culmine à 1 165 m et le Mont-Tremblant, au nord-ouest de Montréal qui atteint 967 m d'altitude.

Au point de vue géologique, cette région est formée de roches appartenant à la province géologique de Grenville, laquelle est rattachée au bouclier canadien. Le bouclier est formé de roches très anciennes datant de l'époque précambrienne. Ces roches sont cristallines, massives et peu altérables. La plupart d'entre elles sont des roches ignées (anorthosites, gabbros, granites, syénites) et des roches métamorphiques telles que des gneiss et des paragneiss (calcaires cristallins, quartzites, gneiss à sillimanite et à biotite, amphibolite).

Les roches consolidées des hautes terres laurentiennes sont généralement recouvertes d'une mince couche de till glaciaire dont l'épaisseur varie de 2 à 8 m. Les tills laurentiens ont une texture sableuse et ils sont non calcaires; les sols qui en dérivent sont des podzols.

La région d'étude est soumise à des précipitations totales annuelles passant de 90 cm dans la vallée de l'Outaouais à plus de 150 cm dans le massif des Laurentides. La fraction nivale se situe autour de 25 % dans la partie sud-ouest de la région et atteint une valeur d'environ 35 % dans la réserve des Laurentides. Le déficit d'écoulement annuel que l'on y retrouve varie de 38 cm dans la vallée de l'Outaouais à 30 cm dans le massif des Laurentides.

La température moyenne annuelle que l'on rencontre dans cette partie du bouclier est plutôt basse (entre 0 et 5° C selon qu'on se situe dans le massif des Laurentides ou dans la vallée de l'Outaouais). En janvier, les

températures moyennes se situent entre -15 et -10° C tandis qu'en juillet elles varient entre 10° et 20° C.

## 2.2. PROTOCOLE D'ÉCHANTILLONNAGE

### 2.2.1. Sélection des lacs

Le territoire ainsi délimité a été subdivisé en carrés de 10 km de côté (sous-unités), en utilisant les divisions du système de projection transverse de Mercator. Les sous-unités où l'altitude moyenne est supérieure ou égale à 300 m ont été considérées dans une première étape, afin de s'assurer que la région échantillonnée soit représentative des hautes terres laurentiennes.

À l'aide d'une table de nombres aléatoires, 150 sous-unités ont été sélectionnées parmi les 576 qui constituent la région d'étude. Puis, à partir de cartes topographiques au 1 / 50 000, on a identifié à l'intérieur des sous-unités tous les lacs qui répondaient aux critères suivants :

- situés à la tête du bassin;
- d'une longueur supérieure à 0,5 km;
- d'une altitude supérieure à 300 m;
- pas d'évidence de tourbière sur le bassin de drainage;
- exempts de perturbations majeures (barrage contrôlé, industries, exploitations minières, ligne de haute tension, routes, chalets, exploitation agricole).

Ensuite, parmi les lacs identifiés, on a sélectionné au hasard deux lacs (1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> choix) pour chacune des sous-unités.

Dans une seconde étape, 35 autres unités dont l'altitude moyenne est inférieure à 300 m et qui sont situées dans la région de l'Outaouais ont été sélectionnées de façon aléatoire. Puis, après avoir identifié à l'intérieur des sous-unités les lacs qui répondaient aux critères de sélection, deux lacs (1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> choix) ont été choisis au hasard dans chacune des sous-unités. L'addition de ces lacs dans le plan d'échantillonnage permet ainsi de compenser pour la région de l'Outaouais la faible densité des lacs dont l'altitude est supérieure à 300 m et de vérifier l'existence d'une relation potentielle entre l'altitude et le niveau d'acidification ou de sensibilité des lacs dans cette région où les apports acides atmosphériques sont importants.

Le nombre de lacs initialement sélectionnés par cette méthode était égal à 185; il a été réduit par la suite à 177, huit lacs visités ne satisfaisant pas les critères de sélection. La liste des lacs sélectionnés, leur localisation géographique (latitude et longitude) et leurs principales caractéristiques physiographiques (altitude, superficie du lac, superficie du bassin versant) sont données à l'annexe A.

Les critères de sélection des lacs qui ont été définis dans ce plan d'échantillonnage visaient à permettre l'identification d'un impact probable des précipitations acides dans cette partie du bouclier qui est vulnérable à

l'acidification en raison de la nature peu altérable du substrat rocheux et de l'importance des retombées atmosphériques acides. La sélection des lacs de tête et l'absence de tourbières ou de perturbations majeures sur le bassin versant fournissent les meilleures conditions à cette identification. Le seuil de 300 m pour l'altitude a été choisi à la fois pour s'assurer d'une bonne représentativité des conditions d'altitude de cette région et pour éviter l'influence possible des dépôts de la mer de Champlain.

### 2.2.2. Méthodologie d'échantillonnage

Un trou dans la glace était percé au centre géométrique du lac. Après avoir mesuré la profondeur du lac à ce point, on prélevait à l'aide d'une bouteille lestée trois échantillons d'eau intégrés de 0,5 à 5 m de la surface (1 litre et 2 fois 2 litres). Dans le cas où la profondeur était inférieure à 7 m, on prélevait les échantillons intégrés de 0,5 m de la surface jusqu'à 2 m du fond.

Les deux échantillons de 2 litres étaient utilisés pour remplir les contenants suivants :

- une bouteille de 1 litre pré-acidifiée pour la mesure des métaux traces (Fe, Mn, Al, Ni, Cu, Zn, Pb);
- deux éprouvettes pour la mesure du mercure;
- une bouteille de 125 ml pour la mesure du phosphore;
- une bouteille de 2 litres pour la mesure du carbone organique dissous et du carbone inorganique dissous.

L'échantillon de 1 litre était prénuméroté et destiné à la mesure des ions majeurs.

À l'aide de la sonde à électrodes (Hydrolab) des mesures de pH, température, oxygène dissous et conductivité étaient prises à 0,5 m et 5 m de la surface et à 1 m du fond.

L'échantillon destiné à la mesure du carbone organique dissous et du carbone inorganique dissous était filtré (0,45 µm) le soir même. Tous les échantillons étaient placés dans des glacières et expédiés le jour même au laboratoire de Longueuil pour analyse.

### 2.3. VARIABLES ANALYSÉES AU LABORATOIRE

La liste des variables analysées, la méthode d'analyse, le type d'appareil utilisé, la limite de détection et la fidélité des mesures (lorsqu'elle est disponible) apparaissent au tableau 2.1. On doit souligner que les valeurs de fidélité présentées dans ce tableau sont seulement indicatives de la précision des mesures; en effet, ces valeurs ont été calculées pour des concentrations qui dépassent souvent les valeurs observées dans les lacs échantillonnés.

Toutes les analyses ont été effectuées dans les délais prescrits selon Environnement Canada (1981b). Entre autres, les mesures de pH étaient prises dans un délai maximum de 24 heures.

Tableau 2.1 : Tableau synoptique des méthodes d'analyse utilisées par le laboratoire de Longueuil

Paramètres	Méthodologie*	Type d'appareil et modèle	Unité de mesure	Limite de détection	Fidélité
pH	Électrométrie	pH mètre	Unité pH	0,1 unité	-
Conductivité	Electrométrie	Conductivimètre	$\mu\text{S/cm}$	1 $\mu\text{S/cm}$	$\pm 0,5 \%$ à 520 $\mu\text{S/cm}$
Alcalinité-Gran	Titration Gran à HCl	pH mètre	mgC/L	0,1 mg/L	-
Alcalinité totale	Titration à $\text{H}_2\text{SO}_4$	pH mètre	mg $\text{CaCO}_3$ /L	0,5 mg/L	$\pm 1,48 \%$ à 33,3 mg/L
Sulfates	Spectrophotométrie	Technicon	mg/L	1,0 mg/L	$\pm 1,4 \%$ à 25 mg/L
Nitrates	Spectrophotométrie	Technicon	mgN/L	0,01 mg/L	$\pm 1,6 \%$ à 0,05 mg/L
Chlorures	Spectrophotométrie	Technicon	mg/L	0,10 mg/L	$\pm 0,5 \%$ à 20 mg/L
Calcium	Absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,10 mg/L	$\pm 0,6 \%$ à 10 mg/L
Magnésium	Absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,10 mg/L	$\pm 0,5 \%$ à 2 mg/L
Sodium	Absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,10 mg/L	$\pm 0,67 \%$ à 12 mg/L
Potassium	Absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,10 mg/L	$\pm 1,09 \%$ à 6,4 mg/L
Phosphore inorganique	Spectrophotométrie	Technicon	$\mu\text{gP/L}$	1 $\mu\text{g/L}$	$\pm 9,98 \%$ à 7,9 $\mu\text{g/L}$
Phosphore total	Spectrophotométrie	Technicon	$\mu\text{gP/L}$	1 $\mu\text{g/L}$	$\pm 0,5 \%$ à 5 $\mu\text{g/L}$
Dureté	Titration à l'EDTA	pH mètre	mg $\text{CaCO}_3$ /L	1 mg/L	$\pm 0,65 \%$ à 52 mg/L
Couleur (apparente)	Spectrophotométrie	Uv-Vis Pye Unicam	Unité Pt	1 unité	-
Manganèse	Digestion et absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,001 mg/L	$\pm 4,0 \%$ à 0,01 mg/L
Fer	Digestion et absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,001 mg/L	$\pm 12,0 \%$ à 0,05 mg/L
Nickel	Digestion et absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,001 mg/L	$\pm 3,8 \%$ à 0,01 mg/L
Cuivre	Digestion et absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,001 mg/L	$\pm 1,6 \%$ à 0,01 mg/L
Zinc	Digestion et absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,001 mg/L	$\pm 1,4 \%$ à 0,01 mg/L
Plomb	Digestion et absorption atomique	Perkin-Elmer	mg/L	0,001 mg/L	$\pm 2,2 \%$ à 0,01 mg/L
Aluminium	Digestion et spectro-photométrie	Perkin-Elmer	mg/L	0,01 mg/L	-
Mercure	Digestion et spectro-photométrie	Moniteur à mercure	mg/L	0,005 g/L	$\pm 6,0 \%$ à 0,07 $\mu\text{g/L}$
Carbone organique dissous, carbone inorganique dissous	Combustion et spectro-photométrie	Beckman	mgC/L	0,5 mg/L	-

\* Digestion : ajout d'acide nitrique et chauffage

### 2.3.1 Mesures d'alcalinité

L'alcalinité d'une solution est définie comme une mesure de sa capacité de neutralisation des acides jusqu'à une valeur de pH. Dans les solutions où cette capacité de neutralisation est principalement contrôlée par le système des carbonates ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), l'alcalinité est déterminée par la quantité d'acide fort nécessaire pour obtenir un pH équivalent à une solution de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  de concentration de carbone inorganique totale égale à celle de la solution. Dans le cas où le système des carbonates est prédominant, le pH de ce point d'équivalence est d'environ 4,5 (Stumm et Morgan, 1981). Les deux méthodes de mesure de l'alcalinité utilisées dans cette étude (titrage à deux valeurs de pH, titrage Gran) sont décrites ici. On trouvera à l'annexe B une nouvelle procédure permettant d'améliorer la technique de mesure de Gran.

#### a) Titration à deux valeurs de pH

En général, le pH du point d'équivalence ( $\text{pH}_E$ ) varie avec la concentration de carbone inorganique ( $C_t$ ) pour un système consistant seulement en carbonates; pour des valeurs de  $C_t > 10^{-5}$  M, la relation est :

$$[\text{H}^+]_E = (C_t K_1)^{\frac{1}{2}} - \frac{K_1}{2} \quad (2.1)$$

La méthode du titrage à deux valeurs de pH est une procédure qui est utilisée pour éliminer les problèmes dus à la variation de  $\text{pH}_E$  avec  $C_t$ .

Elle consiste en un premier titrage jusqu'à un pH ( $pH_1$ ) plus faible que le pH du point d'équivalence, suivi d'un deuxième titrage jusqu'à un pH ( $pH_2$ ) plus faible de 0,301 unité de pH que  $pH_1$ . Considérant que l'alcalinité totale  $[Alc]$  se définit, pour un système composé essentiellement de carbonates :

$$[Alc] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \quad (2.2)$$

et que cette équation se réduit, pour  $pH < 7$  à

$$[Alc] = [HCO_3^-] - [H^+] \quad (2.3)$$

on peut écrire les deux équations suivantes :

$$V_1 C_A = [Alc] V_0 + (V_0 + V_1) ([HCO_3^-]_E - [H^+]_E - [HCO_3^-]_1 + [H^+]_1) \quad (2.4)$$

$$V_2 C_A = [Alc] V_0 + (V_0 + V_2) ([HCO_3^-]_E - [H^+]_E - [HCO_3^-]_2 + [H^+]_2) \quad (2.5)$$

où  $C_A$  = concentration de l'acide

$V_0$  = volume initial de l'échantillon

$V_1$  = volume d'acide ajouté pour atteindre  $pH_1$

$V_2$  = volume d'acide ajouté pour atteindre  $pH_2$

l'indice E réfère au point d'équivalence

Si on fait l'hypothèse que  $(V_0 + V_1) \approx (V_0 + V_2)$  et qu'on soustrait l'équation (2.5) de l'équation (2.4) multipliée par 2, on obtient :

$$(2V_1 - V_2)C_A = [Alc] V_0 + (V_0 + V_1) ([HCO_3^-]_E - 2[HCO_3^-]_1 + [HCO_3^-]_2 + 2[H^+]_1 - [H^+]_2 - [H^+]_E) \quad (2.6)$$

Si on fait l'hypothèse que les termes  $[HCO_3^-]_1$  et  $[HCO_2^-]_2$  sont négligeables et sachant que  $[H^+]_E = [HCO_3^-]_E$  et  $[H^+]_2 = 2[H^+]_1$  ( $pH_2 = pH_1 - 0,301$ ), l'équation (2.6) se réduit à :

$$[Alc] = \frac{C_A}{V_0} (2V_1 - V_2) \quad (2.7)$$

On notera que pour cette méthode de mesure de l'alcalinité, il est nécessaire que  $[H^+]_1$  soit plus grande que  $[H^+]_E$  et que  $[H^+]_2$  soit exactement égale à  $2[H^+]_1$ . Il n'est cependant pas nécessaire de connaître la valeur absolue exacte de  $[H^+]$ ; c'est plutôt la différence de  $[H^+]$  qu'il faut connaître exactement. L'électrode de mesure doit être calibrée en terme de concentration, plutôt que d'activité. Il s'agit, par exemple, de titrer de l'eau distillée ou un sel neutre. On aura alors :

$$[H^+] = \frac{V_A C_A}{V_0 + V_A} \quad (2.8)$$

$$(V_E - V_A) C_A = (V_I + V_A) [Alc] \quad (2.10)$$

où

$V_E$  = volume d'acide fort nécessaire pour titrer au point d'équivalence (ml)

$V_A$  = volume d'acide ajouté (ml)

$C_A$  = concentration de l'acide (éq/L)

$V_I$  = volume initial de l'échantillon (ml)

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

Après avoir dépassé le point d'équivalence, on a :

$$[H^+] \gg [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (2.11)$$

où  $[Alc] \approx - [H^+]$

L'équation précédente devient alors :

$$(V_E - V_A) C_A = - (V_I + V_A) [H^+] \quad (2.12)$$

ou encore :

$$(V_A - V_E) C_A = (V_I + V_A) [H^+] \quad (2.13)$$

où  $V_A$  = volume d'acide fort ajouté

On mesurera alors avec l'électrode :

$$E_A = a + b \log \frac{V_A C_A}{V_0 + V_A} \quad (2.9)$$

La valeur de  $b$  est obtenue par régression et on l'utilise ensuite pour obtenir le facteur 2 nécessaire pour la méthode de titrage.

Cette méthode de détermination de l'alcalinité totale a été utilisée, parallèlement à la mesure par la méthode de Gran, afin d'évaluer dans quelles conditions elle pouvait être acceptable.

#### b) Titration Gran

La méthode Gran a l'avantage d'utiliser plusieurs points de mesures et permet ainsi une grande précision dans la détermination des faibles valeurs d'alcalinité.

Cette méthode est basée sur le principe qu'après avoir dépassé le point d'équivalence, les ajouts de titrant (acide fort) accroissent de façon linéaire la concentration en ions hydrogène.

En tout point de la courbe de titrage, on a :

## 2.4. VALIDATION ET MISE EN FORME DES DONNÉES

L'information disponible pour l'étude comprend les mesures d'un grand nombre de variables chimiques pour un nombre important de lacs échantillonnés. Cette information est maintenant soumise à un examen critique et à une validation.

### 2.4.1. Élimination des lacs de couleur élevée

Bien que l'absence de tourbière importante sur le bassin de drainage ait été un critère de sélection des lacs, la première étape dans le travail de validation a consisté à identifier, parmi l'ensemble des lacs échantillonnés, les lacs à teneur élevée en acides organiques. L'absence de tourbière sur les cartes topographiques ne permet pas de conclure nécessairement à l'absence d'acides humiques naturels. Puisque la couleur est un bon indice de la présence de matière organique, on a examiné la distribution de la fréquence des valeurs de couleur mesurées sur les 177 lacs échantillonnés (Figure 2.1). On constate que 90 % des lacs échantillonnés ont une valeur inférieure à 70 unités de Pt.

Puisque les lacs organiques ne répondent pas aux critères de sélection définis précédemment et que leur présence pourrait biaiser l'interprétation de l'ensemble des valeurs mesurées, on a décidé de ne pas considérer dans l'analyse 17 lacs pour lesquels la couleur est supérieure à 70 unités de Pt. Au-delà de ce seuil, on reconnaît généralement que les lacs ont atteint un stade de dystrophie avancé.

Si on pose :

$$F = (V_I + V_A) [H^+] \quad (2.14)$$

cette équation devient alors :

$$F = (V_A - V_E) C_A \quad (2.15)$$

En traçant  $F$  en fonction de  $V_A$ , on obtient une droite dont l'interception avec l'axe des abscisses correspond au volume d'acide nécessaire ( $V_E$ ) pour titrer au point d'équivalence (Bobée et al., 1982).

L'acide chlorydrique 0,1 N a été utilisé pour le titrage. Une lecture du pH a été effectuée à tous les 0,1 ml de titrant jusqu'à un pH de 3,5.

### 2.3.2 Autres variables

Une description détaillée des méthodes analytiques utilisées pour les autres variables chimiques apparaît dans Environnement Canada (1981b). Toutes les analyses ont été faites sur des échantillons non filtrés à l'exception de la mesure du carbone organique, du carbone inorganique et du phosphore inorganique. Les données obtenues pour chacune des déterminations analytiques et pour chacun des lacs échantillonnés sont fournies à l'annexe A.

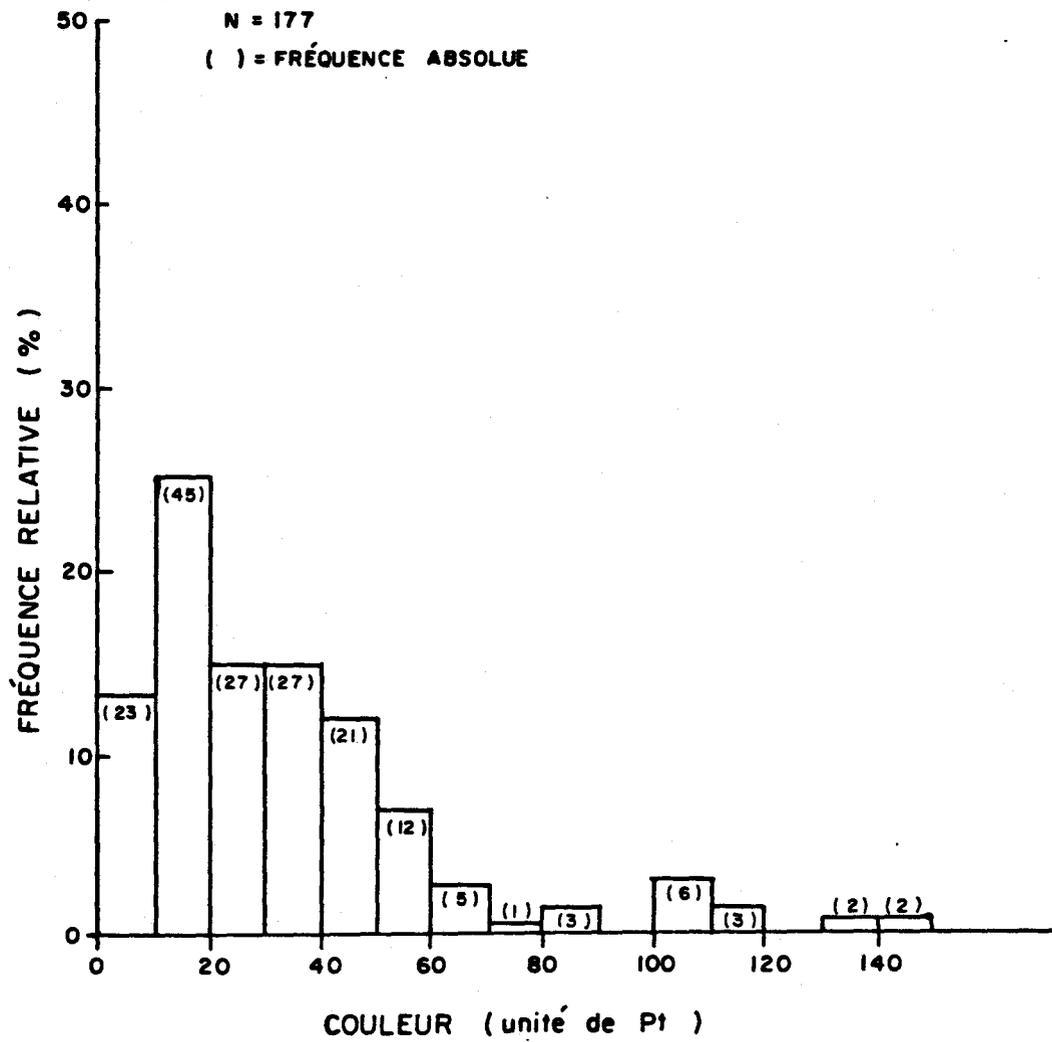


Figure 2.1 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de couleur pour l'ensemble des lacs échantillonnés

#### 2.4.2. Validation des données

La validation des données en ce qui concerne les ions majeurs a été faite en calculant le bilan ionique et la conductivité théorique. Les facteurs de conversion utilisés pour effectuer ces calculs sont tirés de Harned et Owen (1958) et sont donnés par Bobée et al. (1982). Les bicarbonates sont calculés à partir des équations suivantes :

$$\text{Si } p_H < 6,8 : \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{Alc}] + [\text{H}^+] \quad (2.16)$$

$$\text{Si } p_H > 6,8 : \quad [\text{HCO}_3^-] = [\text{Alc}] \quad (2.17)$$

L'alcalinité est mesurée par la méthode de Gran et on suppose que les ions carbonates sont négligeables.

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

$$\text{écart ionique (\%)} = 100 \frac{2 (\sum \text{cations} - \sum \text{anions})}{\sum \text{cations} + \sum \text{anions}} \quad (2.18)$$

dans laquelle les concentrations des cations et des anions sont exprimées en eq/L.

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

$$\text{écart de conductivité (\%)} = 100 \frac{2 (CC - CM)}{CC + CM} \quad (2.19)$$

L'examen des lacs pour lesquels les écarts de bilan ionique et de conductivité sont anormalement élevés a permis de détecter quelques erreurs de transcription dans les données. Parmi les 160 lacs restants, deux lacs ont un écart de bilan ionique supérieur à 25 %. Devant l'impossibilité d'identifier de manière sûre la ou les variables responsables de ces écarts, on a éliminé de la banque ces deux lacs.

Cette étape de validation a fourni des renseignements sur la qualité et la fiabilité des mesures des ions majeurs. En examinant la variation de la somme des cations en fonction de la somme des anions (Figure 2.2), on observe que les écarts absolus sont très faibles, les points se situant près de la droite théorique. Par contre, les écarts entre la conductivité calculée et la conductivité mesurée sont parfois très importants (Figure 2.3).

La comparaison des écarts de bilan ionique et de conductivité a été examinée pour l'ensemble des lacs (Tableau 2.2) au moyen du test de Student sur les valeurs paires (Snedecor et Cochran, 1971). Il est en effet préférable d'utiliser ici pour la comparaison des moyennes un test pairé (plutôt que le test habituel de Student) qui considère pour un lac donné la différence entre deux quantités (somme des cations et somme des anions pour le bilan ionique, conductivité mesurée et conductivité calculée pour les écarts de conductivité) et permet, en éliminant l'effet du lac, de ramener les

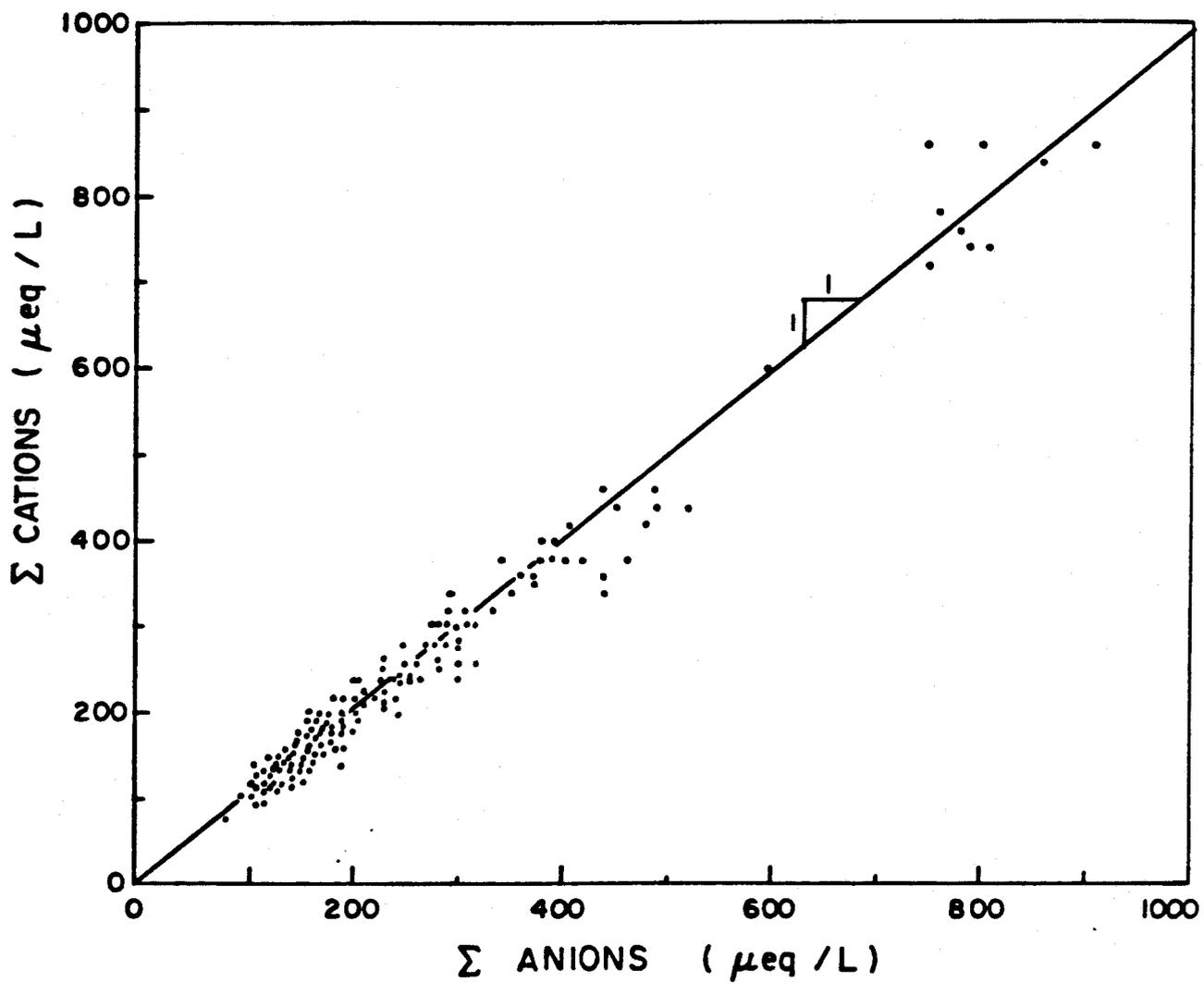


Figure 2.2 : Somme des cations en fonction de la somme des anions

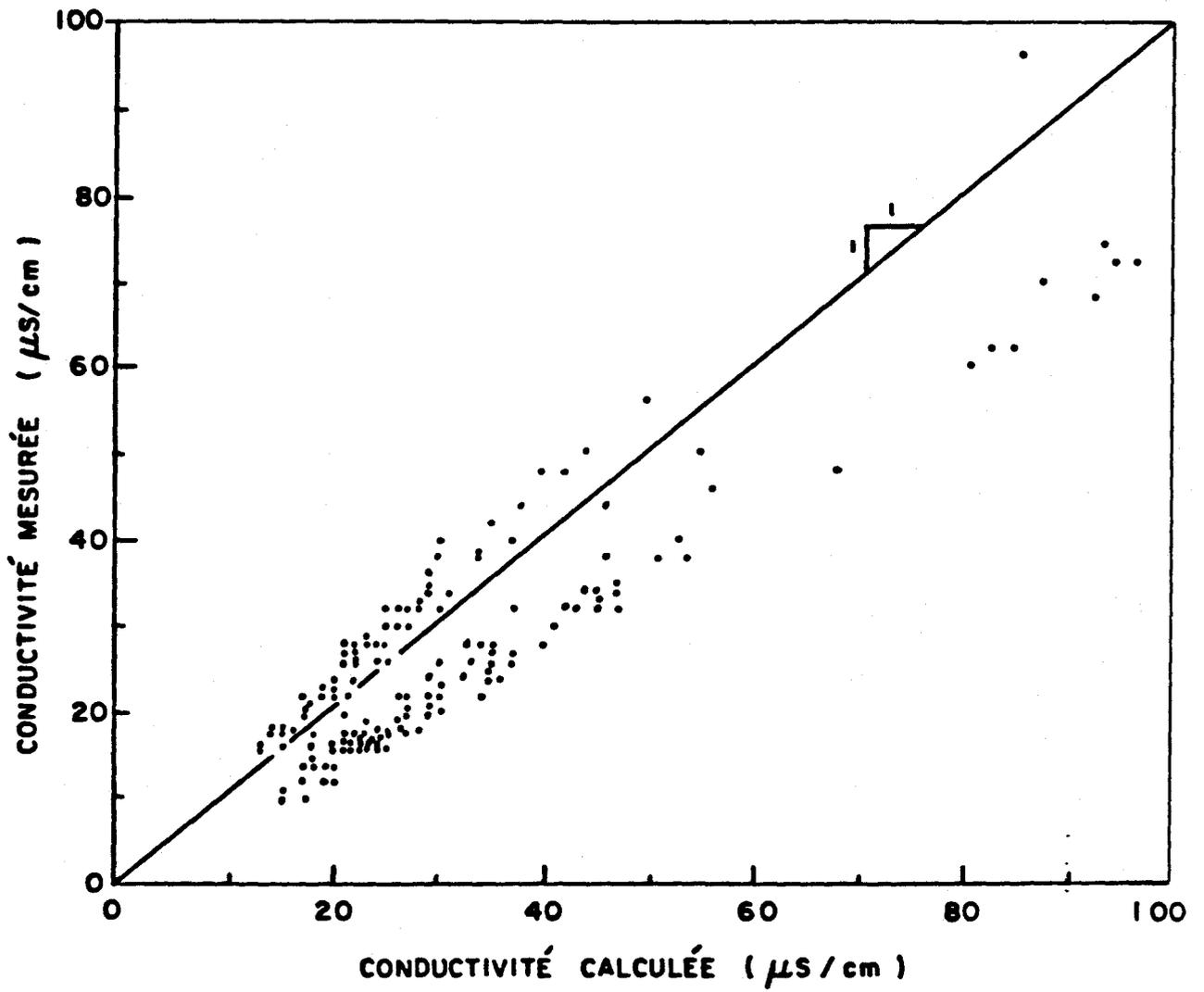


Figure 2.3 : Conductivité mesurée en fonction de la conductivité calculée

Tableau 2.2 : Comparaison des écarts de bilan ionique et de conductivité par le test de Student sur les valeurs paires

Bilan Ionique				Conductivité			
Intervalle de variation pour la somme des cations (µeq/L)	Nombre de lacs	Différence moyenne Σ cations - Σ anions (µeq/L)	Différence moyenne relative $\frac{\Sigma \text{cations} - \Sigma \text{anions}}{\Sigma \text{cations}} \times 100$	Intervalle de variation pour la conductivité mesurée (µS/cm)	Nombre de lacs	Différence moyenne cond. mes. - cond. calc. (µS/cm)	Différence moyenne relative $\frac{\text{cond. mes.} - \text{cond. calc.}}{\text{cond. mes.}} \times 100$
≤ 2120	158	- 6,4 *	- 2,0	≤ 160	158	- 6,7**	- 20,4
≤ 1000	152	- 2,6	- 1,0	≤ 100	154	- 5,0**	- 17,4
≤ 500	141	- 2,0	- 0,9	≤ 50	141	- 3,6**	- 14,6
≤ 200	67	- 1,5	- 1,0				

\* significativement différent de zéro au niveau de 5 %

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

données sur une même base. En ce qui concerne le bilan ionique, on constate que la somme des anions est légèrement plus élevée en moyenne que la somme des cations. Cependant, si on exclut quelques lacs de minéralisation élevée, la différence moyenne n'est pas significativement différente de zéro. La comparaison des valeurs de conductivité montre que la valeur calculée est significativement plus élevée en moyenne que la valeur mesurée. La différence moyenne se situe entre 15 et 20 % dépendamment de l'intervalle de variation considéré. Cette différence observée doit cependant être interprétée avec prudence; elle n'est pas nécessairement due à une imprécision dans la mesure de la conductivité. Il est possible que les facteurs de conversion théorique utilisés dans le calcul de la conductivité soient un peu trop élevés pour le type d'eau que l'on retrouve dans cette étude. On reconnaît généralement que le test de validation fait à partir de la conductivité est moins précis que celui fait à partir du bilan ionique.

#### 2.4.3. Comparaison de variables

Parmi la gamme des variables chimiques mesurées, on retrouve deux paires de variables qui se prêtent à des comparaisons. En effet, l'alcalinité totale a été mesurée à la fois par la méthode de Gran et par la méthode de titrage à deux valeurs de pH. La mesure de la dureté totale, qui renseigne sur la teneur globale en calcium et magnésium, accompagne les mesures séparées de la concentration du calcium et du magnésium.

En ce qui concerne l'alcalinité, on observe une relation très forte entre les deux méthodes de mesure (Figure 2.4); le coefficient de corréla-

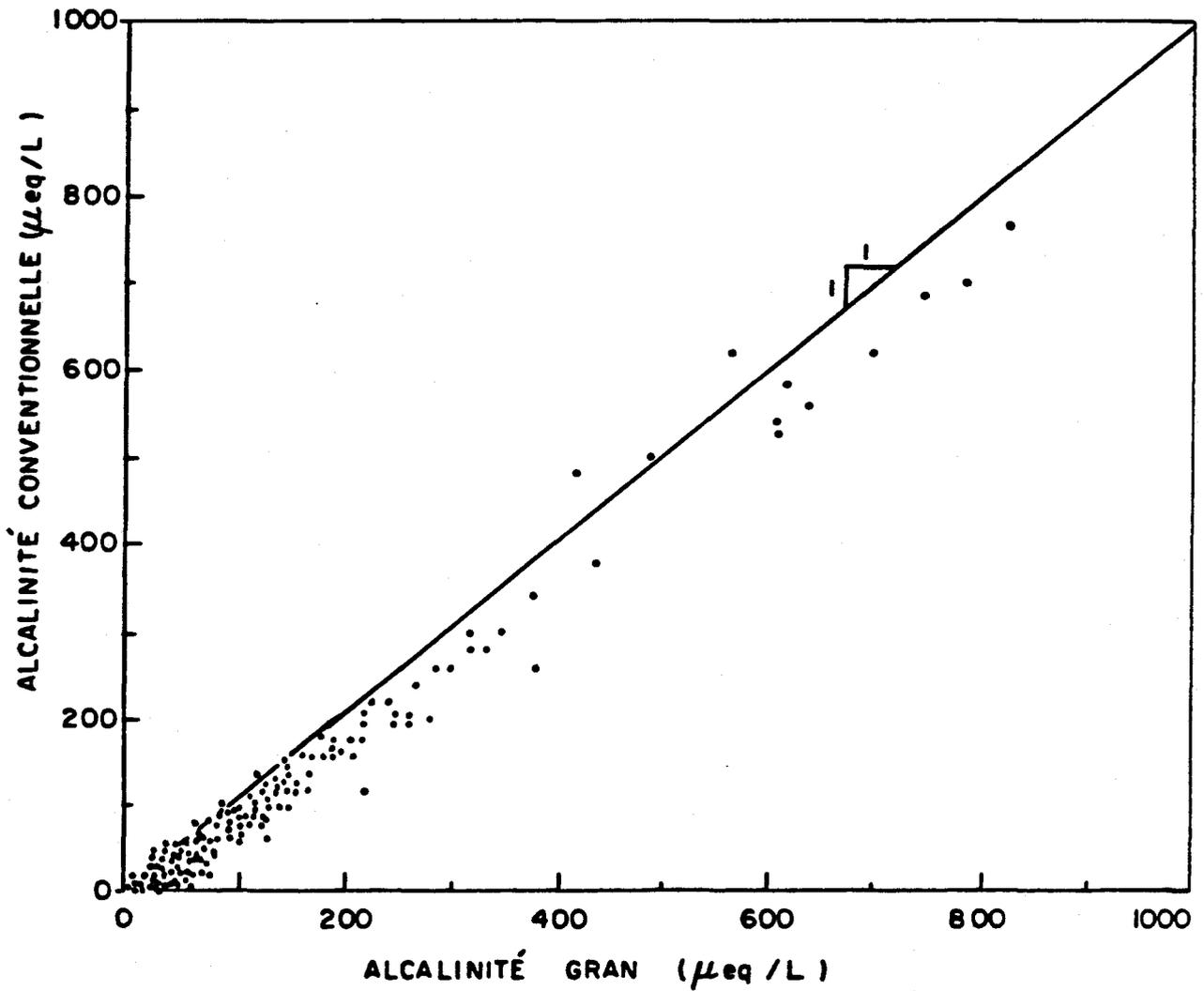


Figure 2.4 : Alcalinité mesurée par titrage à deux valeurs de pH en fonction de l'alcalinité Gran

tion est égal à 0,99 pour les 150 lacs dont l'alcalinité Gran est inférieure à 1 000  $\mu\text{eq/L}$ . On voit cependant que la méthode de Gran donne généralement des valeurs plus élevées. Le test de Student sur les valeurs pairées montre que la différence moyenne est significativement différente de zéro, peu importe l'intervalle de variation considéré (Tableau 2.3). Cette différence moyenne, cependant, diminue avec l'élimination graduelle des lacs d'alcalinité élevée. Si on considère que la méthode Gran donne une mesure plus juste de l'alcalinité, la méthode de titrage à deux valeurs de pH introduirait un biais dans la mesure. Ce biais, difficilement explicable, deviendrait relativement plus important pour les faibles valeurs d'alcalinité (Tableau 2.3).

La relation entre la dureté et la somme des concentrations de calcium et de magnésium est aussi très forte (Figure 2.5). Le coefficient de corrélation pour les 152 lacs portés en graphique est égal à 0,98. Les valeurs obtenues pour la dureté sont cependant plus élevées; la différence moyenne se situe entre 8 et 10 % selon l'intervalle de variation considéré et cette différence est significativement différente de zéro (test de Student sur les valeurs pairées). Cette différence peut être expliquée par le fait que, outre le calcium et le magnésium, d'autres ions (Al, Mn, Fe, Zn) contribuent à la dureté totale.

#### 2.4.4. Contribution des aérosols marins

La contribution des aérosols marins aux concentrations en ions majeurs a été évaluée pour l'ensemble des lacs. Cette contribution est estimée en faisant les deux hypothèses suivantes :

Tableau 2.3 : Comparaison de deux méthodes de mesure de l'alcalinité et du calcium + magnésium à l'aide du test de Student sur les valeurs paires

Alcalinité				(Calcium + Magnésium)			
Intervalle de variation pour l'alcalinité Gran ( $\mu\text{eq/L}$ )	Nombre de lacs	Différence moyenne Alc. G. - Alc.C. ( $\mu\text{eq/L}$ )	Différence moyenne relative Alc. G. - Alc. C. $\frac{\text{Alc. G.} - \text{Alc. C.}}{\text{Alc. G.}} \times 100$	Intervalle de variation pour [Ca] + [Mg] ( $\mu\text{eq/L}$ )	Nombre de lacs	Différence moyenne [Ca] + [Mg] - [Dureté] ( $\mu\text{eq/L}$ )	Différence moyenne relative [Ca] + [Mg] - [Dureté] $\frac{[\text{Ca}] + [\text{Mg}] - [\text{Dureté}]}{[\text{Ca}] + [\text{Mg}]} \times 100$
$\leq 2057$	156	27,1 **	13.9	$\leq 2049$	158	- 23,0 **	- 8,2
$\leq 500$	142	19,6 **	17.2	$\leq 1000$	152	- 20,8 **	- 9,1
$\leq 200$	117	14,8 **	19.6	$\leq 500$	141	- 19,4 **	- 10,3
$\leq 100$	82	9,9 **	22.6				

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

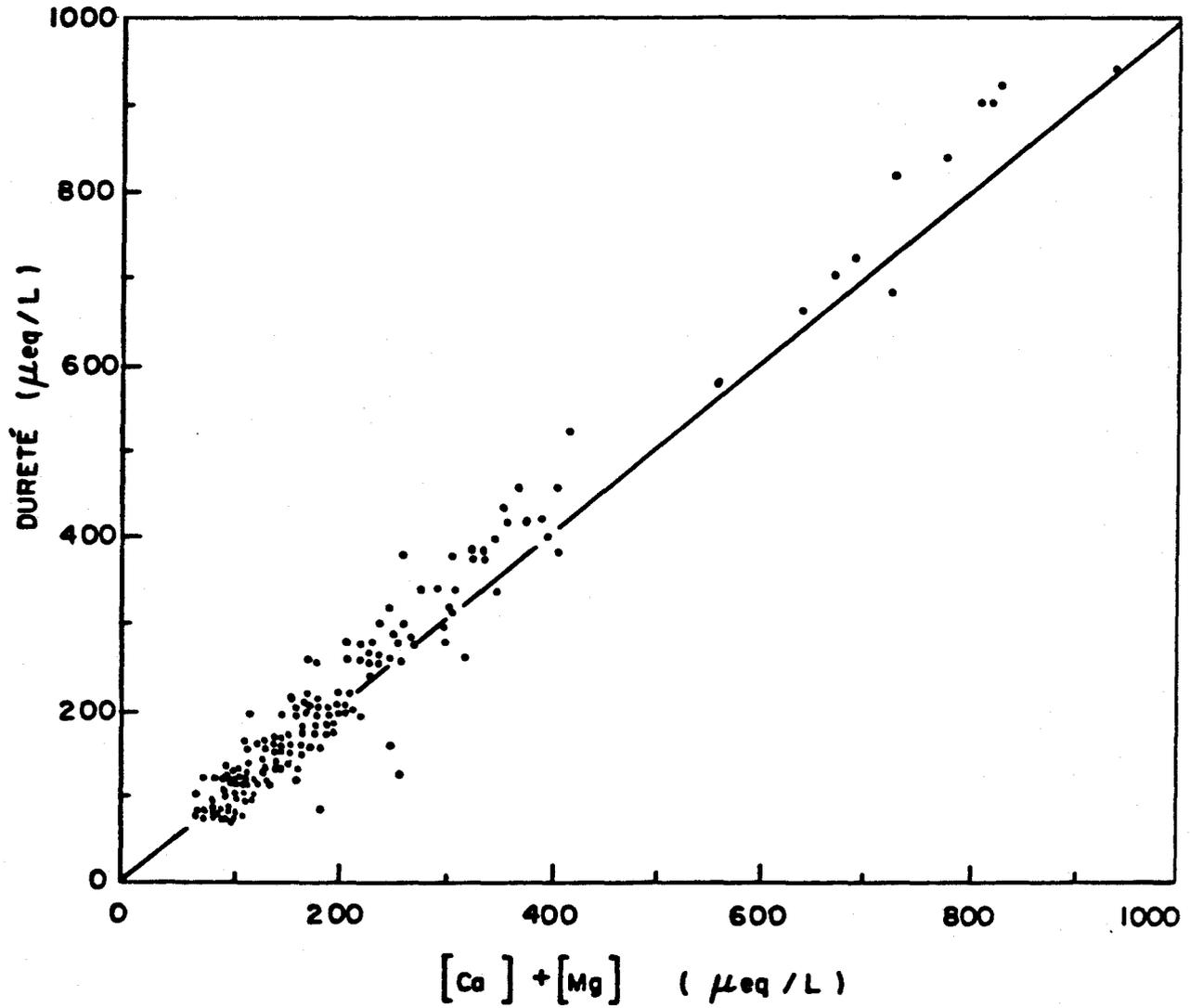


Figure 2.5 : Dureté totale en fonction de la somme des concentrations de calcium et de magnésium

- les chlorures que l'on retrouve dans les lacs proviennent exclusivement du transport d'origine marine;
- la composition chimique des aérosols est identique à celle de l'eau de mer;

La première hypothèse est valable en autant que les apports d'origine géologique sont négligeables et que les activités anthropiques (par exemple utilisation de sels de déglacage sur les routes) ne produisent pas des contributions importantes en chlorures. Cette hypothèse peut être acceptée puisque d'une part les apports géologiques en chlorures sont négligeables dans la région du bouclier et d'autre part les lacs sélectionnés sont situés dans des régions non habitées.

La seconde hypothèse ne peut être vérifiée, mais elle est généralement acceptée en première approximation.

La concentration dans un lac d'une variable X résultant de la contribution marine est donnée par :

$$[X]_{\text{marin}} = R [Cl] \quad (2.20)$$

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

$R = [X] / [Cl]$  dans l'eau de mer.

Les valeurs de R relatives à l'eau de mer pour les principaux ions majeurs considérés sont tirées de Riley et Skirrow (1975) et données par Bobée et al. (1982).

La concentration de l'élément X résultant des apports non marins est obtenue par différence :

$$[X]_{\text{excès}} = [X] - [X]_{\text{marin}} \quad (2.21)$$

La contribution des apports marins aux concentrations en ions majeurs a été calculée pour l'ensemble des lacs (Tableau 2.4). On constate que la contribution marine est très faible en moyenne pour le calcium, le magnésium, le potassium et les sulfates, et importante pour le sodium et les chlorures. La contribution marine, pour la somme des cations ou la somme des anions se situe autour de 4 % en moyenne.

#### 2.4.5 Pression partielle de CO<sub>2</sub>

Les eaux de surface ne sont généralement pas en équilibre avec la pression partielle de CO<sub>2</sub> ( $p_{\text{CO}_2}$ ) de l'atmosphère; elles sont le plus souvent sursaturées. Étant donné l'importance des variations de  $p_{\text{CO}_2}$  dans l'interprétation du pH des eaux de surface, on a procédé au calcul de cette quantité pour chacun des lacs.

La pression partielle de CO<sub>2</sub> peut être calculée à partir du pH et des bicarbonates. En effet, on a :

Tableau 2.4 Contribution marine moyenne aux concentrations des ions majeurs dans les lacs

Variables	Contribution (%)
Ca	0,2
Mg	3,9
Na	35,8
K	1,4
SO <sub>4</sub>	1,1
Cl	100,0
∑cations	4,1
∑anions	4,0

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{K_1 K_H} \quad (2.22)$$

où :  $K_1 = 10^{-1,11}$  à  $0^\circ\text{C}$

$K_H = 10^{-6,58}$  à  $0^\circ\text{C}$

Les constantes  $K_1$  et  $K_H$  à  $0^\circ\text{C}$  sont employées pour refléter les conditions de pression partielle de  $\text{CO}_2$  rencontrées en hiver.

Si on calcule le logarithme de  $p_{\text{CO}_2}$ , cette équation devient :

$$\log p_{\text{CO}_2} = \log [\text{HCO}_3^-] - \text{pH} + 7,69 \quad (2.23)$$

Les valeurs de  $p_{\text{CO}_2}$  calculées par cette équation pour chacun des lacs sont présentées à la figure 2.6 sous la forme d'un histogramme de fréquence. On voit que 53,8 % des lacs ont des valeurs de  $p_{\text{CO}_2}$  comprises entre  $10^{-2,7}$  et  $10^{-2,3}$  et que la valeur médiane se situe aux environs de  $10^{-2,5}$ , soit environ 10 fois la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère.

Le pH des lacs peut être corrigé pour les variations partielles de  $p_{\text{CO}_2}$  à partir de l'équation suivante :

$$\text{pH}_{\text{corrigé}} = \text{pH}_{\text{actuel}} + \log p_{\text{CO}_2 \text{ actuel}} - \log p_{\text{CO}_2 \text{ fixé}} \quad (2.24)$$

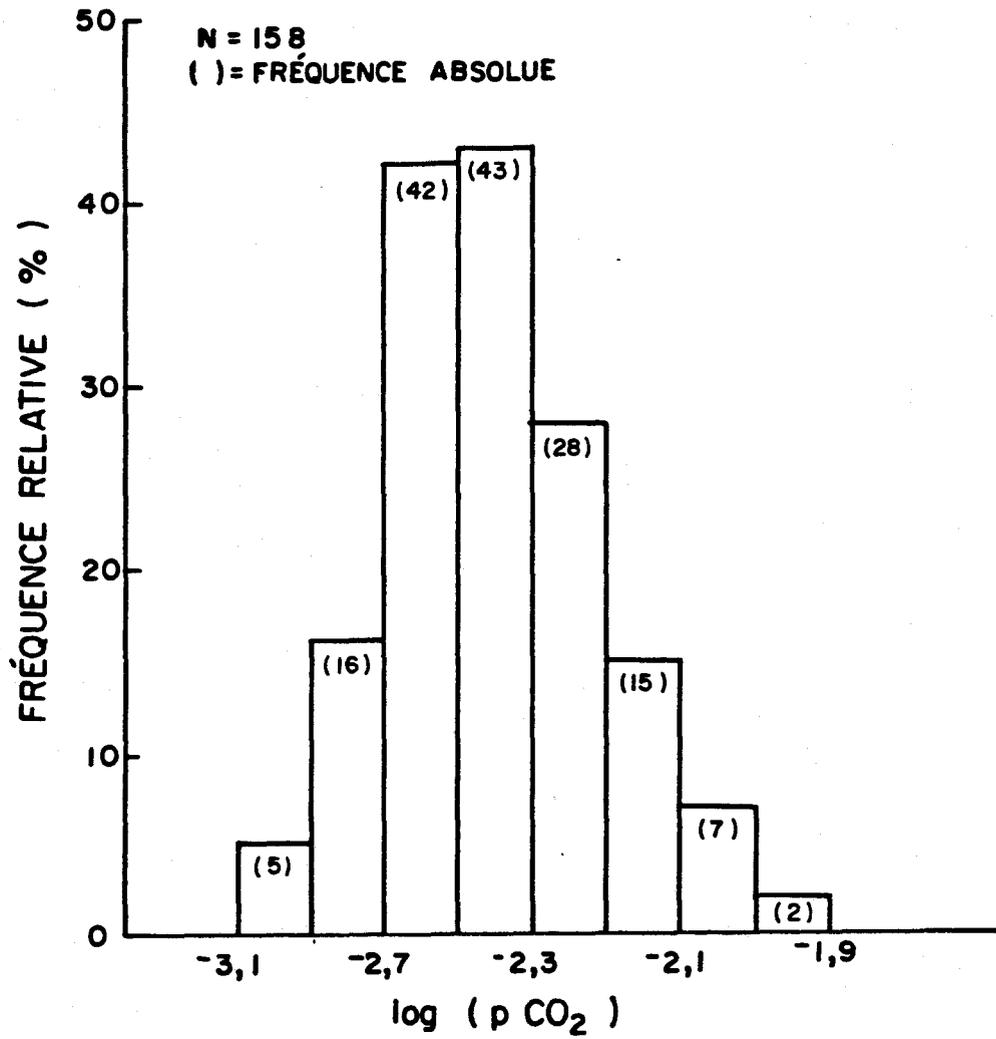


Figure 2.6 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de  $p_{CO_2}$  mesurées pour les lacs de la région d'étude

Si on corrige toutes les valeurs de pH pour un  $p_{\text{CO}_2}$  égal à  $10^{-2,5}$  (la valeur médiane), il peut s'avérer intéressant par la suite de comparer les valeurs de pH corrigé avec les valeurs de pH mesuré (Figure 2.7). L'équation de régression obtenue est la suivante :

$$\text{pH}_{\text{corrigé}} = 0,73 \text{ pH}_{\text{mesuré}} + 1,73 \quad (2.25)$$

Comme on le voit, les corrections pour le pH sont négatives pour les valeurs élevées de pH et deviennent positives pour un pH inférieur à 6,4. La relation calculée montre donc que les valeurs de  $p_{\text{CO}_2}$  sont plus élevées pour les valeurs de pH les plus faibles. Par exemple, lorsque le pH mesuré est de 5,0, la correction pour le pH (0,38) indique que  $p_{\text{CO}_2}$  est approximativement égal à  $10^{-2,1}$ , soit 24 fois la pression partielle de  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère.

## 2.5. CONCLUSION

De cette étape de vérification et de validation des données, on peut retenir les points suivants :

- L'examen des écarts de bilan ionique et de conductivité a permis de vérifier que les données lacustres en ce qui concerne les ions majeurs étaient fiables et de bonne qualité.

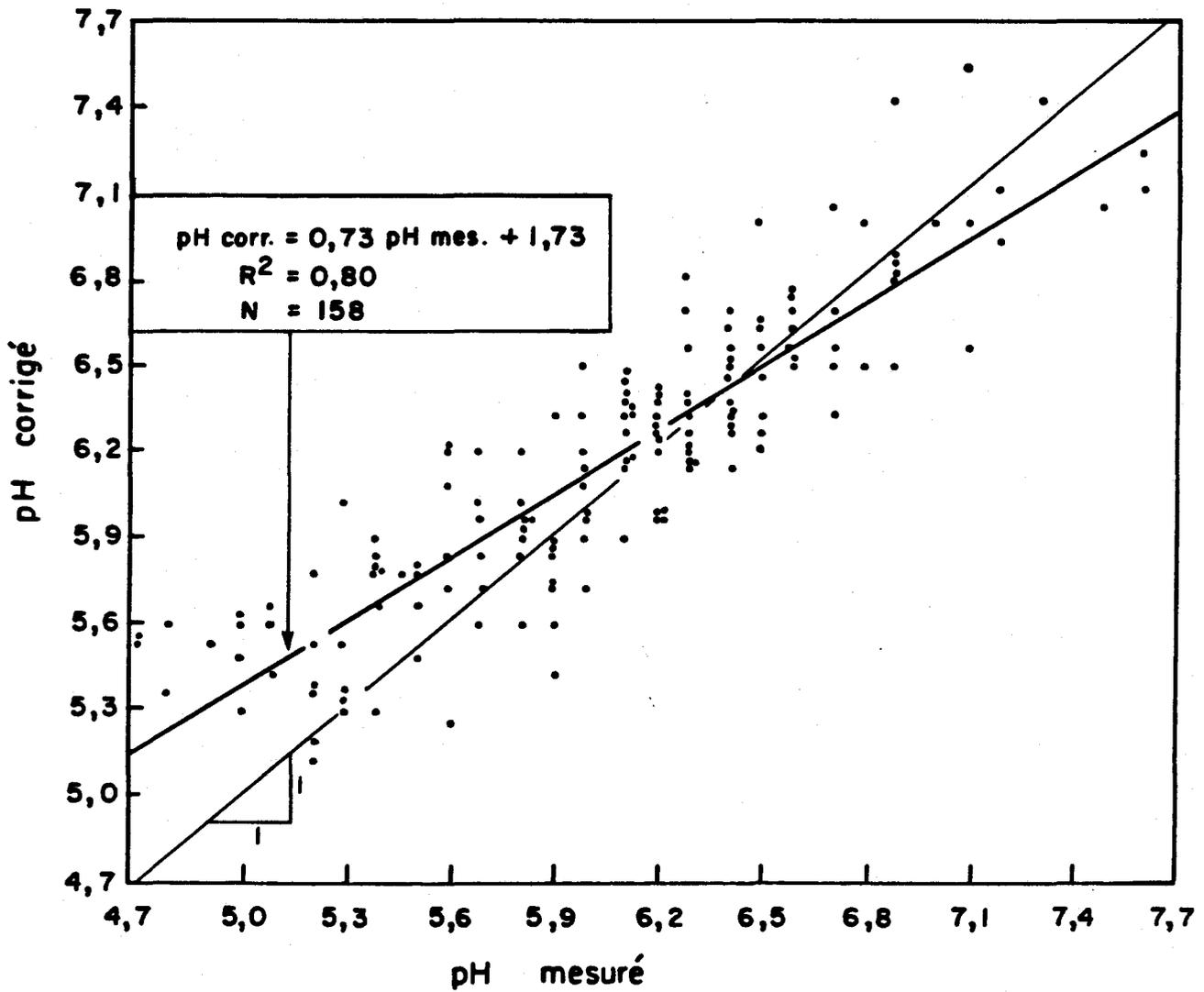


Figure 2.7 : pH corrigé pour une pression partielle de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-2,5}$  atm en fonction du pH mesuré

- La méthode de titrage à double valeur de pH fournit des mesures d'alcalinité qui sont significativement plus faibles en moyenne que celles obtenues par la méthode de titrage Gran. Cette sous-estimation devient relativement plus importante pour les faibles valeurs d'alcalinité.
- La contribution marine est faible en moyenne pour le calcium, le magnésium, le potassium et les sulfates; par contre, cette contribution est relativement importante pour le sodium.
- La pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans les lacs, estimée à partir des mesures de pH et d'alcalinité, est environ 10 fois la pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère.



### 3. ANALYSE DE LA VARIATION SPATIALE DE LA QUALITÉ PHYSICO-CHIMIQUE DES LACS

Dans ce chapitre, on effectue l'analyse et l'interprétation du comportement spatial des variables et des indices les plus importants reliés au processus d'acidification des eaux lacustres. On examine en premier lieu l'évolution spatiale de chacune des variables retenues en faisant ressortir:

- l'importance de la variable comme indicateur du niveau de sensibilité ou d'acidification;
- l'étendue des valeurs obtenues;
- les relations potentielles de cette variable avec la géologie ou la physiographie.
- les points communs et les différences des données analysées avec les résultats d'autres études.

Cette première analyse effectuée en considérant chaque variable individuellement est suivie d'une analyse multivariée où l'on considère globalement un ensemble de variables. Cette analyse est d'abord effectuée en considérant un grand nombre de variables afin d'examiner de manière globale la structure spatiale et les interrelations entre variables. Une seconde analyse multivariée est faite à partir d'un nombre restreint de variables directement reliées au processus d'acidification dans le but de déterminer des zones homogènes qui serviront à l'élaboration du plan d'échantillonnage du futur réseau d'acquisition de données (cf Chapitre 5).

### 3.1 DESCRIPTION DE LA VARIATION SPATIALE DES VARIABLES CHIMIQUES RELIÉES AUX PROCESSUS D'ACIDIFICATION DES EAUX LACUSTRES

Les principales variables qui sont considérées dans cette section sont la conductivité, la somme des cations (Ca, Mg, Na, K), l'alcalinité, les sulfates et le pH. Ces variables sont retenues à cause de leur importance pour estimer la sensibilité à l'acidification (conductivité, somme des cations, alcalinité) ou pour mesurer le niveau d'acidification (pH, sulfates).

#### 3.1.1 La conductivité

La conductivité d'une eau en tant que mesure de son aptitude à conduire l'électricité, est un indicateur global de sa concentration en ions majeurs. Une faible valeur de conductivité caractérise une eau peu minéralisée résultant d'un faible taux d'altération des minéraux du bassin. On reconnaît généralement qu'un lac ayant une conductivité faible (inférieure à 35  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) est sensible à l'acidification par les précipitations acides (OME, 1979).

La distribution spatiale des valeurs de conductivité mesurées pour les lacs de la région d'étude (Figure 3.1) permet une première identification des régions sensibles à l'acidification. Si on fait exception de la partie sud-ouest située près de la rivière Gatineau, on constate que presque toute la région d'étude est sensible à l'acidification. 84 % des lacs de la région ont une conductivité inférieure ou égale à 40  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Figure 3.2). Les

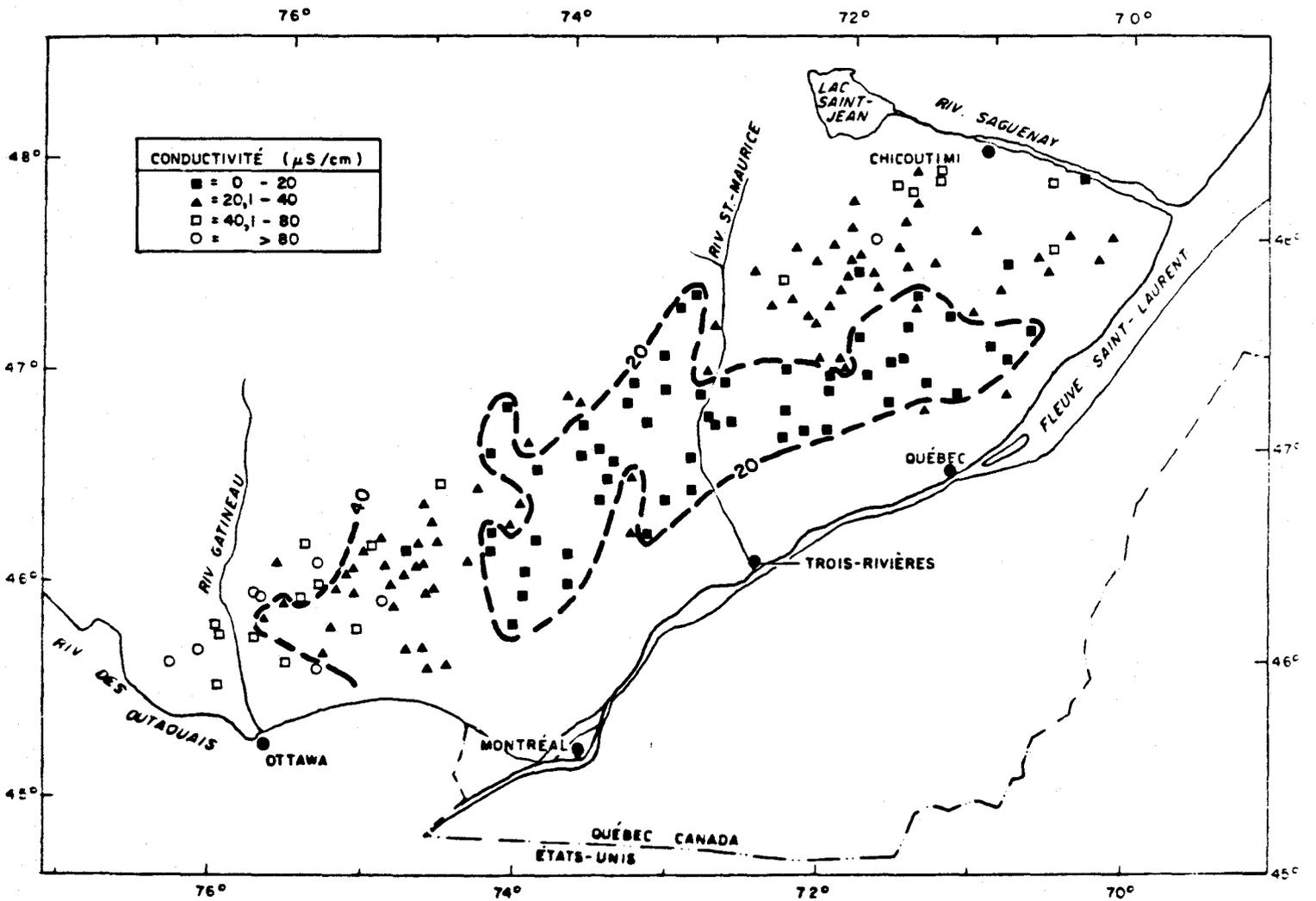


Figure 3.1 : Classification des lacs selon les valeurs de conductivité

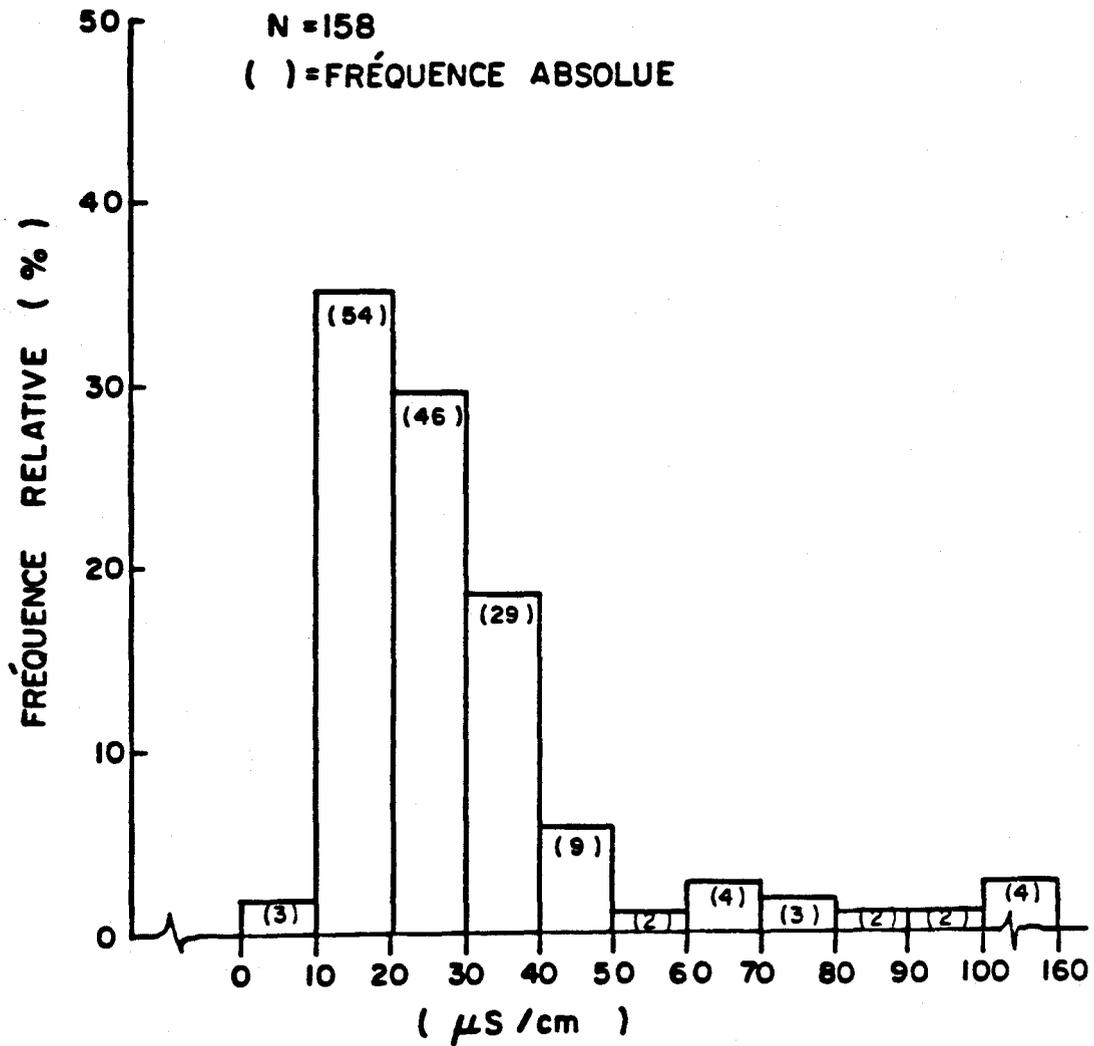


Figure 3.2 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de conductivité mesurées pour les lacs de la région d'étude

valeurs inférieures à  $20 \mu\text{S}/\text{cm}$  (34 % des lacs) délimitent la zone la plus sensible. Cette zone est comprise entre le  $74^{\text{e}}$  et le  $71^{\text{e}}$  degré de longitude et englobe la région située au nord de Montréal, le bassin de la Mauricie, la réserve de Portneuf et la majeure partie de la réserve des Laurentides.

### 3.1.2 La somme des cations

La somme des cations représente la somme des concentrations de calcium, de magnésium, de sodium et de potassium exprimées en eq/L. Puisque la principale source de ces éléments est l'altération chimique des roches et des sols, cette variable reflète plus précisément que la conductivité, la minéralisation d'une eau. La distribution géographique des valeurs de cette variable peut ainsi être plus facilement reliée à la lithologie de la roche en place et aux dépôts de surface.

L'examen de la répartition spatiale des valeurs obtenues pour cette variable (Figure 3.3) montre une distribution similaire à celle obtenue pour la conductivité. Les plus faibles valeurs rencontrées ( $\leq 200 \mu\text{eq}/\text{L}$ ), qui correspondent à 42 % des lacs de la région d'étude (Figure 3.4), forment une bande qui correspond à la zone des valeurs faibles pour la conductivité ( $\leq 20 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) et qui s'étend un peu plus au nord dans la réserve des Laurentides. Les valeurs les plus élevées ( $> 400 \mu\text{eq}/\text{L}$ ) se retrouvent à l'ouest du  $75^{\text{e}}$  degré de longitude dans la région située au nord d'Ottawa. Les



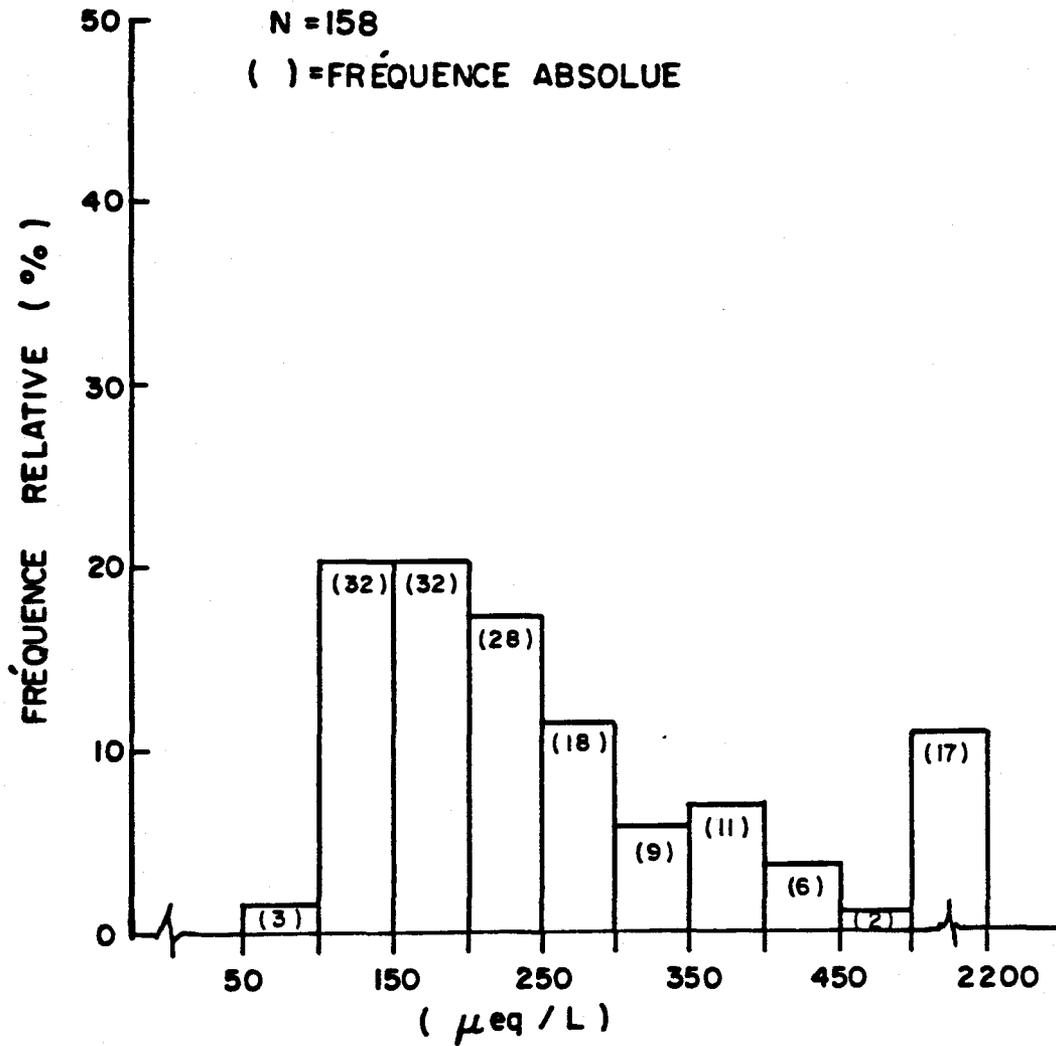


Figure 3.4 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de la somme des cations mesurées pour les lacs de la région d'étude

valeurs intermédiaires apparaissent dans deux régions, l'une située au nord-ouest de Montréal et l'autre dans la partie située au sud et au sud-est du Saguenay - Lac Saint-Jean.

Il faut noter que les valeurs présentées ici pour la somme des cations n'ont pas été corrigées pour l'apport marin. On a en effet montré (cf section 2.4.4) que même si la contribution marine était importante pour le sodium (36 %), elle était plutôt négligeable (environ 4 %) pour la somme des cations. L'interprétation des valeurs présentées pour cette variable peut donc être faite en considérant uniquement la lithologie de la roche en place et les dépôts de surface.

À partir de la composition géologique de la roche en place et des modifications apportées par le transport glaciaire, on peut tenter une interprétation de la distribution des valeurs obtenues. Sur la majeure partie de la région d'étude, la roche en place est composée de granite, gneiss granitique, orthoquartzite et syenite. La composition minéralogique des dépôts de surface n'est pas tellement connue, mais peut être estimée à partir de la composition minéralogique de la roche en place et de la direction probable du mouvement des glaciers. Durant la période de glaciation, les glaciers ont raboté et broyé la roche en place et les débris ainsi formés ont été transportés vers le sud et le sud-ouest, puis déposés sous forme de till (roche en place broyée) ou de sédiments dérivés du till. Dans cette partie du bouclier, la composition minéralogique des dépôts glaciaires n'est généralement pas tellement différente de celle de la roche en place (Lasalle,

1983). La nature peu altérable de la roche en place et des dépôts glaciaires permet d'expliquer les faibles valeurs de minéralisation que l'on retrouve sur la majeure partie de la région d'étude.

Dans la région au nord d'Ottawa, on retrouve du calcaire cristallin qui se prolonge jusqu'au 75<sup>e</sup> degré de longitude, et dont l'abondance diminue en allant vers l'est. Ces roches carbonatées et métamorphisées sont plus facilement altérables que les roches granitiques; leur importance dans la composition de la roche en place peut expliquer le gradient des valeurs obtenues dans la partie ouest de la zone d'étude.

Dans la partie située au sud de la rivière Saguenay, on retrouve des valeurs intermédiaires et élevées de minéralisation qui peuvent être expliquées par l'influence de dépôts calcaires. En effet, on peut s'attendre à retrouver une importante trainée de calcaires vers le sud-est à partir des calcaires paléozoïques qui gisent dans le sous-sol du bassin du lac Saint-Jean (Dionne, 1973).

### 3.1.3 L'alcalinité

L'alcalinité est une mesure de la quantité d'ions  $H^+$  pouvant être neutralisés par une eau sans que le pH de cette eau ne dépasse le point d'équivalence. Puisque l'alcalinité est reconnue comme une variable permettant de déterminer la sensibilité d'un lac à l'acidification, la représentation spatiale des valeurs d'alcalinité (Figure 3.5) permet de constater d'une

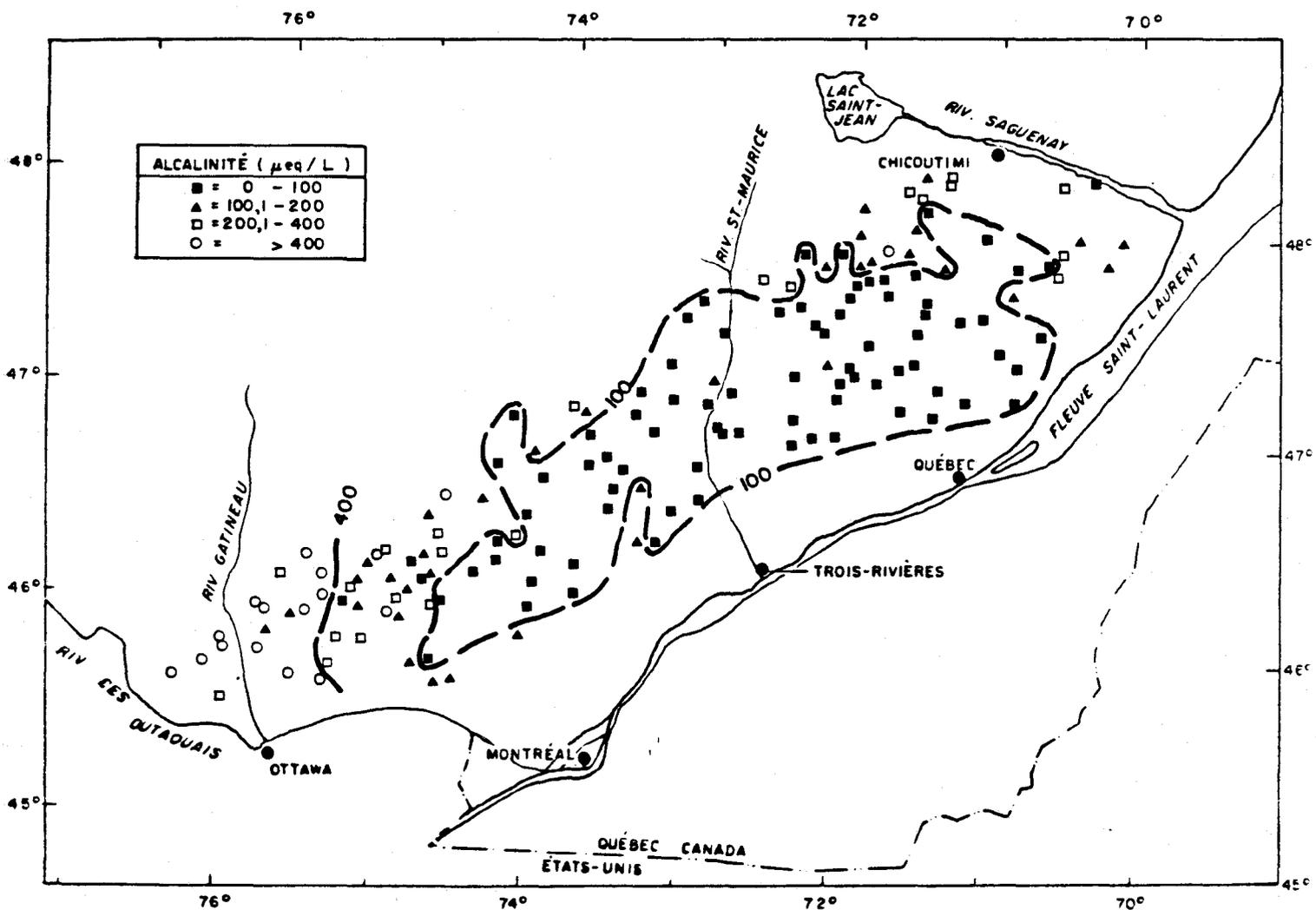


Figure 3.5 : Classification des lacs selon les valeurs d'alcalinité

façon plus évidente la sensibilité à l'acidification du territoire à considérer. L'examen des valeurs présentées montre une distribution spatiale semblable à celle obtenue pour la somme des cations. Les plus fortes valeurs (supérieures à 400  $\mu\text{eq/L}$ ) se retrouvent dans la vallée de l'Outaouais à l'ouest du 75<sup>e</sup> degré de longitude. La majorité des lacs considérés (53 %) ont une alcalinité inférieure à 100  $\mu\text{eq/L}$  (Figure 3.6); les lacs présentant ces faibles valeurs délimitent une zone très sensible s'étendant du Mont-Tremblant (au nord de Montréal) jusqu'aux confins de la réserve des Laurentides. Cette vaste zone correspond de façon assez étroite avec la zone délimitée pour la somme des cations inférieure à 200  $\mu\text{eq/L}$ .

Certaines valeurs critiques d'alcalinité ont été estimées par différents auteurs pour identifier des zones plus ou moins sensibles à l'acidification (OME, 1979; Altshuller et McBean, 1979; Zimmerman et Harvey, 1979; Glass et al., 1980). On reconnaît de façon générale qu'un lac ayant une alcalinité inférieure à 200  $\mu\text{eq/L}$  est vulnérable à l'acidification ; 75 % des lacs de la région d'étude ont une alcalinité inférieure ou égale à ce seuil (Figure 3.6).

La comparaison des valeurs d'alcalinité avec celles obtenues pour la somme des cations peut fournir des indications sur l'impact du transport atmosphérique sur l'acidification des eaux. En effet, puisque la présence des bicarbonates dépend étroitement de l'altération chimique des minéraux, la somme des cations devrait se retrouver en quantité équivalente aux bicarbonates dans un bassin peu ou pas soumis aux retombées acides atmosphériques

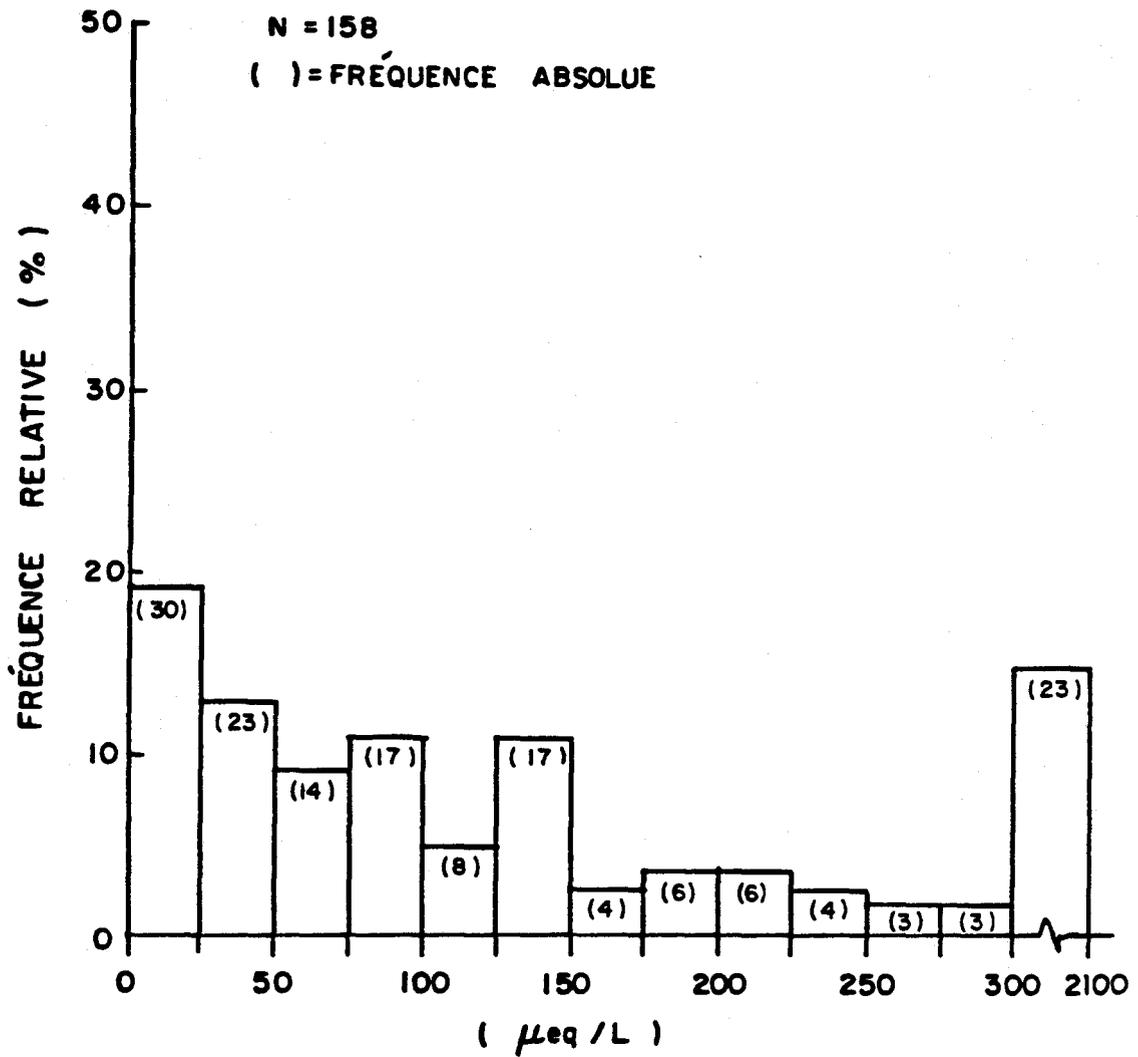


Figure 3.6 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs d'alcalinité mesurées pour les lacs de la région d'étude

et ne comportant pas de source de soufre d'origine géologique. Dans la zone sensible, les valeurs présentées sur les figures 3.3 et 3.5 indiquent que l'alcalinité est environ deux fois plus faible que la somme des cations, ce qui suggère que l'acide sulfurique d'origine atmosphérique participe activement au processus d'altération chimique.

#### 3.1.4 Les sulfates

Dans les régions où l'apport géologique en sulfates est négligeable, la mesure des sulfates dans les lacs permet d'évaluer l'importance des retombées atmosphériques du soufre. Dans la partie du bouclier, qui constitue la région d'étude, les données géologiques actuelles suggèrent que les minéraux susceptibles de libérer des ions sulfates sont seulement présents à l'état de trace (Lasalle, 1983). Dans les eaux de surface drainant le bouclier, il semble donc que les sulfates que l'on y retrouve proviennent en majeure partie des précipitations atmosphériques, puisqu'ils sont un des constituants dissous les plus importants dans les eaux de pluie et dans la neige au Québec (Altshuller et McBean, 1980).

La distribution spatiale des valeurs de sulfates mesurées dans cette étude est fournie à la figure 3.7; la figure 3.8 présente leur histogramme de fréquence. Il faut noter que les valeurs de sulfates n'ont pas été corrigées pour l'apport marin puisque cet apport est négligeable (1 % en moyenne). L'examen des variations spatiales montre un gradient bien distinct des concentrations dans la direction sud-ouest nord-est. Les concentrations

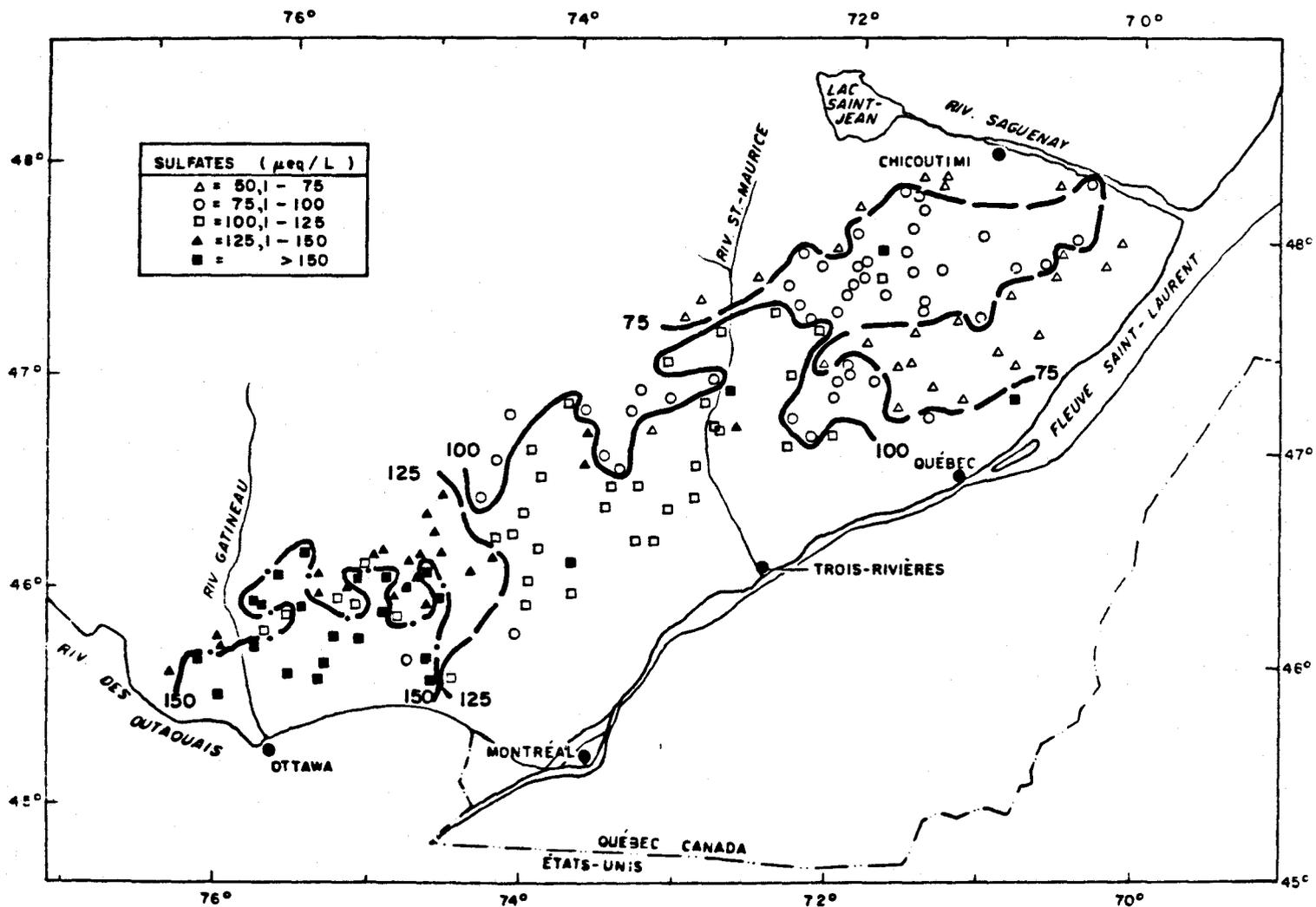


Figure 3.7 : Classification des lacs selon les valeurs de sulfates

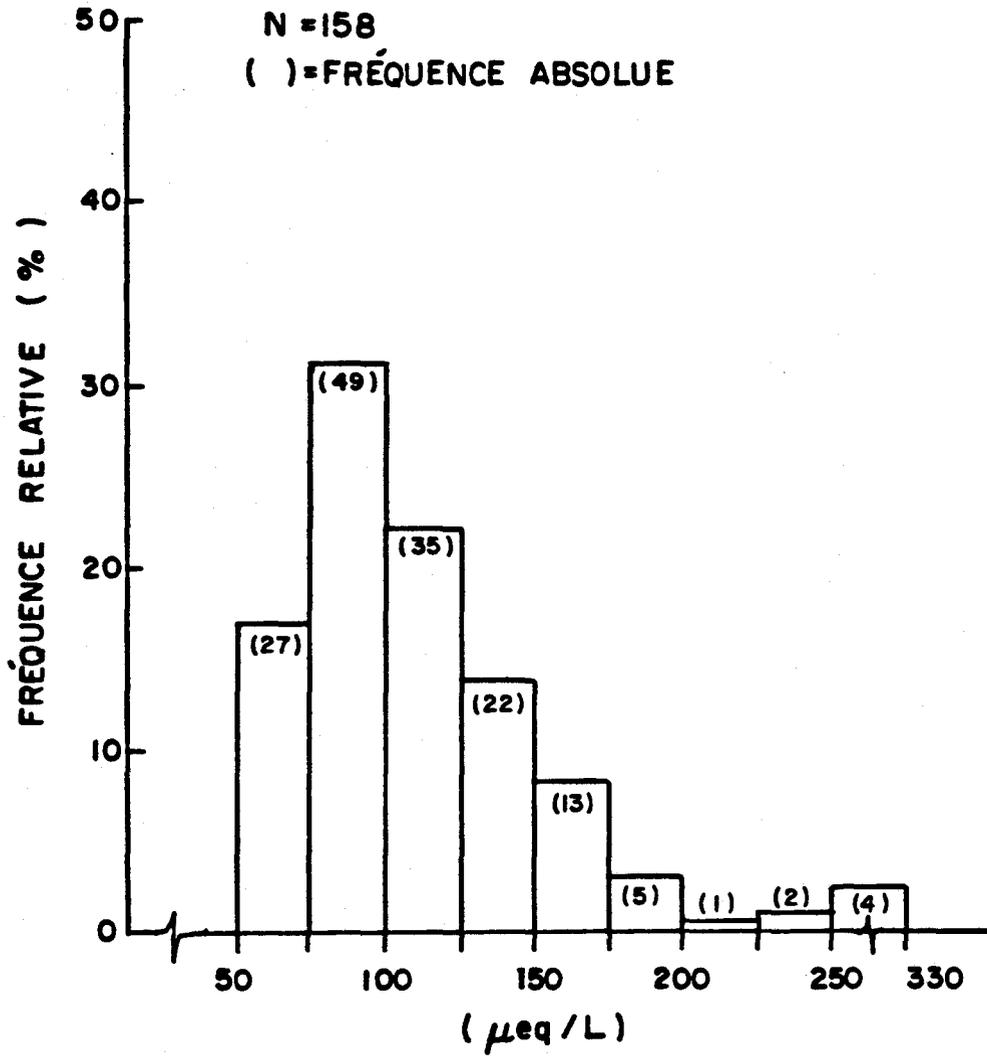


Figure 3.8 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de sulfates mesurées pour les lacs de la région d'étude

observées dans la partie sud-ouest dépassent 150  $\mu\text{eq/L}$  (8 % des lacs) et diminuent progressivement vers le nord-est jusqu'à des valeurs comprises entre 50 et 75  $\mu\text{eq/L}$ . Du côté ouest du massif du Mont-Tremblant (entre le 74<sup>e</sup> et le 75<sup>e</sup> degré de longitude), on note au niveau de 125  $\mu\text{eq/L}$  une séparation très nette des lacs en deux groupes de valeurs élevées ou faibles; il semblerait que le massif montagneux ait un effet de barrière pour le transport atmosphérique des sulfates. Dans la région située au nord de la ville de Québec, on observe aussi une autre séparation bien distincte; les lacs de la partie sud de la réserve des Laurentides se retrouvent dans la zone des 50-75  $\mu\text{eq/L}$  alors que les lacs de la partie nord sont dans la zone des 75-100  $\mu\text{eq/L}$ .

Le gradient de concentration des sulfates est similaire à celui observé dans une étude antérieure par Bobée et al. (1982); l'isoline de 100  $\mu\text{eq/L}$  passe à peu près aux mêmes endroits. Ce gradient s'explique bien par l'influence du transport atmosphérique. Les plus fortes concentrations sont en effet observées près des zones fortement industrialisées situées aux États-Unis, tandis que les plus faibles le sont dans les zones plus éloignées des sources d'émission. En ce qui concerne la région de la réserve des Laurentides, la différence de concentrations observée entre la partie nord et la partie sud est difficilement explicable en termes d'éloignement des sources d'émission. Il semble donc que ces variations à une échelle plus locale doivent être expliquées par d'autres facteurs (physiographie, climat, végétation).

Selon Harvey et al. (1981), la limite supérieure des concentrations de fond des sulfates dans les lacs du bouclier est d'environ 60 µeq/L, tandis que la valeur la plus probable se situerait plus près de 30 µeq/L. Cette valeur probable se compare très bien avec la valeur moyenne de 33 µeq/L calculée par Bobée et al. (1982) pour 22 lacs du Nouveau-Québec situés dans une région non influencée par les précipitations acides. Pour la région d'étude, les concentrations de sulfates seraient donc de deux à cinq fois supérieures aux concentrations de fond, selon qu'on se situe dans le Saguenay - Lac Saint-Jean ou dans la vallée de l'Outaouais.

### 3.1.5 Le pH

Le pH du milieu aquatique résulte principalement de réactions d'échange de cations et de dissolution des minéraux lorsque les eaux de précipitation interagissent sur le bassin avec les différentes couches du sol, les dépôts de surface et la roche en place. Des interactions entre les précipitations et les composantes biologiques du bassin impliquent également les ions H<sup>+</sup>. Les principaux processus biologiques qui modifient le pH des écosystèmes aquatiques ont été résumés par Weber et Stumm (1963) et impliquent des réactions de photosynthèse, de respiration, de production de méthane, de nitrification, de dénitrification, d'oxydation de sulfures et de réduction des sulfates. Parmi ces réactions, la photosynthèse et la respiration ainsi que la réduction des sulfates sont des processus importants (Harvey et al., 1981).

La distribution spatiale des valeurs de pH pour les lacs de la région d'étude est présentée à la figure 3.9. Malgré une structure spatiale moins bien définie que pour les quatre autres variables considérées précédemment, on arrive à distinguer des zones de valeur faible ou élevée. Les valeurs de pH inférieures à 5,5 qui correspondent à 16 % des lacs (Figure 3.10) se retrouvent principalement dans la vallée de la Mauricie, dans la réserve de Portneuf et dans la partie sud de la réserve des Laurentides. Cette zone de valeurs faibles correspond sensiblement à la zone la plus sensible identifiée à partir de l'alcalinité, la somme des cations et la conductivité. Quant aux valeurs de pH élevées ( $> 6,0$ ), on les retrouve principalement dans la zone de minéralisation élevée localisée dans la vallée de l'Outaouais et dans la région située au nord de la réserve des Laurentides.

L'histogramme des fréquences des valeurs de pH pour les lacs de cette étude (Figure 3.10) ne présente pas l'allure bimodale, observée par Bobée et al. (1982) sur des lacs du bouclier. La fréquence la plus élevée est obtenue pour l'intervalle de pH compris entre 6,0 et 6,5. La différence observée entre les deux types de distribution pourrait être expliquée par des proportions différentes, dans les deux études, de lacs dont la composition des eaux est influencée par la présence de roches calcaires dans le bassin versant. D'autres facteurs tels que la variation saisonnière et le choix du type de lacs pourraient également être responsables de cette différence.

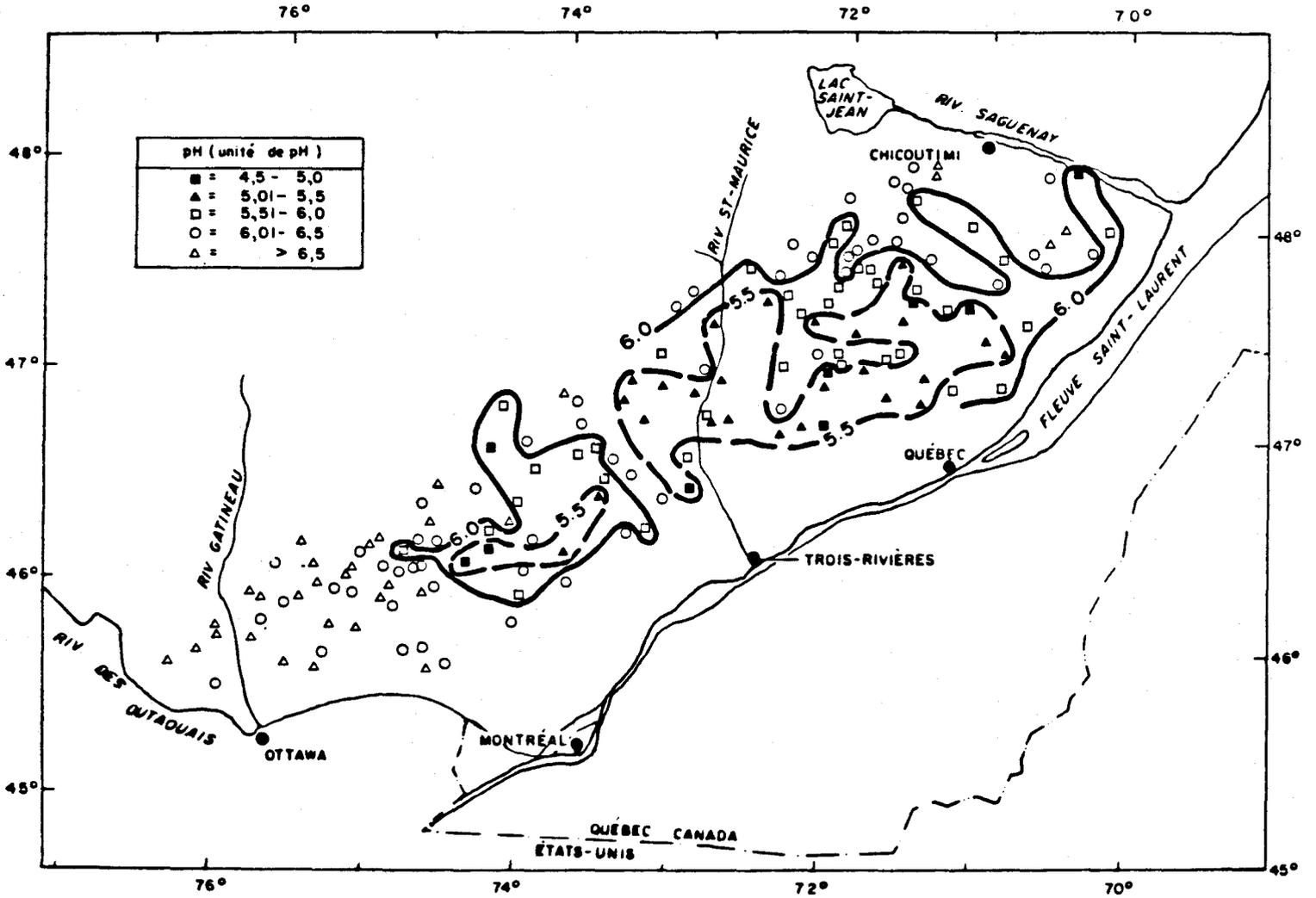


Figure 3.9 : Classification des lacs selon les valeurs de pH

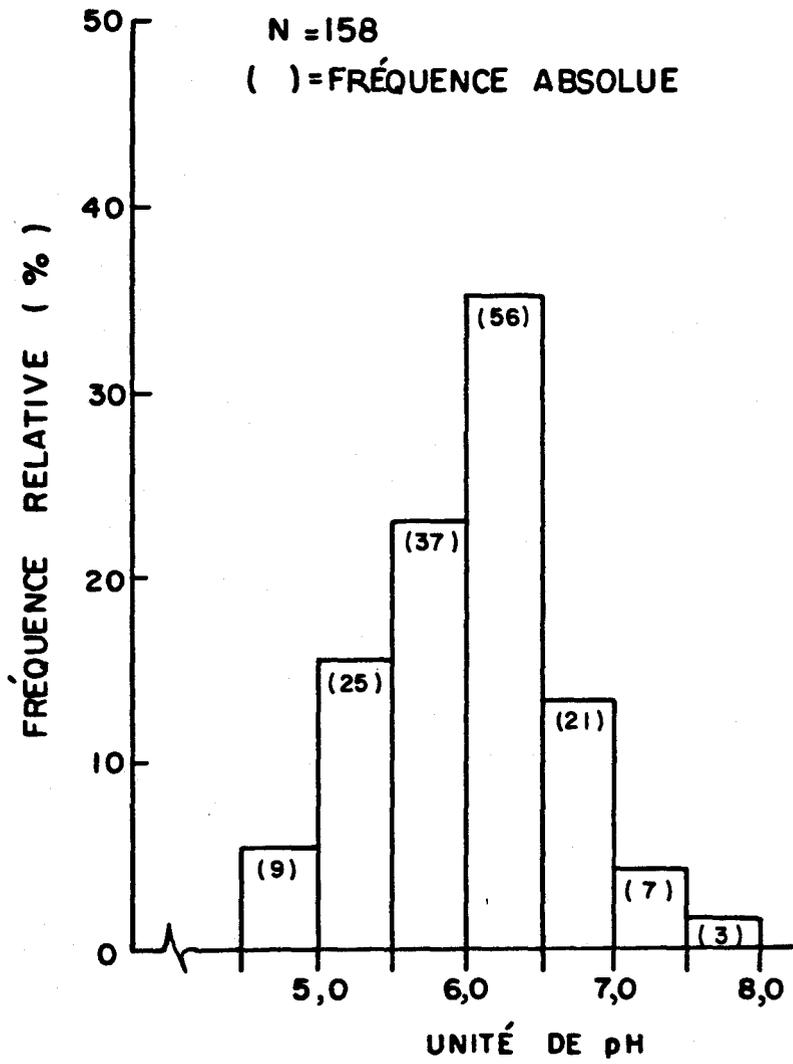


Figure 3.10 : Histogramme des fréquences relatives et absolues des valeurs de pH mesurées pour les lacs de la région d'étude

### 3.2 ANALYSE GLOBALE DE LA VARIATION SPATIALE DE L'ENSEMBLE DES VARIABLES MESURÉES

L'analyse effectuée pour chacune des variables les plus directement associées au processus d'acidification a permis d'obtenir une première description du territoire, et d'identifier pour chacune des variables considérées, des régions sensibles à l'acidification et des zones qui subissent des retombées atmosphériques importantes. Dans ce qui suit, on vise, par l'emploi de méthodes multivariées, à décrire globalement la variabilité spatiale et à déterminer à l'intérieur de la région d'étude un certain nombre de zones homogènes de sensibilité plus ou moins élevée ou d'acidification plus ou moins avancée. Cet objectif est atteint en effectuant :

- l'analyse du comportement spatial de l'ensemble des variables dans une optique de connaissance des processus se déroulant sur la région d'étude;
- l'analyse du comportement spatial d'un nombre réduit de variables chimiques reliées directement au processus d'acidification en vue de déterminer des zones homogènes de qualité qui serviront de base à l'élaboration du plan d'échantillonnage d'un futur réseau d'acquisition de données (cf Chapitre 5).

### 3.2.1 Description de l'approche utilisée

#### a) Classement des variables

Pour atteindre l'objectif défini précédemment, l'approche utilisée consiste d'abord à classer les variables selon l'importance ou le type d'information fournie. Parmi la gamme des variables physico-chimiques mesurées au laboratoire (cf section 2.3), quatre d'entre elles sont de première importance pour caractériser le processus d'acidification :

- le pH;
- les sulfates;
- l'alcalinité;
- et la somme des cations (Ca + Mg + Na + K).

Les deux premières variables donnent des informations sur le niveau d'acidification, tandis que les deux autres permettent d'estimer le niveau de sensibilité.

Pour des raisons pratiques, on a retenu la somme des cations bivalents (Ca + Mg) plutôt que la somme des cations (Ca + Mg + Na + K). En effet, l'information supplémentaire apportée par le sodium et le potassium, qui représentent environ 15 % de la somme des cations, est affaiblie par des variations attribuables à des facteurs autres que l'altération chimique. Par exemple, la contribution marine de sodium n'est pas négligeable (environ 35 % en moyenne; cf section 2.4.4) et ne peut être déterminée précisément.

Les autres variables qui apparaissent dans le tableau 3.1 ont été classées en 2<sup>e</sup> ordre ou 3<sup>e</sup> ordre d'importance selon le poids que l'on voulait leur attribuer dans l'analyse globale de la variabilité spatiale. En plus de tenir compte de l'importance de la variable pour le phénomène d'acidification, on considère dans le classement, son niveau de résolution analytique, la redondance dans l'information et l'intérêt pour la connaissance générale des processus d'acidification.

C'est ainsi que la deuxième catégorie comprend la conductivité, le sodium, la couleur, l'aluminium et le manganèse à cause de l'intérêt de ces variables dans la connaissance des processus d'acidification. Par contre, les nitrates et le phosphore inorganique sont conservés dans cette classe, car ils présentent un intérêt pour la connaissance du niveau d'eutrophisation des lacs. Le calcium, le magnésium et la somme des cations bien qu'étant des variables importantes apparaissent dans la 3<sup>e</sup> catégorie, car ils conduisent à une information redondante avec la variable (calcium + magnésium) déjà retenue. Enfin, le potassium, les chlorures, le fer et le zinc se retrouvent dans ce troisième groupe parce qu'ils présentent un certain intérêt dans la compréhension des processus en général.

Parmi l'ensemble des données recueillies au cours de la présente étude, on dispose, en outre, de données relatives à huit variables physiographiques. Ces variables sont l'altitude du lac, la superficie du bassin versant, la superficie du lac, le rapport de la superficie du bassin versant sur la superficie du lac, la profondeur du lac au point d'échantillonnage, la valeur moyenne annuelle de précipitation de 1930 à 1960, la latitude et

Tableau 3.1 : Classification des variables physico-chimiques selon trois niveaux d'importance pour l'analyse globale de la variabilité spatiale

1er ordre	2e ordre	3e ordre
pH	Conductivité	Calcium
Sulfates	Couleur	Magnésium
Alcalinité	Aluminium	Potassium
Calcium + magnésium	Manganèse	Chlorures
	Nitrates	Fer
	Phosphore inorganique	Zinc
	Sodium	Somme des cations

la longitude. Les données de latitude et de longitude ont été converties en coordonnées cartésiennes au moyen de la projection conique de Lambert. Les coordonnées  $x$  et  $y$  qui définissent la position ont ensuite été transformées en coordonnées  $x'$  et  $y'$  par une rotation d'axes qui rend les axes  $x'$  et  $y'$  respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe Québec-Montréal. Par cette transformation, on obtient ainsi des vecteurs de positionnement qui sont mieux adaptés à la forme et à l'orientation de la région d'étude.

b) Méthodes multivariées

L'analyse factorielle des correspondances (AFC) et la classification ascendante hiérarchique (CAH) sont les deux méthodes statistiques multivariées qui ont été choisies pour analyser le comportement spatial de l'ensemble des variables mesurées. Le potentiel d'utilisation et l'intérêt de l'utilisation conjointe de ces deux méthodes, pour l'analyse globale de données de qualité, ont déjà été mis en évidence (Lachance et al., 1979; Bobée et al., 1981; Lachance et Bobée, 1982; Bobée et al., 1983). Une description des principales caractéristiques de ces deux méthodes a été donnée par Lachance et al. (1979).

L'analyse factorielle des correspondances (Benzecri et al., 1976; Lebart et Fenelon, 1973) est une méthode qui permet d'obtenir des représentations synthétiques de vastes tableaux à deux dimensions et d'en décrire les principales caractéristiques. Il s'agit en fait d'une analyse en composantes principales considérant une métrique (distance) particulière entre points représentatifs; cette méthode possède de nombreux avantages sur l'analyse en composantes principales (symétrie, stabilité en particulier).

De manière sommaire, l'AFC permet de déterminer les axes principaux du nuage des  $p$  points variables et du nuage des  $n$  points stations et de projeter ensuite simultanément les points de chaque nuage dans le plan des axes principaux pris deux à deux. Dans ce mode de représentation, la proximité entre deux points variables ou deux points stations indique une similitude de variation ou de comportement. Lorsqu'on superpose les plans des axes obtenus pour les variables et ceux obtenus pour les stations, on peut caractériser chaque groupe de stations par une ou plusieurs variables d'après leur proximité ou leur éloignement du groupe de stations. En effet, en vertu du principe barycentrique spécifique à l'AFC, chaque point variable (ou point station) est en projection sur un axe, le barycentre, à un coefficient près, des points stations (ou points variables).

Une autre particularité de l'AFC consiste en la possibilité de considérer dans l'analyse des points supplémentaires (représentatifs de variables ou de stations). Ces points n'ayant aucun poids dans l'analyse, ils ne conditionnent pas la détermination des axes principaux, mais ils peuvent cependant être représentés graphiquement dans l'espace factoriel. Leur position dans l'espace factoriel peut fournir une aide utile dans l'interprétation.

Suite à l'application de l'AFC, l'examen des proximités entre les points dans l'espace factoriel est rendu plus objectif et plus systématique par l'utilisation de la méthode de classification ascendante hiérarchique (Jambu, 1978). La CAH permet, à partir des distances entre chaque paire de points, de regrouper de manière automatique et selon des critères d'agrèga-

tion choisis, les points observations ou les points variables en classes et d'ordonner les groupes de points de façon à visualiser la hiérarchie du classement.

c) Choix des variables

Le précédent classement des variables selon différents niveaux d'importance peut maintenant être utilisé dans le choix des variables retenues pour les deux types d'analyse de la variabilité spatiale. Dans la poursuite du premier objectif qui consiste à décrire globalement le comportement spatial de l'ensemble des variables dans une optique de connaissance générale, on est amené à retenir le plus grand nombre possible de variables. Il s'avère préférable cependant de conserver comme variables actives dans l'analyse, les variables physico-chimiques de 1<sup>er</sup> ordre et 2<sup>e</sup> ordre et de considérer en tant que variables supplémentaires les variables physiographiques et les variables physico-chimiques de 3<sup>e</sup> ordre. Les variables physiographiques ne décrivant pas la qualité du milieu aquatique, il est tout à fait logique de les considérer dans l'analyse en tant que variables explicatives et non comme variables actives. Parmi les variables physico-chimiques du troisième groupe, on retrouve soit des variables redondantes avec celles du premier groupe (Ca, Mg, somme des cations), soit des variables présentant un intérêt limité pour l'objectif visé (K, Cl, Fe, Zn). Leur présence dans l'analyse comme variables actives aurait nui à la stabilité de l'analyse ou alourdi l'interprétation en donnant un poids trop important à certaines variables.

Pour atteindre le second objectif qui consiste à analyser le comportement spatial de variables chimiques d'acidification en vue de déterminer des zones homogènes de qualité en relation avec le processus d'acidification, les quatre variables retenues sont le pH, l'alcalinité, les sulfates et la somme des concentrations de calcium et magnésium. Ces variables ont été classées de première importance pour l'information qu'elles fournissent sur le niveau de sensibilité ou d'acidification des lacs. Il faut se rappeler que les zones homogènes qui seront déterminées serviront principalement à définir le plan d'échantillonnage d'un futur réseau rationnel de surveillance de l'acidification des eaux de surface (cf Chapitre 5). Dans cette optique, le nombre de variables utilisées pour l'optimisation du plan d'échantillonnage doit être limité au minimum.

### 3.2.2 Analyse du comportement spatial de l'ensemble des variables

#### a) Codage binaire

La matrice de données à partir de laquelle sera effectuée l'analyse de la variabilité spatiale comporte un grand nombre de variables qui n'ont pas toutes la même gamme de variation. Chaque valeur  $X_{ij}$  du tableau à traiter,  $i$  étant l'indice des lacs et  $j$  l'indice des variables mesurées, est transformée en un vecteur ligne binaire (c'est-à-dire contenant seulement des "0" ou des "1"). Le nombre de positions dans ce vecteur ligne dépend du nombre de classes choisi, chaque classe correspondant à un intervalle de variation. Le nombre de classes choisi résulte d'un compromis entre la perte d'informa-

tion résultant du codage et la signification physique attribuée à chacune des classes. Pour la majorité des variables considérées (actives et supplémentaires), on a choisi de distinguer cinq classes quasi-équiprobables (c'est-à-dire d'effectifs à peu près identiques). En ce qui concerne les variables actives  $\text{NO}_3$ , P inorganique, Al et Mn, on a jugé préférable de distinguer seulement trois classes équiprobables; une analyse préliminaire des données, faite en considérant pour ces variables cinq classes, a en effet montré que les fluctuations, attribuables à des erreurs d'échantillonnage et de mesure, pouvaient être plus grandes que l'intervalle correspondant à la classe.

Le tableau 3.2 fournit la liste des seuils utilisés pour le codage des variables actives et supplémentaires. La classe 1 représente une valeur de variable inférieure au seuil A, la classe 2, une valeur comprise entre les seuils A et B et ainsi de suite. Par exemple, une valeur de sulfates égale à  $105 \mu\text{eq/L}$  est remplacée par le vecteur (0, 0, 1, 0, 0) puisque la valeur 105 est comprise entre les seuils B et C.

Le codage des données permet d'uniformiser les plages de variation, tout en éliminant l'effet des valeurs anormalement élevées ou faibles. Cette transformation initiale des données conduit à une plus grande stabilité dans l'analyse sans perte significative d'information et permet d'atteindre ainsi un niveau d'interprétation plus fin.

Tableau 3.2 : Valeurs des seuils utilisés pour chaque variable dans le code binaire des données du projet Inventaire

Variables		Seuils			
		A	B	C	D
A c t i v e s	SQ <sub>t</sub> (µeq/L)	77,0	95,0	118,0	152,0
	pH	5,45	5,95	6,25	6,65
	Alcalinité (µeq/L)	30,0	80,0	145,0	310,0
	Ca + Mg (µeq/L)	110,0	158,0	227,0	365,0
	Conductivité (µS/cm)	16,5	22,5	29,5	45,0
	Na (µeq/L)	20,5	24,5	29,0	37,0
	Couleur (Pt)	12,5	20,5	34,5	46,0
	Al (µg/L)	44,5	90,0		
	Mn (µg/L)	10,5	19,5		
	NO <sub>3</sub> (µeq/L)	2,5	4,5		
	P inorganique (µg/L)	12,5	18,5		
S u p p l é m e n t a i r e s	Altitude (m)	311,0	356,0	448,0	609,0
	Sup. B. V. (km <sup>2</sup> )	0,585	0,785	1,165	2,00
	Sup. lac (km <sup>2</sup> )	0,075	0,105	0,145	0,26
	Sup. B. V /Sup. Lac	5,15	6,60	8,25	12,2
	Profondeur (m)	4,3	7,3	11,3	18,7
	Pluie (cm)	85,0	95,0	105,0	125,0
	Dir. N.E.	-7,0	-0,7	5,6	9,0
	Dir. N.W.	1,50	2,65	3,55	4,32
	K (µeq/L)	4,7	7,0	9,8	14,5
	Cl (µeq/L)	7,5	10,3	13,0	17,3
	Fe (µg/L)	15,0	55,0	115,0	220,0
Zn (µg/L)	1,5	4,5	7,5	15,5	
Ca (µeq/L)	85,0	117,0	175,0	295,0	
Mg (µeq/L)	29,0	40,0	52,0	82,0	
∑ cations (µeq/L)	148,6	200,0	267,0	410,0	

b) Axes principaux

Dans une première étape, l'AFC a été appliquée sur le tableau des données binaires comprenant 47 colonnes (sept variables actives divisées en cinq classes et quatre variables actives divisées en trois classes) et 158 lignes (lacs). Au moyen de cette méthode, on obtient une représentation synthétique dans un espace factoriel de ce vaste ensemble de valeurs. Les premiers axes principaux de cet espace expliquent les pourcentages de variabilité suivants par ordre décroissant :

Axe factoriel	1	2	3	4	5
Variabilité relative (%)	13,1	9,8	6,9	5,9	5,4
Variabilité cumulée (%)	13,1	22,9	29,8	35,8	41,1

Les premiers axes principaux expliquent de faibles pourcentages de variabilité de telle sorte qu'avec 10 axes, seulement 60 % de la variabilité totale est expliquée et qu'il faut considérer au moins 20 axes pour en expliquer environ 85 %. Les faibles pourcentages de variance expliquée sur les premiers axes principaux sont dus au nombre important de vecteurs colonnes (47) et fournissent de plus une indication qu'un bon nombre de variables sont faiblement interreliées entre elles.

c) Groupement des points-variables

La projection des points variables sur les plans des premiers axes principaux pris deux à deux permet habituellement de décrire les principales relations entre variables et de donner un sens physique aux premiers axes principaux. Cependant, l'examen des proximités entre les points, dont découle l'interprétation, est aride en raison du nombre élevé de points représentés (47) et du grand nombre d'axes factoriels à considérer. On a donc appliqué la CAH aux coordonnées des points variables dans l'espace factoriel afin d'analyser les proximités entre points variables. On a ainsi obtenu une classification des points variables en neuf groupes; la représentation de la hiérarchie du classement est indiquée à la figure 3.11 et la composition des neuf groupes de points variables est définie au tableau 3.3. On a calculé, en outre, les coordonnées des centres de gravité des groupes sur les cinq premiers axes factoriels (Figure 3.11); l'examen de leur position dans les plans des premiers axes principaux pris deux à deux enrichit l'interprétation des interrelations entre les groupes et permet d'attribuer un sens physique aux premiers axes factoriels.

La variabilité spatiale des variables considérées peut donc être décrite globalement à partir de l'information obtenue dans cette classification en :

- examinant la composition de chacun des groupes;
- interprétant la signification de cette composition en termes d'interrelations entre variables.

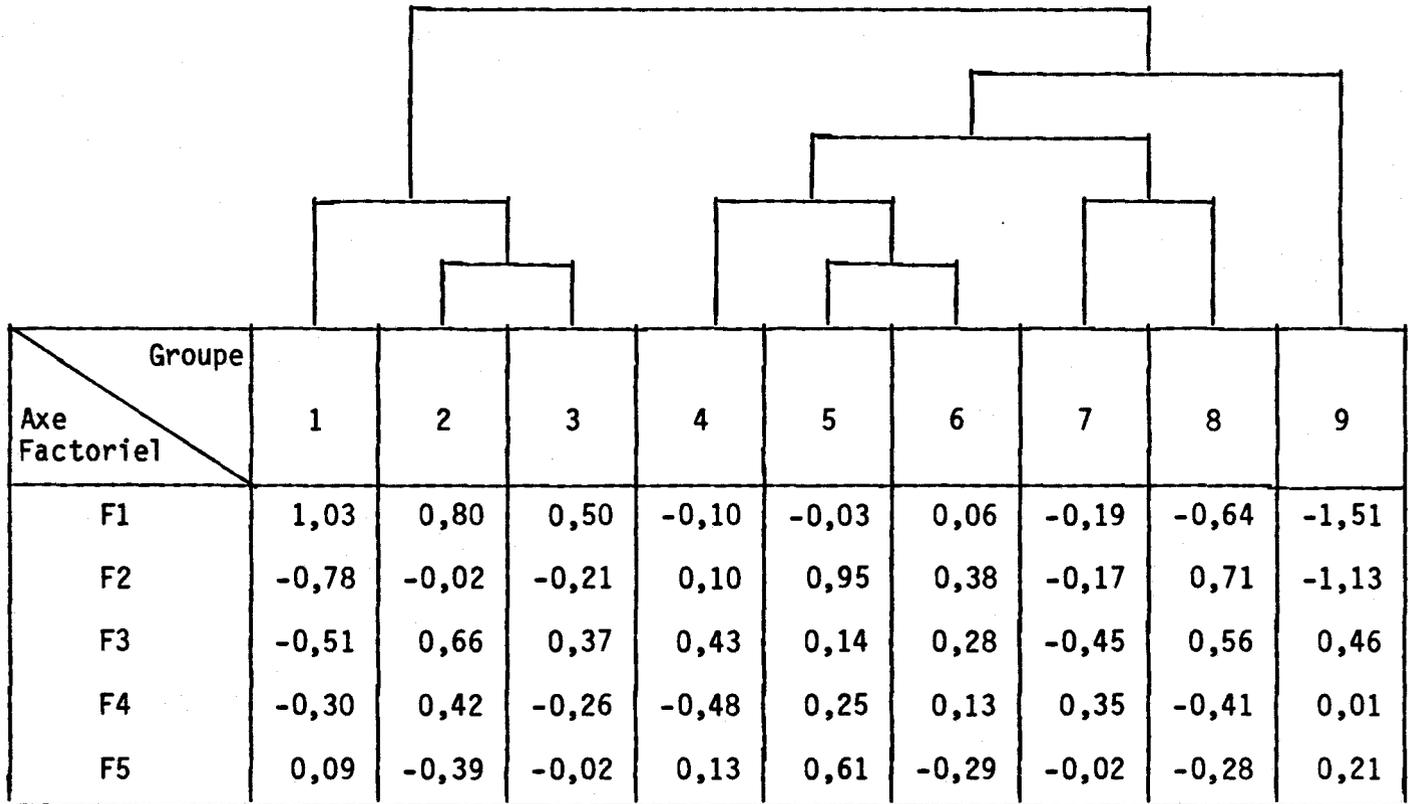


Figure 3.11 : Classification hiérarchique des neuf groupes de points variables et coordonnées de leur centre de gravité sur les cinq premiers axes factoriels

Tableau 3.3 : Répartition des classes des variables actives entre les neuf groupes de la CAH et identification des classes des variables supplémentaires se trouvant à proximité de ces groupes\*

Variables		Classes des variables composant le groupe								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
A c t i v e s	SO <sub>4</sub>		3		2			1,4		5
	pH	1	2			3			4	5
	Alcalinité	1	2			3			4	5
	Ca + Mg	1	2			3			4	5
	Conductivité	1		2			3		4	5
	Na	1		2	5		3		4	
	Couleur			5	3		4	1,2		
	Al			E	I		I	F		
	Mn			E	I		I	F		
	NO <sub>3</sub> P inorganique				E		I	F		
S u p p l é m e n t a i r e s	Altitude	5			4		3	2		1
	Sup. B. V.			3	5	4	1	2		
	Sup. lac			2	5	4	1	3		
	Sup. B. V./Sup. lac			4,5		3		1,2		
	Profondeur			2		1,3		4,5		
	Pluie	5	1		4	3		2		
	Dir. N.E. Dir. N.W.	4,5	3	2 1,4		5	3	2		1
K C l F e Z n C a M g ∑ cations	K			1	5	4		2,3		
	Cl				5	2,3,4		1		
	Fe			4	3	2	5	1		
	Zn			4		1,2		3,5		
	Ca	1	2			3			4	5
	Mg	1	2				3		4	5
∑ cations	1	2			3			4	5	

\* Le code pour les variables décomposées en trois classes est : F = faible; I = intermédiaire; E = élevé; le code pour les variables décomposées en cinq classes est : 1; 2; 3; 4; 5

d) Composition des groupes

Parmi les neuf groupes, on en retrouve cinq (1, 2, 5, 8 et 9) composés presque essentiellement de variables de minéralisation (alcalinité, Ca + Mg, pH, conductivité) et quatre (3, 4, 6 et 7) comprenant principalement les autres variables (SO<sub>4</sub>, Na, couleur, Al, Mn, NO<sub>3</sub> et P inorganique). On peut identifier les variables qui sont fortement reliées entre elles en examinant si les points représentant la même classe ou la classe opposée se retrouvent dans le même groupe ou dans un groupe très voisin. On trouve ainsi que l'alcalinité, le pH et Ca + Mg sont les plus étroitement associés sur tout leur intervalle de variation. La conductivité est reliée assez fortement à ces trois variables, les classes intermédiaires 2 et 3 se retrouvant dans des groupes très voisins l'un de l'autre (Figure 3.11). Le sodium se retrouve aussi associé avec les variables de minéralisation, mais seulement sur l'intervalle des valeurs faibles et intermédiaires. Les valeurs les plus élevées de sodium (classe 5) se retrouveraient plutôt associées avec des valeurs intermédiaires (classe 3) des variables de minéralisation.

Parmi les autres variables, les nitrates et le phosphore inorganique forment un second groupe de variables reliées entre elles et variant tout à fait différemment des variables de minéralisation. Un troisième groupe de variables interreliées entre elles et ayant un comportement spécifique est formé par la couleur, l'aluminium et le manganèse. Les classes de valeurs faibles et de valeurs élevées de ces variables se retrouvent dans les groupes 7 et 3 respectivement; quant aux classes de valeurs intermédiaires, elles se répartissent dans les groupes 4 et 6 qui sont voisins dans la

représentation. En ce qui concerne les sulfates, la répartition des classes à l'intérieur des groupes indique que cette variable a un comportement particulier; on note cependant que les valeurs les plus élevées de sulfates sont associées avec les valeurs les plus élevées des variables de minéralisation.

e) Interprétation des premiers axes principaux

L'examen de la position des centres de gravité des groupes sur les premiers axes factoriels permet de faire ressortir l'essentiel du comportement spatial des variables considérées et d'attribuer une signification aux premiers axes factoriels. En examinant la hiérarchie du classement (Figure 3.11), on constate que le groupe 9 qui représente les valeurs extrêmes des variables de minéralisation se distingue nettement des autres groupes. Cette particularité du groupe 9 indique la présence d'une zone de forte minéralisation bien définie. Sur l'axe 1, les groupes 1, 2, 5, 8 et 9 correspondant aux classes 1 à 5 des paramètres de minéralisation se projettent selon un ordre croissant. L'axe 1, qui explique 13 % de la variabilité totale, est donc un axe expliquant la minéralisation des lacs. Sur l'axe 2 qui explique 9,8 % de la variabilité, on retrouve à une extrémité les groupes 1 et 9 et à l'autre extrémité les groupes 5 et 8. Cet axe permet donc de distinguer les lacs qui ont des valeurs extrêmes de minéralisation (classe 1 ou classe 5) de ceux qui ont des valeurs intermédiaires (classe 3) ou plutôt élevées (classe 4).

Si on examine les coordonnées des centres de gravité des groupes sur les trois autres axes (Figure 3.11), on peut arriver à expliquer d'autres subdivisions de groupes. De façon générale, on constate que les quatre groupes 3, 4, 6 et 7 qui comprennent  $SO_4$ , Na, couleur, Al, Mn,  $NO_3$  et P inorganique ont des coordonnées plutôt faibles sur les cinq premiers axes indiquant que le comportement de l'ensemble de ces variables n'est pas une caractéristique dominante dans l'analyse; les points représentant ces variables interviennent sur des axes de niveau plus élevé que 5. C'est ce qui explique pourquoi il a fallu considérer un nombre très élevé d'axes factoriels pour examiner les proximités entre points variables.

f) Variables supplémentaires

Parmi les variables retenues pour l'analyse de la variabilité spatiale, deux groupes ont été considérés dans l'analyse comme variables supplémentaires (Tableau 3.2). Le premier groupe comprend les variables physiographiques décrites précédemment (cf section 3.2.1), tandis que le second groupe est composé d'un certain nombre de variables physico-chimiques classées au troisième niveau d'importance (cf Tableau 3.1). Comme pour les variables actives, on a procédé à un codage binaire des variables supplémentaires; les seuils utilisés pour les coder en cinq classes sont indiqués au tableau 3.2. Rappelons que si ces variables n'ont aucun poids dans l'analyse, on peut cependant calculer la position, dans l'espace factoriel, des points représentant les classes de ces variables et interpréter leur position par rapport aux proximités avec les neuf groupes de variables actives. Pour l'examen des proximités, on applique de nouveau la CAH sur le tableau

des coordonnées des points représentant les classes des variables actives et supplémentaires, et on identifie le groupe d'appartenance des points supplémentaires. La répartition des points variables supplémentaires à l'intérieur des groupes est donnée au tableau 3.3.

Si on examine en premier lieu les variables physico-chimiques supplémentaires, on peut noter que :

- les points représentant chacune des classes de Ca, Mg et  $\sum$  cations sont voisins du point représentant la classe correspondante de (Ca + Mg), indiquant une forte corrélation entre ces variables; il s'agit en fait d'une corrélation fictive due au fait que les variables corrélées dépendent d'un facteur commun. On peut cependant en déduire que pour l'analyse globale de la variabilité spatiale, on aurait pu utiliser Ca ou  $\sum$  cations comme variable active au lieu de (Ca + Mg) sans que l'interprétation en soit affectée;
- le fer a une certaine relation avec l'aluminium et le manganèse, les classes 1 et 4 du fer se retrouvent à proximité des classes faibles et élevées d'aluminium et de manganèse;
- le potassium et les chlorures ont des variations différentes des autres variables considérées. Toutefois, les valeurs plus élevées de ces deux variables sont associées avec les valeurs élevées de sodium, nitrates et phosphore inorganique, ce qui permet de croire que certains lacs de la région d'étude pourraient être influencés par des activités anthropiques;

- le zinc se comporte d'une façon particulière. Il est possible que l'intervalle de variation définissant la classe soit trop faible par rapport aux fluctuations attribuables aux erreurs d'échantillonnage et de mesure.

L'examen des variables physiographiques, permet de constater que :

- l'altitude est inversement reliée à la minéralisation surtout aux niveaux des valeurs extrêmes. Cette relation entre l'altitude et la minéralisation peut être due à un ensemble de facteurs plus ou moins importants tels que la nature différente des minéraux présents, des dépôts de surface plus abondants ou de texture différente, des temps de contact différents entre l'eau et les minéraux;
- la zone de minéralisation très élevée est bien définie dans la partie sud-ouest de la région d'étude (Direction nord-est classe 1). La zone de minéralisation la plus faible couvre une distance plus étendue dans la partie nord-est (classes 4 et 5);
- le rapport superficie bassin-versant / superficie lac est étroitement relié avec la couleur et les concentrations d'aluminium et de manganèse;
- les autres facteurs physiographiques n'ont pas de relation apparente avec les variables physico-chimiques. On remarque toutefois que la zone de minéralisation la plus faible est caractérisée par la précipitation la plus abondante.

### 3.2.3 Détermination de zones homogènes

Dans cette section, on effectue une analyse de la variabilité spatiale en considérant seulement les variables les plus directement associées au phénomène d'acidification des eaux lacustres : le pH, les sulfates, l'alcalinité et la somme des concentrations de calcium et de magnésium. Le choix de ces variables a été justifié dans une section précédente (cf section 3.2.1). Cette analyse est effectuée en vue de déterminer des zones homogènes pour ces quatre variables chimiques dans l'optique de l'implantation d'un futur réseau d'acquisition de données sur l'acidification des eaux de surface.

Comme lors de l'analyse précédente, un codage binaire des données a été effectué. Les seuils utilisés pour le codage sont les mêmes que ceux donnés au tableau 3.2 puisqu'on a choisi de distinguer encore cinq classes pour chacune des variables retenues.

L'AFC appliquée au tableau des 20 variables (quatre variables actives séparées chacune en cinq classes) pour les 158 lacs de la région d'étude permet de représenter dans un espace factoriel cet ensemble de données. Les quatre premiers axes principaux expliquent respectivement 20,1, 15,1, 9,7 et 7,5 % de la variabilité totale. Les quatre premiers axes principaux expliquent donc 56,5 % de la variabilité totale, tandis qu'il faut huit axes pour en expliquer 81,8 %.

a) Étude des points variables

La projection des points variables sur le plan formé par les deux premiers axes (Figure 3.12) permet de décrire les principales variations communes à cet ensemble de paramètres. L'axe 1 décrit surtout une opposition entre les valeurs fortes de l'alcalinité, du pH et de la somme (calcium + magnésium) et les valeurs faibles de ces trois variables. En outre, les classes 1 à 5 de ces trois variables se projettent sur cet axe selon un ordre décroissant, indiquant que, comme lors de l'analyse précédente, l'axe 1 exprime un gradient de minéralisation pour les lacs. L'axe 2, pour sa part, explique un effet secondaire en opposant les classes extrêmes 1 et 5 de ces trois mêmes variables aux classes intermédiaires 3 et 4.

En examinant la qualité de la représentation des points variables sur les quatre premiers axes principaux (Tableau 3.4), on voit que ce sont les variations de l'alcalinité, du (calcium + magnésium) et, jusqu'à un certain point, du pH qui interviennent dans la détermination des quatre premiers axes factoriels. L'inertie due aux sulfates n'est expliquée vraiment que sur les axes 5, 6, 7 et 8.

Comme lors de l'analyse précédente, on retrouve une relation très forte entre l'alcalinité et le (calcium + magnésium) et une relation assez forte du pH avec ces deux variables; en effet, pour une classe donnée, les points représentatifs de ces variables sont toujours voisins. Quant aux sulfates, on observe que la variation spatiale est d'une nature particulière, cette variable reflétant plutôt l'influence du transport atmosphérique (cf section 3.1.4).

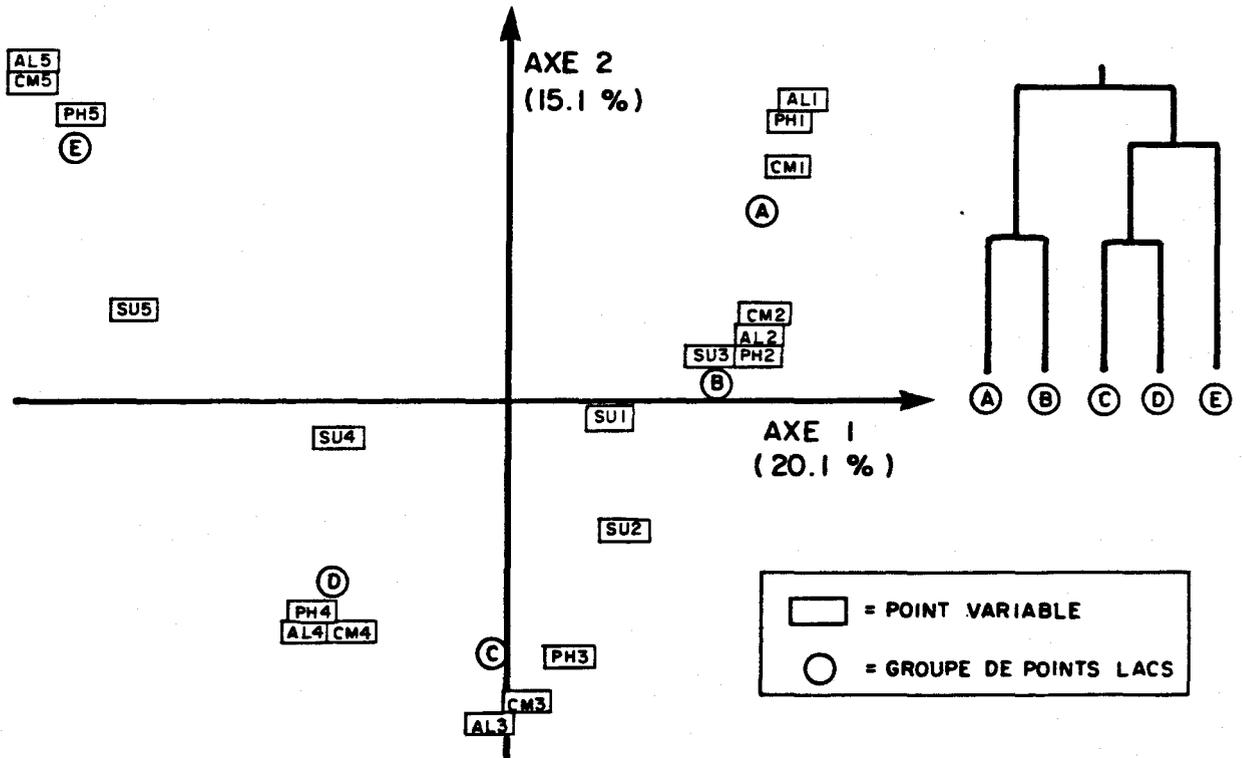


Figure 3.12 : Représentation, dans le plan des deux premiers axes principaux, des points variables et des groupes de points lacs et classement hiérarchique des groupes de lacs

Tableau 3.4 : Qualité de la représentation des points dans l'espace factoriel selon le nombre de dimensions retenues

Points-variables	Contribution relative cumulée	
	4 Axes	8 Axes
PH1	72,7	83,6
PH2	46,3	80,2
PH3	29,8	92,5
PH4	46,4	78,1
PH5	67,5	79,0
AL1	68,6	80,6
AL2	60,7	66,6
AL3	71,8	78,6
AL4	81,1	81,4
AL5	88,4	89,7
CM1	75,2	84,3
CM2	64,7	77,4
CM3	71,5	82,9
CM4	76,0	80,4
CM5	85,7	86,8
SU1	21,3	93,3
SU2	18,3	89,0
SU3	28,4	72,3
SU4	17,6	88,1
SU5	33,7	71,0

PH = pH  
AL = Alcalinité  
CM = Calcium + Magnésium  
SU = Sulfates

b) Étude des points stations

En utilisant les coordonnées des points stations sur les huit premiers axes factoriels, on a obtenu, par l'application de la CAH, un regroupement des lacs en 3 ou 5 classes selon le niveau d'interprétation désiré. La représentation de la hiérarchie du classement est indiquée à la figure 3.12.

L'interprétation de la signification du classement obtenu est faite en représentant simultanément dans l'espace factoriel les points variables et les centres de gravité des groupes de points stations et en examinant les proximités entre points variables et groupes de points stations. En effet, grâce à une des propriétés de l'AFC (effet barycentrique), une proximité plus ou moins grande d'un groupe de points stations implique une contribution plus ou moins grande de ces points variables à la formation du groupe de points stations. Si on examine la figure 3.12, on constate par exemple que la formation du groupe E résulte d'une contribution très forte des points AL5, CM5 et PH5 et d'une forte contribution du point SU5. Pour chacun des cinq groupes de lacs, la contribution de chacun des points variables a été calculée et classée en très forte, forte ou faible (Tableau 3.5); chacun des groupes de lacs peut ainsi être caractérisé.

Le classement obtenu permet de distinguer cinq groupes de lacs de minéralisation différente, chacun des groupes résultant d'une contribution très forte pour une classe donnée des variables alcalinité et (calcium + magnésium). Les groupes se distinguent également par des valeurs de pH diffé-

Tableau 3.5 : Points variables ayant une contribution à la formation des groupes de lacs

Groupe de lacs	Points variables ayant une contribution		
	Très forte	Forte	Faible
A	AL1, CM1, PH1		
B	AL2, CM2, PH2		SU3
C	AL3, CM3		PH3
D	AL4, CM4	PH4	
E	AL5, CM5, PH5	SU5	

PH = pH  
AL = Alcalinité  
CM = Calcium + Magnésium  
SU = Sulfates

rentes, le pH ayant pour la majorité des classes une contribution importante à la formation des groupes. Quant aux sulfates, il ont une contribution faible, voire négligeable à la formation des groupes sauf pour le groupe E.

c) Zones délimitées par les groupes de stations

L'identification du groupe, auquel chaque lac appartient, a été reportée sur la carte de la région d'étude (Figure 3.13). L'examen de cette figure montre des zones caractérisées par une forte densité de lacs appartenant à un groupe donné et des zones de transition où des lacs appartenant à des groupes différents sont voisins. Pour les besoins de l'étude, on a délimité cinq zones géographiques en se basant à la fois sur la physiographie du territoire et sur l'appartenance à un groupe donné.

La zone 5, située dans la vallée de la rivière des Outaouais comprend presque essentiellement des lacs du groupe E. En se déplaçant vers le nord-est, on retrouve la zone 4 où prédominent les lacs du groupe D avec un nombre important de lacs du groupe C. La zone 3 correspond à une vaste bande de territoire située au nord-ouest et à l'est de la région d'étude entre le 74<sup>e</sup> et le 70<sup>e</sup> degré de longitude. Cette zone comprend principalement des lacs de groupe C et D. La zone 2 comprend une région qui s'étend du massif du Mont-Tremblant jusqu'à la réserve des Laurentides. Cette zone est composée de lacs des groupes A et B. Enfin, la zone 1 correspond approximativement à la réserve des Laurentides et comprend essentiellement des lacs du groupe A.

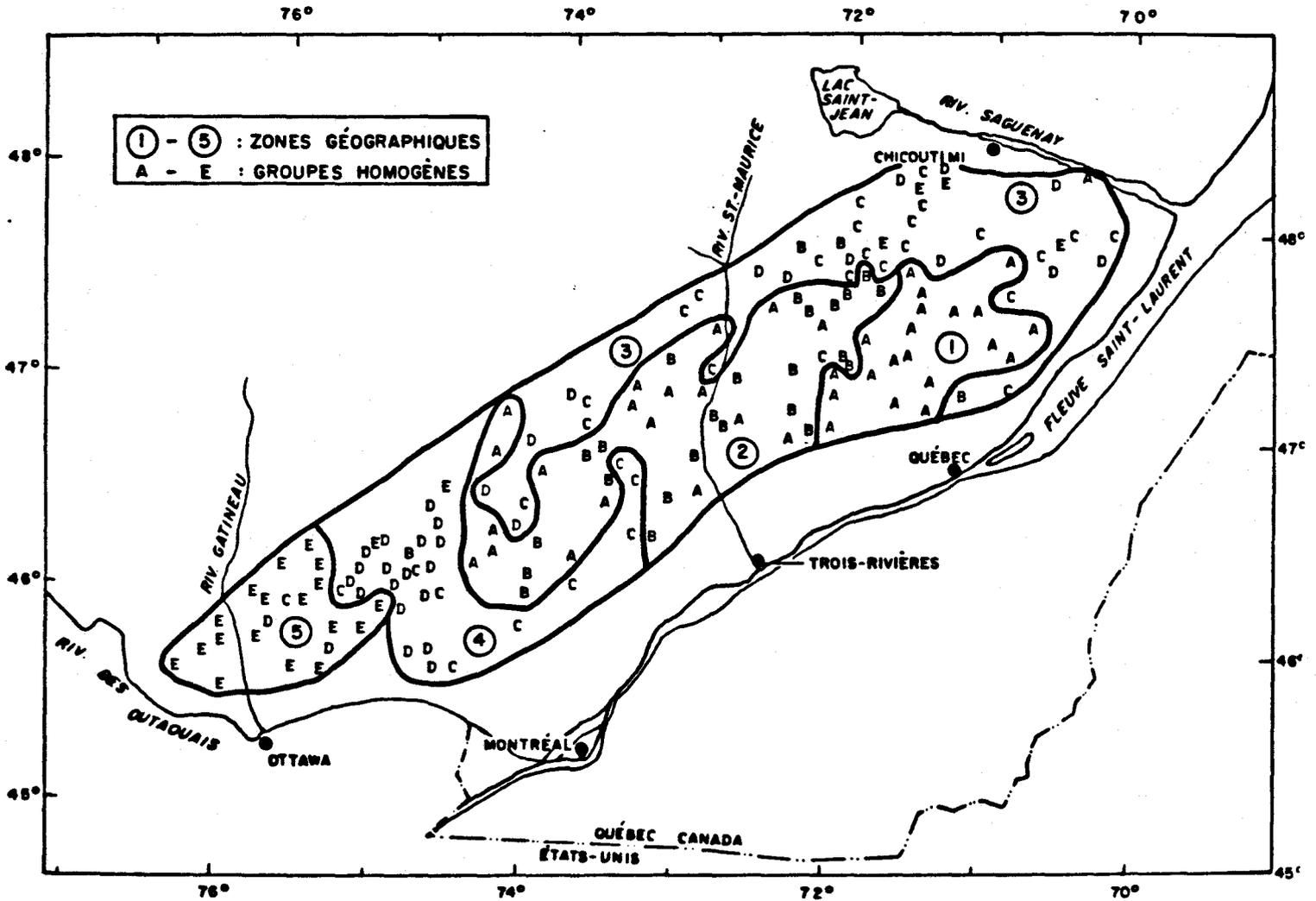


Figure 3.13 : Classification des lacs en groupes homogènes et délimitation de zones géographiques

### 3.3 COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS

Afin de compléter l'analyse et l'interprétation de la variabilité spatiale, on a procédé au calcul de caractéristiques statistiques (moyenne, intervalle de confiance de la moyenne, écart-type, coefficient de variation, médiane, minimum et maximum) pour chacune des variables physico-chimiques d'intérêt et pour chacune des cinq zones de la région d'étude. Les résultats de ces calculs détaillés sont reportés à l'annexe C. On présente au tableau 3.6 les moyennes régionales et leurs coefficients de variation (exprimés en pourcentage) pour chacune des variables physico-chimiques considérées.

L'examen de ce tableau révèle des différences importantes dans la composition physico-chimique des eaux d'une zone à une autre. Les eaux des zones 1 et 2 sont les moins minéralisées, la conductivité se situant en moyenne à 17-18  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , tandis que celles de la zone 5 sont les plus minéralisées avec une conductivité moyenne égale à 74  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

L'augmentation de la minéralisation est accompagnée d'une augmentation du pH des eaux, le pH moyen passant progressivement de 5,3 pour la zone 1 à 6,7 pour la zone 5. En ce qui concerne les cations majeurs, les variations sont relativement faibles pour le sodium et le potassium, mais très importantes pour le calcium et le magnésium; la contribution de ces derniers à la somme des cations augmente progressivement de 73 % pour la zone 1 à 95 % pour la zone 5. En ce qui concerne les anions, on observe une certaine variation des sulfates (78  $\mu\text{eq}/\text{L}$  pour la zone 1 par rapport à 193  $\mu\text{eq}/\text{L}$  pour

Tableau 3.6 : Composition physico-chimique des lacs de la région d'étude : moyenne et coefficient de variation (en %) par zone

Zone	Nombre de lacs	Cond. ( $\mu\text{S/cm}$ )	$\text{H}^+$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$\text{Ca}^{++}$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$\text{Mg}^{++}$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$\text{Na}^+$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$\text{K}^+$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$\text{SO}_4^{--}$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$\text{HCO}_3^-$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	Al ( $\mu\text{g/L}$ )	Mn ( $\mu\text{g/L}$ )	Couleur (Pt)
1	20	17 ( $\pm 17\%$ )	5,3 ( $\pm 73\%$ )	67 ( $\pm 16\%$ )	23 ( $\pm 18\%$ )	22 ( $\pm 16\%$ )	5,3 ( $\pm 49\%$ )	78 ( $\pm 21\%$ )	7,9 ( $\pm 34\%$ )	28 ( $\pm 46\%$ )	156 ( $\pm 46\%$ )	15 ( $\pm 44\%$ )	20 ( $\pm 71\%$ )
2	44	18 ( $\pm 29\%$ )	3,9 ( $\pm 106\%$ )	93 ( $\pm 20\%$ )	35 ( $\pm 24\%$ )	24 ( $\pm 27\%$ )	6,8 ( $\pm 53\%$ )	105 ( $\pm 20\%$ )	11 ( $\pm 46\%$ )	41 ( $\pm 54\%$ )	91 ( $\pm 82\%$ )	19 ( $\pm 47\%$ )	28 ( $\pm 63\%$ )
3	43	33 ( $\pm 41\%$ )	1,2 ( $\pm 251\%$ )	175 ( $\pm 45\%$ )	53 ( $\pm 45\%$ )	36 ( $\pm 31\%$ )	10 ( $\pm 44\%$ )	85 ( $\pm 30\%$ )	11 ( $\pm 43\%$ )	174 ( $\pm 63\%$ )	83 ( $\pm 104\%$ )	14 ( $\pm 107\%$ )	31 ( $\pm 53\%$ )
4	30	30 ( $\pm 36\%$ )	0,4 ( $\pm 68\%$ )	224 ( $\pm 46\%$ )	73 ( $\pm 53\%$ )	25 ( $\pm 23\%$ )	10 ( $\pm 48\%$ )	134 ( $\pm 18\%$ )	15 ( $\pm 25\%$ )	187 ( $\pm 71\%$ )	56 ( $\pm 100\%$ )	17 ( $\pm 56\%$ )	27 ( $\pm 51\%$ )
5	21	74 ( $\pm 55\%$ )	0,2 ( $\pm 91\%$ )	720 ( $\pm 69\%$ )	137 ( $\pm 70\%$ )	32 ( $\pm 29\%$ )	14 ( $\pm 51\%$ )	193 ( $\pm 34\%$ )	14 ( $\pm 32\%$ )	733 ( $\pm 78\%$ )	18 ( $\pm 100\%$ )	19 ( $\pm 108\%$ )	23 ( $\pm 75\%$ )

la zone 5), mais ce sont surtout les bicarbonates qui montrent la plus grande variation. Si on calcule le rapport  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{-2}]$  on obtient 0,36, 0,39, 2,05, 1,40 et 3,80 pour chacune des zones 1 à 5 respectivement. Ce rapport montre l'importance de l'anion sulfates dans les eaux de chacune des zones. Les faibles valeurs obtenues (particulièrement pour les zones 1 et 2) suggèrent que les précipitations atmosphériques jouent un rôle important dans la composition chimique des eaux.

En ce qui concerne les autres variables, la concentration de manganèse et la couleur varient peu d'une zone à l'autre, tandis que la concentration de l'aluminium diminue avec l'augmentation de la minéralisation et du pH. On sait que la solubilité de l'aluminium (Baes et Mesmer, 1976), en l'absence de ligands autres que l'eau, est très faible à pH 6-7 ( $\approx 1 \mu\text{g/L}$ ) et est beaucoup plus élevée à pH inférieur à 5 ( $> 150 \mu\text{g/L}$ ). Les valeurs d'aluminium considérées dans cette étude correspondent à la somme des concentrations d'aluminium dissous et particulaire, ce qui rend l'interprétation difficile.

On observe également au tableau 3.6, une augmentation progressive du coefficient de variation (écart type/moyenne) pour le calcium et le magnésium, le coefficient de variation passe progressivement de 16-18 % pour la zone 1 à 69-70 % pour la zone 5. Cette augmentation du coefficient de variation reflète la présence d'une plus grande hétérogénéité des zones 3, 4 et 5 en ce qui concerne ces variables.

Il s'avère intéressant, dans l'interprétation des résultats obtenus, de comparer les caractéristiques physiographiques de chacune des zones (Tableau 3.7). La zone 1 regroupe les lacs dont l'altitude et la précipitation annuelle sont les plus élevées, tandis que la zone 5 correspond aux lacs dont l'altitude et la superficie du bassin versant sont les plus faibles. Parmi l'ensemble des caractéristiques physiographiques, l'altitude est le facteur physiographique qui se révèle le plus important à considérer. Rappelons cependant que l'importance de ce facteur physiographique peut être expliquée par des facteurs géologiques (nature des minéraux, abondance des dépôts de surface), morphologiques (pente, temps de contact) ou biologiques (végétation).

On peut également comparer les résultats obtenus au cours de cet inventaire à ceux résultant de campagnes précédentes. Les caractéristiques chimiques des zones 1 et 3 peuvent être comparées aux valeurs rapportées par Bobée et al. (1982) pour la région hydrographique 05 et à celles rapportées par Richard (1982) pour la réserve des Laurentides (Tableau 3.8). En ce qui concerne le pH, la valeur obtenue par Bobée et al. (1982) est plus faible de 0,4 unité que celle de la zone 1, tandis que celle de Richard (1982) est comparable à celle de la zone 3. Pour les autres variables, les valeurs rapportées dans ces deux études se situent de façon générale à l'intérieur des limites obtenues pour les zones 1 et 3. Compte tenu des variations qui peuvent être associées à un grand nombre de facteurs (choix du type de lac, protocole d'échantillonnage, techniques d'analyse, période de l'année), on peut donc dire que globalement les valeurs moyennes et les gammes de variation des variables considérées lors de ces deux études (Bobée et al., 1982; Richard, 1982) sont comparables aux résultats obtenus ici.

Tableau 3.7 : Caractéristiques physiographiques des lacs de la région d'étude; moyenne et écart-type par zone

Zone	Altitude (m)	Superficie B.V. (km <sup>2</sup> )	Superficie Lac (km <sup>2</sup> )	Superficie B.V.	Précipitation * annuelle (mm)	Profondeur ** (m)	Nombre de lacs
				Superficie Lac			
1	729 (176)	1,26 (2,15)	0,125 (0,08)	8,39 (5,11)	1445 (185)	8,6 (4,7)	20
2	425 (81)	1,28 (0,98)	0,176 (0,11)	8,23 (5,96)	1020 (144)	11,7 (8,3)	44
3	489 (157)	1,57 (0,89)	0,191 (0,13)	9,55 (4,81)	1029 (147)	7,7 (7,3)	43
4	317 (55)	1,01 (0,71)	0,118 (0,07)	10,1 (9,5)	953 (41)	13,2 (7,7)	30
5	250 (56)	0,72 (0,40)	0,137 (0,10)	6,11 (2,12)	955 (59)	13,5 (9,9)	21

\* Valeur moyenne pour la période 1930-1960

\*\* Profondeur au point d'échantillonnage

Tableau 3.8 : Caractéristiques chimiques régionales de quatre milieux lacustres du Québec

Région étudiée	Source d'information	Nombre de lacs	Cond. ( $\mu\text{S/cm}$ )	H <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/L}$ )*	Ca <sup>+2</sup> ( $\mu\text{eq/L}$ )	Mg <sup>+2</sup> ( $\mu\text{eq/L}$ )	Na <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/L}$ )	K <sup>+</sup> ( $\mu\text{eq/L}$ )	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ( $\mu\text{eq/L}$ )	Cl <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/L}$ )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( $\mu\text{eq/L}$ )	Al ( $\mu\text{g/L}$ )	Mn ( $\mu\text{g/L}$ )	Couleur (Pt)
Zone 1	Cette étude	20	17	5,3 (5,3)	67	23	22	5,3	78	7,9	28	156	15	20
Zone 3	Cette étude	43	33	1,2 (5,9)	175	53	36	10	85	11	174	83	14	21
Région hydrographique 05 (été 1980)	Bobée et al. (1982)	50	20	11,6 (4,9)	97	42	22	8	101	9	27	126	23	-
Parc des Laurentides (hiver 1981)	Richard (1982)	152	23	1,3 (5,9)	115	54	37	8,3	81	11	93	131	41	22

\* ( ) unité de pH

### 3.4 CONCLUSION

L'analyse individuelle du comportement spatial des variables associées aux processus d'acidification des eaux lacustres permet de faire ressortir les points suivants :

- La distribution spatiale de la conductivité, de l'alcalinité et de la somme des cations suggère que la majorité des lacs de la région d'étude sont sensibles à l'acidification par les précipitations. La zone la plus sensible s'étend du Mont-Tremblant jusqu'aux confins de la réserve des Laurentides.
- Les valeurs obtenues pour les sulfates se répartissent selon un gradient bien distinct dans la direction sud-ouest - nord-est. Puisque, dans la région d'étude, les données disponibles laissent croire que les minéraux susceptibles de libérer des sulfates sont présents seulement à l'état de trace, ce gradient de concentration s'explique probablement par l'influence du transport à longue distance des composés de soufre en provenance de régions fortement industrialisées. Les concentrations de sulfates seraient de deux à cinq fois supérieures aux concentrations naturelles de fond selon qu'on se situe dans le Saguenay - Lac Saint-Jean ou dans la vallée de l'Outaouais.
- Dans la région étudiée, 16 % des lacs ont un pH inférieur à 5,5. Ces lacs se retrouvent à l'intérieur de la zone identifiée la plus sensible et sont situés principalement dans la vallée de la rivière Saint-Maurice, la réserve de Portneuf et la réserve des Laurentides.

L'utilisation conjointe de l'analyse factorielle des correspondances et de la classification ascendante hiérarchique a permis de décrire globalement le comportement spatial d'un grand nombre de variables, et l'on a pu mettre en évidence leurs principales interrelations et déterminer les variables caractérisant les processus d'acidification des eaux lacustres :

- En ce qui concerne les variables chimiques, les principales variations spatiales se situent au niveau des variables de minéralisation (calcium + magnésium, alcalinité, conductivité). La similitude de variation entre le pH et ces variables indique que la variation du pH est expliquée principalement par les processus d'altération chimique des minéraux. La variation de nature particulière observée pour les sulfates renforce l'hypothèse de son origine non-édaphique.
- Parmi les variables physiographiques considérées, l'altitude est apparue comme un facteur important dans l'interprétation des variations du niveau de minéralisation des eaux.
- Il a été possible de classer les lacs de la région considérée en cinq groupes, chacun des groupes étant caractérisé par des valeurs plus ou moins élevées de l'alcalinité, du pH et du calcium + magnésium.
- En se basant à la fois sur la physiographie du territoire et sur l'appartenance à un groupe donné, on a distingué cinq zones géographiques de sensibilité différente à l'acidification.

- La délimitation géographique des zones 1 et 2 permet de mieux circonscrire la région identifiée précédemment comme la plus sensible à l'acidification par les précipitations. Si on considère les faibles valeurs obtenues pour le pH (5,3 - 5,4), cette région est la plus acide; les faibles valeurs du rapport  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$  (0,36 - 0,39) suggèrent un impact probable des précipitations sur cette région.
- La zone la moins sensible se situe dans la vallée de l'Outaouais au nord d'Ottawa. Les fortes valeurs de minéralisation qu'on y retrouve sont explicables par une présence abondante dans la roche en place de calcaire cristallin plus facilement altérable que le granite ou le gneiss granitique. Par ailleurs, cette zone serait également la région la plus soumise aux retombées atmosphériques de soufre.

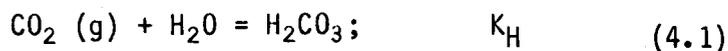
#### 4. MODÈLES D'ACIDIFICATION : ANALYSE CRITIQUE ET APPLICATIONS

Les modèles d'acidification des eaux de surface sont essentiellement basés sur le concept d'altération géochimique des minéraux. On décrit ici ces modèles, les concepts et hypothèses qui sont requis pour les développer et, dans la mesure du possible, on vérifie la validité des hypothèses avec les données à notre disposition.

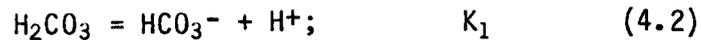
##### 4.1. CONCEPTS À LA BASE DES MODÈLES

La composition chimique des eaux de surface dans un bassin de drainage résulte principalement de l'interaction des composants chimiques de l'eau de pluie avec les minéraux et les organismes biologiques du bassin. Des réactions additionnelles qui se produisent dans l'eau de surface même influencent également sa composition.

Les composés chimiques de l'atmosphère particulièrement intéressants, en ce qui a trait aux précipitations acides, sont les oxydes d'azote et de soufre, ainsi que le gaz carbonique. L'équilibre entre le  $\text{CO}_2$  atmosphérique ( $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.52}$  atm) et l'eau atmosphérique conduit à la formation d'acide carbonique.



qui se dissocie selon les réactions



où  $K_H$  est la constante d'équilibre entre le gaz et la solution (constante de Henry) et  $K_1$ ,  $K_2$  sont les deux constantes d'équilibre de dissociation de l'acide carbonique.

Les expressions respectives des constantes d'équilibre sont :

$$K_H = [\text{H}_2\text{CO}_3] / p_{\text{CO}_2} \quad (4.4)$$

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (4.5)$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] \quad (4.6)$$

On peut montrer que l'équilibre entre  $p_{\text{CO}_2}$  de l'atmosphère et l'eau, à 25°C, conduit à  $[\text{H}^+] \approx 10^{-5,7} \text{M}$  (Stumm et Morgan, 1981). Par ailleurs, on mesure actuellement, en Scandinavie et en Amérique du Nord (notamment au Québec), que  $[\text{H}^+]$  de l'eau de pluie se situe entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5} \text{M}$ ; cette augmentation de  $[\text{H}^+]$  est attribuée généralement aux émissions de  $\text{SO}_2$  et  $\text{NO}_x$  et à leur oxydation dans l'atmosphère.

Les interactions biogéochimiques entre les composants de l'eau de pluie et ceux (biotiques et abiotiques) de la lithosphère comprennent des réactions de :

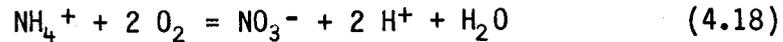
- i) dissolution de constituants gazeux;
- ii) d'oxydo-réduction;
- iii) de dissolution congruente ou incongruente de minéraux;
- iv) d'adsorption.

Durant l'écoulement de surface, l'eau est en contact avec la couche de surface du sol (souvent organique) où la composition gazeuse ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , etc.) peut être très différente de celle de l'atmosphère; en particulier,  $p_{\text{CO}_2}$  dans les sols peut être supérieure à celle de l'atmosphère par plusieurs ordres de grandeur, ce qui conduit à une dissolution supplémentaire de  $\text{CO}_2$  dans l'eau et à une augmentation de  $[\text{H}^+]$  selon les équations (4.1) à (4.6).

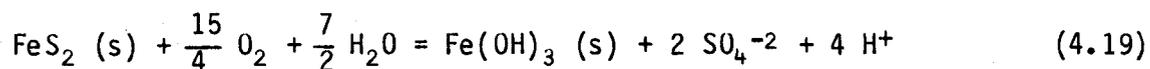
Les réactions rédox qui se produisent dans les sols influencent également  $[\text{H}^+]$ . Le tableau 4.1 montre quelques unes des demi-réactions importantes. Pour obtenir les réactions rédox, il est nécessaire de combiner ensemble les demi-réactions afin d'éliminer les électrons (e), les réactions de réduction étant toujours accompagnées de réactions d'oxydation. On montre facilement que des réactions comme la nitrification ou l'oxydation de sulfures comme la pyrite, qui peuvent se produire dans un bassin, produisent des ions  $\text{H}^+$ . Par exemple, on obtient l'équation de nitrification en combinant les équations (4.7) et (4.10) :

Tableau 4.1 : Réactions d'oxydo-réduction importantes dans le milieu naturel

$O_2 (g) + 4 H^+ + 4 e = 2 H_2O$	(4.7)
$2 NO_3^- + 12 H^+ + 10 e = N_2 (g) + 6 H_2O$	(4.8)
$NO_3^- + 2 H^+ + 2e = NO_2^- + H_2O$	(4.9)
$NO_3^- + 2H^+ + 8 e = NH_4^+ + 3 H_2O$	(4.10)
$N_2 (g) + 8 H^+ + 6 e = 2 NH_4^+$	(4.11)
$NO_2^- + 8H^+ + 6e = NH_4^+ + 2 H_2O$	(4.12)
$SO_4^{-2} + 10 H^+ + 8 e = H_2S (g) + 4 H_2O$	(4.13)
$2 SO_4^{-2} + Fe^{+2} + 16 H^+ + 14 e = FeS_2 (s) + 8 H_2O$	(4.14)
$8 CO_2 (g) + 8 H^+ + 8 e = CH_4 (g) + 2 H_2O$	(4.15)
$6 CO_2 + 24 H^+ + 24 e = glucose + 6 H_2O$	(4.16)
$Fe(OH)_3 (s) + 3 H^+ + e = Fe^{+2} + 3 H_2O$	(4.17)



L'équation représentant l'oxydation de la pyrite par l'oxygène peut être obtenue en combinant les équations (4.7), (4.14) et (4.17), si on suppose que la majorité du  $\text{Fe}^{+3}$  produit précipite sous forme d'hydroxyde :



Les équations (4.18) et (4.19) montrent que la nitrification et l'oxydation de la pyrite contribuent à l'augmentation de  $[\text{H}^+]$ . De façon semblable, on peut montrer que la réduction des sulfates [équations (4.13) et (4.16)], la dénitrification [équations (4.8) et (4.16)], la réduction des nitrates [équations (4.10) et (4.16)] et la fixation de l'azote [équations (4.11) et (4.16)] provoquent une diminution de  $[\text{H}^+]$ .

Les minéraux présents dans le bassin sont soumis à des processus d'altération, tels que la dissolution et l'échange d'ion, qui consomment tous des ions  $\text{H}^+$ ; le tableau 4.2 en montre quelques exemples. Il est bien connu que les carbonates sont très efficaces pour neutraliser  $\text{H}^+$ ; leur présence dans un bassin, même en faibles quantités, devrait éliminer en pratique les problèmes d'acidification des eaux de surface. Dans les bassins où les carbonates sont absents, les processus importants pour la neutralisation de  $\text{H}^+$  sont la dissolution incongruente des silicates [équations (4.24) à (4.27)] et l'adsorption de protons sur divers substrats [équation (4.28)]

Tableau 4.2 : Exemples de réactions de H<sup>+</sup> avec des minéraux

<b>Dissolution congruente de carbonates et d'oxydes</b>	
$\text{CaCO}_3 (s) + \text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^-$	(4.20)
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 (s) + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + 2 \text{HCO}_3^-$	(4.21)
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (s) + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$	(4.22)
$\text{Al}(\text{OH})_3 (s) + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$	(4.23)
<b>Dissolution incongruente de silicates</b>	
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 (s) + \text{H}^+ + \frac{9}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 (s)$ (albite) (kaolinite)	(4.24)
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 (s)$ (anortite)	(4.25)
$3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 (s) + 2\text{H}^+ + 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}^+ + 6\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 (s)$ (K-feldspath) (mica)	(4.26)
$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 (s) + 7\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} =$ $\text{K}^+ + 3\text{Mg}^{+2} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 (s)$	(4.27)
<b>Échange d'ion</b>	
$\text{M} - \text{substrat} + z\text{H}^+ = (\text{H})_z - \text{substrat} + \text{M}^{z+}$	(4.28)

tels que la matière organique, des oxyhydroxydes (Fe, Mn, Al) ou des silicates (argiles, micas, etc.); la dissolution congruente des oxyhydroxydes [équations (4.22) et (4.23)] peut également contribuer quoique de façon moins importante, à la neutralisation de  $H^+$ .

Les oxydes de soufre et d'azote dans l'eau de pluie, de même que certaines réactions rédox dans le bassin contribuent à un "excès" d'ions  $H^+$  dans les eaux de ruissellement par rapport à  $[H^+]$  acquise par dissolution de  $CO_2$  (incluant la dissolution au contact des sols). L'excès de  $H^+$  doit être neutralisé par des réactions d'altération (voir le tableau 4.2), avant que des ions bicarbonates soient produits par ce qu'on appelle l'altération par l'acide carbonique (AAC). On peut se représenter cette dernière en additionnant la réaction (4.2) à chacune des réactions (4.20) à (4.28); on met alors en évidence que les cations et les ions bicarbonates sont produits en quantités équivalentes, c'est-à-dire qu'en l'absence d'acides autres que  $H_2CO_3$ , toute réaction d'altération conduit à :

$$\sum z_i [M_i] = [HCO_3^-] \quad (4.29)$$

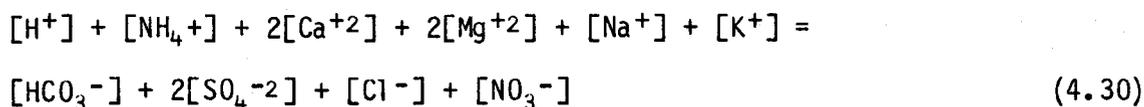
où  $M$  et  $z$  représentent respectivement les cations (Ca, Mg, Na, K) et leurs charges. Notons que l'équation (4.29) ne tient pas pour les réactions rédox, comme par exemple les équations (4.18) et (4.19).

## 4.2 MODÈLES EXISTANTS

Plusieurs équations empiriques ont été suggérées pour identifier l'acidification des eaux lacustres et pour estimer leur degré d'acidification. Dans cette section, on montre que ces modèles peuvent être dérivés à partir d'équations simples, moyennant certaines hypothèses; on discute de la validité de ces hypothèses, notamment en les vérifiant à l'aide des données considérées dans cette étude.

Les deux équations à la base des modèles existants sont la condition d'électroneutralité et la définition de l'alcalinité totale.

La condition d'électroneutralité peut s'écrire ( $\text{pH} < 7$ ) :



L'alcalinité totale [Alc] est définie, si l'on ne considère que les espèces carbonatées, par :

$$[\text{Alc}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{-2}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (4.31)$$

En supposant (hypothèse H1) que le bassin ne contribue pas à  $[\text{Cl}^-]$ , on corrige habituellement les données des eaux de surface sur la base de  $[\text{Cl}^-]$  pour enlever la contribution de l'eau de mer. Dans le cas des données étu-

diées, la contribution de l'eau de mer est généralement faible (voir section 2.4.4). En supposant de plus (hypothèse H2) que les concentrations d'ions nitrate et ammonium sont négligeables, la condition d'électroneutralité se réduit à :

$$[H^+] + 2[Ca^{+2}] + 2[Mg^{+2}] + [Na^+] + [K^+] = [HCO_3^-] + 2[SO_4^{-2}] \quad (4.32)$$

ou

$$[H^+] + \sum z_i [M_i] = [HCO_3^-] + 2[SO_4^{-2}] \quad (4.33)$$

Pour des eaux de surface de pH inférieur à 7, l'équation (4.31) se réduit à :

$$[Alc] = [HCO_3^-] - [H^+] \quad (4.34)$$

En combinant les équations (4.33) et (4.34), on obtient :

$$[Alc] = \sum z_i [M_i] - 2 [SO_4^{-2}] \quad (4.35)$$

L'équation (4.35) est souvent simplifiée avec l'une des deux hypothèses (H3) ou (H4) suivantes :

$$(H3) : \quad 2([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) = \frac{1}{b} \sum z_i [M_i]$$

$$(H4) : \quad 2[Ca^{+2}] = \frac{1}{b'} \sum z_i [M_i]$$

ce qui conduit aux équations suivantes :

$$[\text{Alc}] = 2b([\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}]) - 2[\text{SO}_4^{-2}] \quad (4.36)$$

$$[\text{Alc}] = 2b'[\text{Ca}^{+2}] - 2[\text{SO}_4^{-2}] \quad (4.37)$$

où  $b$  et  $b'$  doivent être plus grands que l'unité. On voit d'après ce développement que (hypothèse H5) si  $b$  et  $b'$  sont identiques pour une série de lacs qui (hypothèse H6) ont une même  $[\text{SO}_4^{-2}]$ , on pourrait, à l'aide d'un graphique de  $[\text{Alc}]$  en fonction de  $([\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}])$  ou de  $[\text{Ca}^{+2}]$ , déterminer  $b$  ou  $b'$  et  $[\text{SO}_4^{-2}]$ .

Dans l'équation (4.36) [resp. 4.37],  $2b$  [resp.  $2b'$ ] et  $-2[\text{SO}_4^{-2}]$  représentent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine lorsque les concentrations  $[\text{Ca}^{+2}]$  et  $[\text{SO}_4^{-2}]$  sont exprimées en moles / litre. Lorsque les concentrations sont en équivalents par litre la pente et l'ordonnée à l'origine deviennent respectivement  $b$  [resp.  $b'$ ] et  $-[\text{SO}_4^{-2}]$ .

Almer et al. (1978) ont suggéré que, puisque les concentrations de calcium et de magnésium de lacs non sujets à l'acidification devraient résulter de l'altération par  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , on devrait observer pour ces lacs une ligne d'équivalence (pente = 1; ordonnée à l'origine = 0) pour un graphique de  $[\text{Alc}]$  en fonction de  $2([\text{Ca}^{+2}] + [\text{Mg}^{+2}])$ ; tout écart avec cette ligne d'équivalence, d'après ces auteurs, devrait indiquer des apports de Ca et Mg

par d'autres mécanismes. Le même raisonnement a été tenu par plusieurs autres chercheurs (Harvey et al., 1981; Dillon et al., 1980; Dickson, 1980). La figure 4.1 montre un graphique de [Alc] en fonction de  $[(Ca^{+2}) + [Mg^{+2})]$  semblable à celui proposé par Almer et al. (1978); tous les lacs considérés dans cette étude sont représentés dans le graphique. Les tableaux 4.3 et 4.4 donnent les pentes et ordonnées à l'origine calculées selon les équations (4.36) et (4.37) pour différentes populations de lacs.

Plusieurs commentaires peuvent être faits concernant les graphiques de [Alc] en fonction de  $([Ca^{+2}) + [Mg^{+2})]$  ou de  $[Ca^{+2}]$ . D'après les équations (4.36) et (4.37) et les hypothèses (H3) et (H4), on devrait observer des pentes plus grandes que celle de la ligne d'équivalence pour les points expérimentaux; cependant, des pentes beaucoup plus faibles ont souvent été observées (Almer et al., 1978; Dickson, 1980). Les tableaux 4.3 et 4.4 montrent que pour certaines populations (les groupes G1 et G2 définis au chapitre 3), les pentes sont ici aussi significativement inférieures à celle de la ligne d'équivalence. Cette faible pente peut s'expliquer par une surestimation de  $[Ca^{+2}]$  et  $[Mg^{+2}]$  ou une sous-estimation de [Alc]; une autre explication serait que les hypothèses (H5) et (H6) ne sont pas vérifiées, c'est-à-dire que b et b' diminuent et  $[SO_4^{-2}]$  augmente avec  $([Ca^{+2}) + [Mg^{+2})]$ . Pour les données actuelles, cette dernière explication est confirmée lorsque b, b' et  $[SO_4^{-2}]$  sont tracés en fonction de  $([Ca^{+2}) + [Mg^{+2})]$  ou de  $[Ca^{+2}]$ ; les tableaux 4.3 et 4.4 montrent d'ailleurs que les valeurs moyennes de b et b' augmentent en passant des eaux peu minéralisées (G1) à

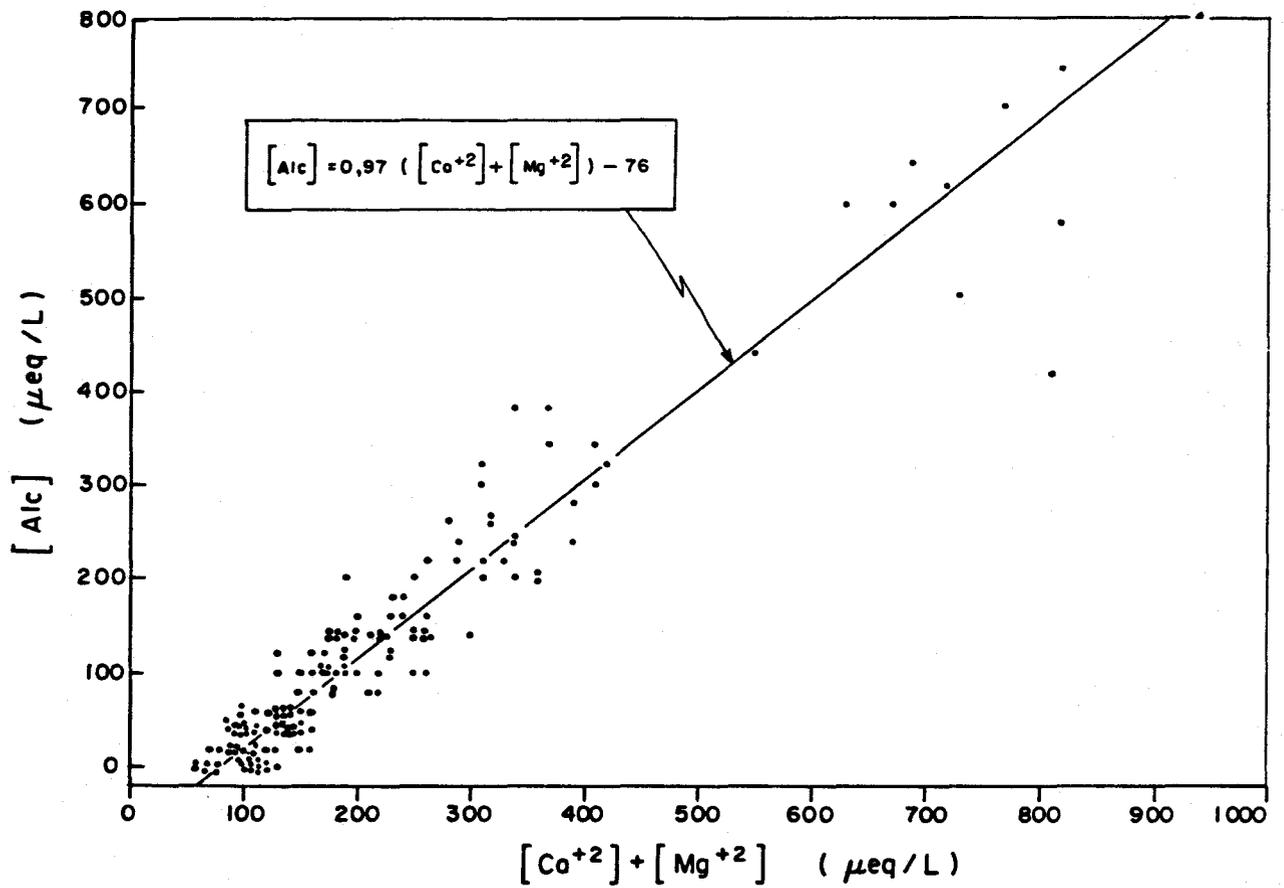


Figure 4.1 : Relation entre l'alcalinité et la somme des concentrations de calcium et de magnésium pour l'ensemble des lacs échantillonnés

Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs de  $b'$  et  $[SO_4^{-2}]$  calculées à partir de l'équation de Almer (4.37) avec les valeurs moyennes pour différents groupes de stations.

Groupes (1)	[Alc] vs [Ca <sup>+2</sup> ]		$b' = \sum z_i[M_i] / [Ca^{+2}]$ (3)			$[SO_4^{-2}]$ ( $\mu\text{eq/L}$ ) (4)
	Pente (2)	Ordonnée à l'origine ( $\mu\text{eq/L}$ ) (2)	Moyenne	Min.	Max.	
Ensemble (N=158)	1,10 [ $\pm 0,04$ ]	- 49 [ $\pm 13$ ]	1,54 [ $\pm 0,03$ ]	1,05	2,16	112 [ $\pm 8$ ]
G1 (N=20)	0,23 [ $\pm 0,68$ ]	8 [ $\pm 46$ ]	1,73 [ $\pm 0,05$ ]	1,55	1,97	77 [ $\pm 8$ ]
G2 (N=44)	0,71 [ $\pm 0,34$ ]	- 28 [ $\pm 32$ ]	1,64 [ $\pm 0,04$ ]	1,30	1,93	104 [ $\pm 6$ ]
G3 (N=43)	1,33 [ $\pm 0,16$ ]	- 60 [ $\pm 30$ ]	1,55 [ $\pm 0,06$ ]	1,29	2,16	84 [ $\pm 8$ ]
G4 (N=30)	1,22 [ $\pm 0,18$ ]	- 87 [ $\pm 44$ ]	1,43 [ $\pm 0,05$ ]	1,19	1,65	133 [ $\pm 9$ ]
G5 (N=17)	0,94 [ $\pm 0,19$ ]	- 4 [ $\pm 103$ ]	1,32 [ $\pm 0,07$ ]	1,09	1,56	182 [ $\pm 28$ ]

- (1) Pour la description et la comparaison des groupes de stations, voir la section 3.2.3 c)  
 (2) Calculée par la méthode des moindres carrés; selon l'équation (4.37), la pente et l'ordonnée à l'origine représentent respectivement  $b'$  et  $[SO_4^{-2}]$  pour le groupe de lacs considérés  
 (3) Calculée d'après l'hypothèse (H4)  
 (4) Valeur moyenne de  $[SO_4^{-2}]$  calculée pour le groupe de lacs considérés  
 (5) [ $\pm$  ] : intervalle de confiance à 95 %

Tableau 4.4 : Comparaison des valeurs de b et  $[SO_4^{-2}]$  calculées à partir de l'équation de Almer (4.36) avec les valeurs moyennes pour différents groupes de stations

Groupes (1) (5)	[Alc] vs ( $[Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]$ )		$b = \sum z_i[M_i] / ([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}])$ (3)			$[SO_4^{-2}]$ ( $\mu eq/l$ ) (4)
	Pente (2)	Ordonnée à l'origine ( $\mu eq/l$ ) (2)	Moyenne	Min.	Max.	
Ensemble (N=158)	0,97 $[\pm 0,02]$	- 76 $[\pm 10]$	1,17 $[\pm 0,02]$	1,01	1,51	112 $[\pm 8]$
G1 (N=20)	0,35 $[\pm 0,53]$	7 $[\pm 48]$	1,30 $[\pm 0,03]$	1,21	1,46	77 $[\pm 8]$
G2 (N=44)	0,50 $[\pm 0,27]$	- 25 $[\pm 34]$	1,21 $[\pm 0,02]$	1,05	1,37	104 $[\pm 6]$
G3 (N=43)	1,15 $[\pm 0,11]$	- 86 $[\pm 27]$	1,18 $[\pm 0,02]$	1,07	1,51	84 $[\pm 8]$
G4 (N=30)	1,00 $[\pm 0,10]$	-108 $[\pm 31]$	1,09 $[\pm 0,01]$	1,03	1,14	133 $[\pm 9]$
G5 (N=17)	0,85 $[\pm 0,18]$	- 49 $[\pm 116]$	1,06 $[\pm 0,02]$	1,02	1,12	182 $[\pm 2]$

(1) Pour la description et la comparaison des groupes de stations, voir la section 3.2.3 c)

(2) Calculée par la méthode des moindres carrés; selon l'équation (4.36), la pente et l'ordonnée à l'origine représentent respectivement b et  $[SO_4^{-2}]$  pour le groupe de lacs considérés

(3) Calculée d'après l'hypothèse (H3)

(4) Valeur moyenne de  $[SO_4^{-2}]$  calculé pour le groupe de lacs considérés

(5)  $[\pm ]$  : intervalle de confiance à 95 %

celles plus minéralisées (G5). Ces deux types de graphiques ne permettent donc pas de mettre en évidence l'acidification des eaux de surface. Par ailleurs, on pourrait s'en servir pour estimer une valeur de  $[SO_4^{-2}]$  commune à une région dans des cas où seulement  $[Alc]$  et  $[Ca^{+2}]$  ou  $([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}])$  sont disponibles; les équations (4.36) et (4.37) montrent en effet qu'une ordonnée à l'origine négative pourrait conduire à une estimation de  $[SO_4^{-2}]$ . Si on compare les colonnes 3 et 7 des tableaux 4.3 et 4.4, il semble cependant que l'ordonnée à l'origine ne constitue pas une bonne estimation de la valeur moyenne de  $[SO_4^{-2}]$ . L'intervalle de confiance à 95 % sur l'ordonnée à l'origine est environ cinq fois plus élevé que celui sur  $[SO_4^{-2}]$ . L'estimation de  $[SO_4^{-2}]$  à partir de l'ordonnée à l'origine est spécialement mauvaise pour les populations G1 et G2 pour lesquelles les pentes b et b' sont faibles.

En combinant les équations (4.4) et (4.5), on obtient :

$$* K = K_H K_1 = [HCO_3^-] [H^+] / p_{CO_2} \quad (4.38)$$

En l'absence d'excès de  $H^+$ , l'AAC conduit, si on combine les équations (4.29) et (4.38), à l'équation suivante :

$$pH = \log \sum z_i [M_i] - \log *K - \log p_{CO_2} \quad (4.39)$$

Si l'on considère l'hypothèse (H3), l'équation (4.39) devient :

$$pH = \log 2b([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) - \log *K - \log p_{CO_2}$$

et en posant :

$$\alpha = \log 2b - \log *K - \log p_{CO_2},$$

on obtient :

$$pH = \alpha + \log ([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) \quad (4.40)$$

Si l'on considère l'hypothèse (H4), l'équation (4.39) devient :

$$pH = \log 2b'[Ca^{+2}] - \log *K - \log p_{CO_2}$$

et en posant :

$$\alpha' = \log 2b' - \log *K - \log p_{CO_2}$$

on obtient :

$$pH = \alpha' + \log[Ca^{+2}] \quad (4.41)$$

Henriksen (1979) a suggéré une courbe empirique de pH en fonction de  $[Ca^{+2}]$  pour distinguer les lacs "acidifiés" de ceux qui ne le sont pas; d'après ce modèle, les lacs situés au-dessus de cette courbe empirique, dans un graphique de pH en fonction de  $[Ca^{+2}]$  auraient été acidifiés. Ce modèle a été largement utilisé (Glass, 1980; Jones et al., 1980; Wright et al., 1980; Drablos et Sevaldrud, 1980) pour suggérer l'acidification des eaux de surface. L'équation (4.41) a la même forme analytique que la courbe empirique de Henriksen avec une valeur différente de la pente (qui vaut 1 dans

l'équation 4.41); la courbe de Henriksen peut en effet s'écrire (Kramer et Tessier, 1982) :

$$\text{pH} = 12 + 1,4 \log [\text{Ca}^{+2}]$$

Considérant la dérivation de l'équation (4.41), il apparaît dangereux d'affirmer, à partir du modèle de Henriksen (pH en fonction de  $[\text{Ca}^{+2}]$ ), que des eaux ont été ou non acidifiées. En effet, ce modèle implique les deux hypothèses suivantes :

(H7) : que seulement les pluies acides contribuent à un abaissement du pH (par rapport à AAC) pour une valeur de  $[\text{Ca}^{+2}]$  donnée;

(H8) : que  $\alpha'$  est identique pour toutes les eaux considérées.

Comme cela a été mentionné à la section 4.1, des réactions dans le bassin même (ex. réactions rédox) peuvent contribuer à la déviation d'un modèle d'AAC. De plus, une forte variabilité de  $\alpha'$  est introduite par les paramètres  $b'$  et  $p_{\text{CO}_2}$  qui varient d'une eau de surface à l'autre (voir Tableaux 4.3, 4.4 et Figure 2.6) et, à un degré moindre, par les variations de  $*K$  en fonction de la température et de la force ionique. Par exemple,  $b'$  et  $b$  varient avec la minéralogie et  $p_{\text{CO}_2}$  peut varier d'un ordre de grandeur d'un lac à l'autre ou dans un même lac en fonction du temps; les variations naturelles de  $p_{\text{CO}_2}$  peuvent être suffisantes pour qu'un lac se retrouve tantôt au-dessus, tantôt sous la courbe de Henriksen.

Si l'on compte construire des graphiques du type de celui de Henriksen, il est préférable (Kramer et Tessier, 1982) :

- d'utiliser le pH et  $\log \sum z_i [M_i]$  comme variables;
- de tracer une droite théorique représentant AAC pour une valeur fixée de  $P_{CO_2}$ , en utilisant l'équation (4.39);
- de corriger le pH des eaux de surface pour leur variation de  $p_{CO_2}$  par rapport à la valeur fixée en utilisant l'équation (4.42) ci-dessous, avant de situer les points représentatifs des eaux de surface.

La correction du pH s'effectue de la façon suivante :

$$\text{pH (corrigé)} = \text{pH (mesuré)} - \log p_{CO_2} \text{ (fixé)} + \log p_{CO_2} \text{ (mesuré)} \quad (4.42)$$

Un graphique du pH en fonction de  $\log \sum z_i [M_i]$  est présenté, conformément aux suggestions de Kramer et Tessier (1982), pour  $p_{CO_2} = 10^{-2,5}$  atm (Figure 4.2). Cette figure montre que plusieurs lacs sont localisés au-dessus de la droite correspondant à l'AAC (équation (4.39) pour  $p_{CO_2} = 10^{-2,5}$  et  $* K = 10^{7,7}$ ), suggérant que des sources de  $H^+$  autres que  $H_2CO_3$  (pas nécessairement dues à des dépôts acides) ont contribué aux processus d'altération. Rappelons de plus qu'une eau de surface peut avoir un point représentatif situé au-dessus de la droite AAC que l'excès de  $H^+$  ait contribué à un abaissement de pH ou à une augmentation des concentrations de cations. On remarque, à la figure 4.2, que les lacs les plus minéralisés et de pH élevé

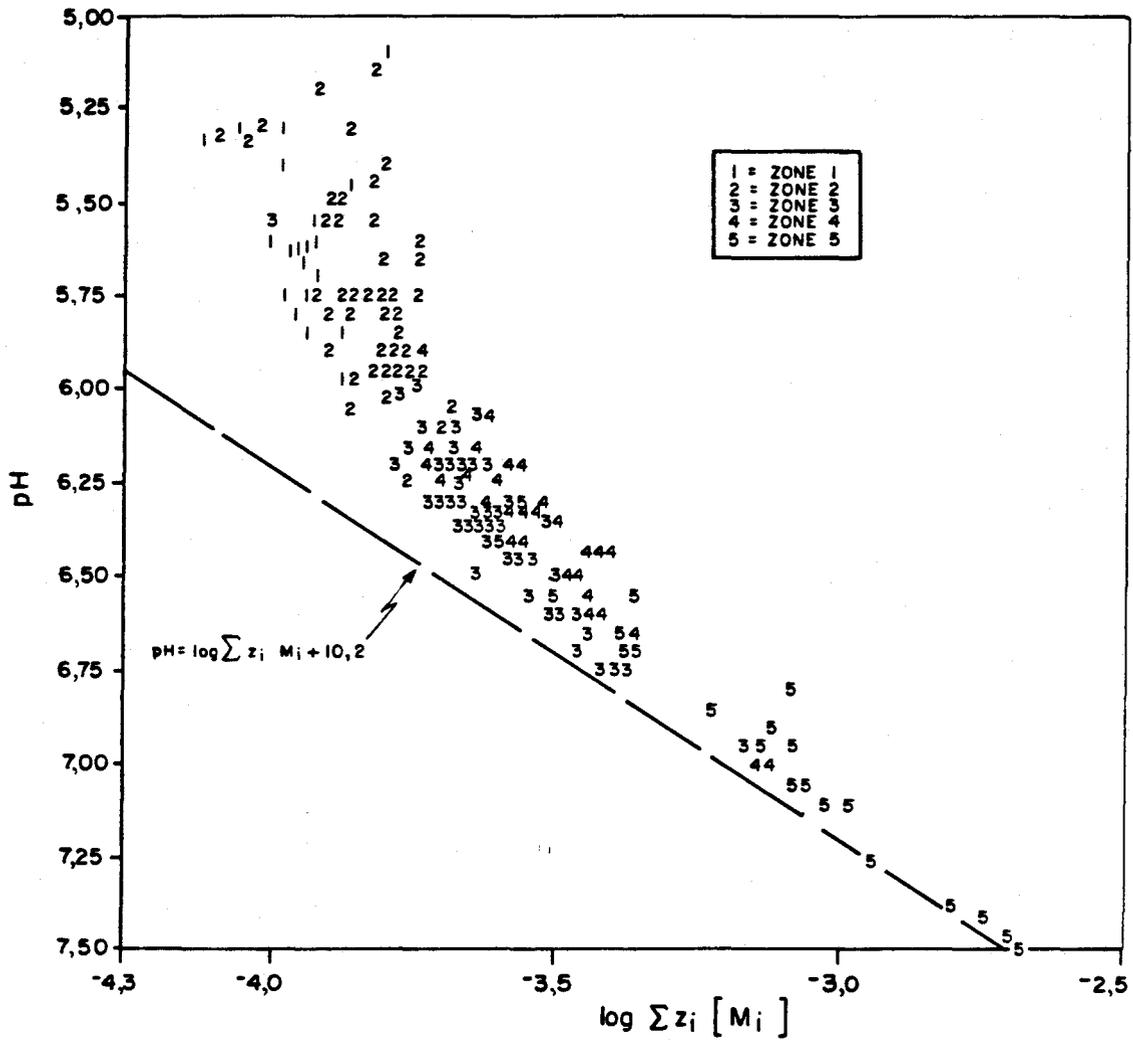


Figure 4.2 : Représentation de pH vs  $\log \sum z_i [M_i]$  d'après l'équation (4.39) pour  $p_{CO_2} = 10^{-2,5}$  atm et  $*K = 10^{-7,7}$ . Les chiffres représentent des lacs situés dans les zones 1 à 5.

(zone 5) s'accordent relativement bien avec la droite correspondant à l'AAC, alors que les lacs peu minéralisés et de bas pH (zones 1 et 2) sont localisés bien au-dessus de cette droite. Cet éloignement progressif avec une diminution de la minéralisation suggère que l'excès de  $H^+$  a contribué plutôt à une augmentation de concentrations de cations qu'à un abaissement du pH.

Des modèles ont également été développés pour prédire l'acidification des eaux de surface (Henriksen, 1980; Thompson et Bennett, 1981). En faisant l'hypothèse (H9) que le produit  $*K \cdot p_{CO_2}$  est constant dans le temps pour une eau donnée, l'équation (4.38) s'écrit :

$$[HCO_3^-] [H^+] = \text{constante} = *K \cdot p_{CO_2} \quad (4.43)$$

Par ailleurs, en faisant les deux hypothèses suivantes :

$$(H10) : [H^+] \ll \sum z_i [M_i];$$

$$(H11) : \sum z_i [M_i] \text{ est constant dans le temps,}$$

l'équation (4.33) s'écrit :

$$[HCO_3^-] + 2 [SO_4^{-2}] = \text{constante} \quad (4.44)$$

En combinant les équations (4.43) et (4.44), on obtient l'équation suivante suggérée par Thompson et Bennett (1981) :

$$[H^+]_2 = \frac{[HCO_3^-]_1 [H^+]_1}{[HCO_3^-]_1 + 2[SO_4^{-2}]_1 - 2[SO_4^{-2}]_2} \quad (4.45)$$

où les indices 1 et 2 réfèrent respectivement au temps actuel  $t_1$  et au temps  $t_2$ .

L'équation (4.45) peut être utile pour prédire la valeur du pH résultant d'un changement de  $[SO_4^{-2}]$  dans une eau de surface si les valeurs (présentes) de  $pH_1$ ,  $[SO_4^{-2}]_1$  et  $[HCO_3^-]_1$  sont connues et si la valeur de  $[SO_4^{-2}]_2$  ne dépasse pas la valeur limite  $[SO_4^{-2}]_1 = \frac{1}{2} [HCO_3^-]_1 + [SO_4^{-2}]_1$ . Les valeurs de pH estimées à la suite d'une réduction ou d'une augmentation de  $[SO_4^{-2}]$ , selon l'équation proposée par Thompson et Bennet (1981), sont présentées à la figure 4.3; les calculs ont été effectués avec les valeurs médianes données dans le tableau 4.5. La figure 4.3 suggère que, pour un même pourcentage d'augmentation de  $[SO_4^{-2}]$ , les lacs des zones 1 et 2 sont plus sensibles à l'acidification que ceux des zones 4 et 3 et surtout de la zone 5.

Les prédictions des valeurs de pH apparaissant sur la figure 4.3 doivent cependant être considérées avec circonspection, car l'équation 4.45 a été établie en effectuant plusieurs hypothèses (H1, H2, H9, H10 et H11); les hypothèses (H9 et H11) en particulier, sont discutables. On peut en effet, imaginer que  $p_{CO_2}$  pourrait varier durant la période ( $t_1, t_2$ ) parce que l'activité des microorganismes du sol (qui produisent le  $CO_2$ ) est fonction elle-même du pH du sol (qui peut être lui-même influencé par le pH des précipitations) ou d'activités anthropiques comme la déforestation, ce qui influence la validité de (H9). D'autre part, la constance dans le temps de  $\sum z_i [M_i]$  (hypothèse H11) dans les eaux de surface n'est pas évidente. Certains auteurs (Thompson et Bennett, 1981; Watt et al., 1979) n'ont pas

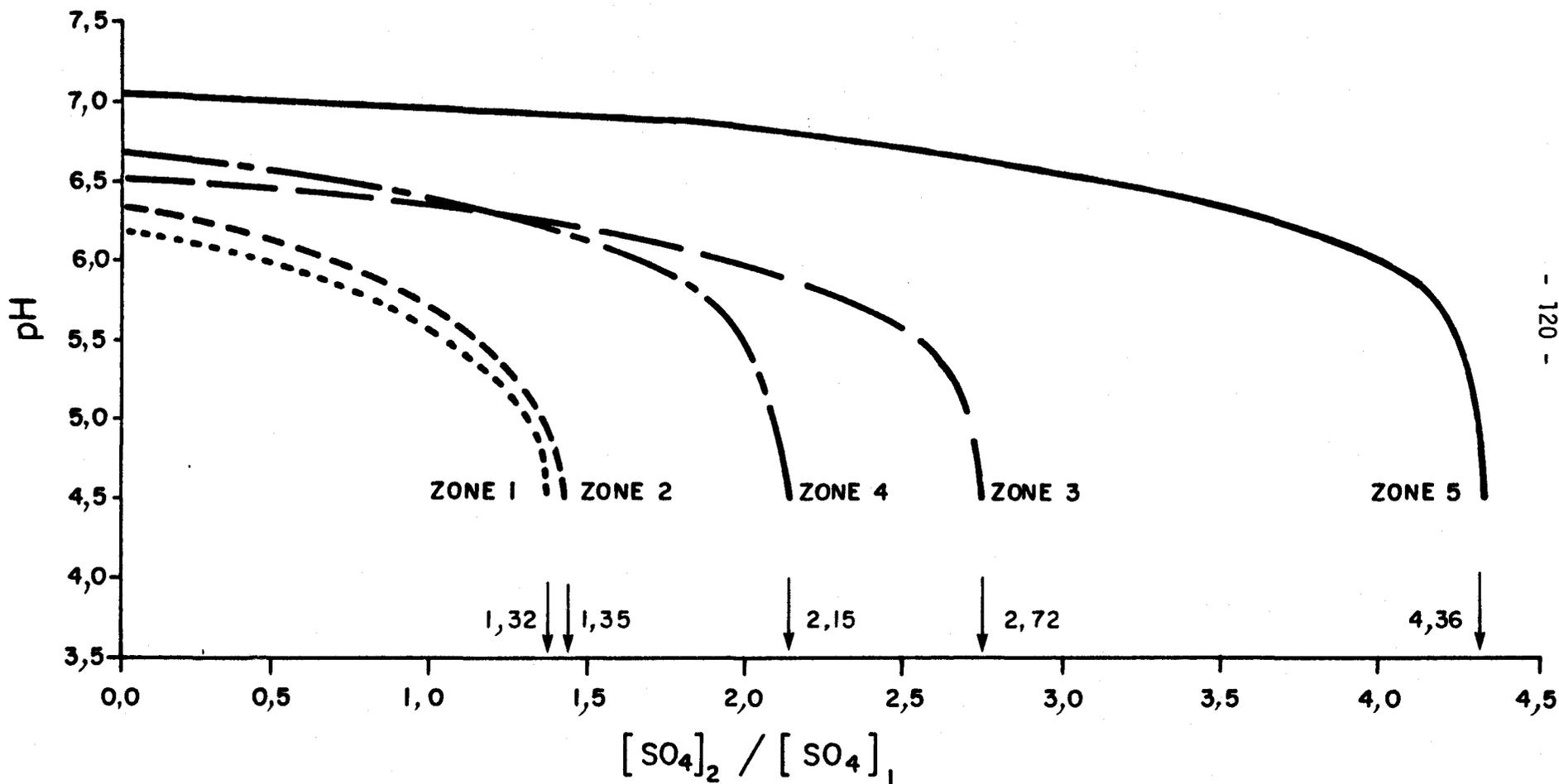


Figure 4.3 : Variation de la valeur médiane du pH des lacs en fonction d'une diminution ou d'une augmentation de leurs teneurs en sulfates pour les cinq zones de la région d'étude d'après le modèle de Thompson et Bennett (1981)

Tableau 4.5 : Valeurs médianes du pH, du bicarbonate et des sulfates pour chacune des zones de la région d'étude

Zone	Effectif	pH*	$[\text{HCO}_3^-]_1$	$[\text{SO}_4^{-2}]_1$ **
1	20	5,62	26,7	73,8
2	44	5,76	37,3	100,6
3	43	6,34	142,0	78,6
4	30	6,37	150,4	129,1
5	21	6,95	574,8	170,1

\* Le pH est corrigé avec l'équation (4.42) pour  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-2,5}$  atm.

\*\* La concentration de sulfates est corrigée pour les sels marins [cf Tableau 2.3]

observé d'augmentation de  $[Ca^{+2}]$  due à l'acidification des précipitations, alors que d'autres (Almer et al., 1978; Henriksen, 1979; Dillon et al., 1979; Dickson, 1980) ont observé des augmentations de concentrations de calcium ou d'autres cations.

Si on fait l'hypothèse (H12) que  $[SO_4^{-2}]$  mesurée dans l'eau de surface (et corrigée pour les embruns marins) provient uniquement des précipitations acides, l'équation (4.45) devient :

$$[H^+]_0 = \frac{[HCO_3^-]_1 [H^+]_1}{[HCO_3^-]_1 + 2[SO_4^{-2}]_1} \quad (4.46)$$

où  $[H^+]_0$  représente  $[H^+]$  avant le début des précipitations acides. Les valeurs de  $[H^+]_0$  correspondent sur la figure 4.3 à l'ordonnée à l'origine. Ces estimations doivent cependant être considérées avec prudence, parce qu'en plus des hypothèses (H1, H2, H9, H10 et H11), il faut également considérer (H12) pour établir l'équation (4.46). Concernant la validité de l'hypothèse (H12), mentionnons que les sulfures (pyrite) ou sulfates (scapolite, gypse résultant de l'oxydation de sulfures dans des milieux de roches ignées-métamorphiques) sont des minéraux parfois retrouvés dans des bassins présumés sensibles à l'acidification. Les données actuelles suggèrent que ces minéraux n'existent qu'à l'état de trace dans les couches superficielles des bassins considérés ici (Lasalle, 1983). Rappelons cependant que des minéraux à l'état de trace qui se dissolvent facilement peuvent être responsables de concentrations appréciables dans les eaux de surface.

Un autre modèle, le nomographe de Henriksen (1980), a été proposé pour prédire l'état d'acidification des lacs. Si l'on pose les hypothèses (H11), (H12) et (H3) ou (H4), l'alcalinité pré-acidification,  $[Alc]_0$ , s'écrit, d'après l'équation (4.35) :

$$[Alc]_0 = \sum z_i [M_i] = 2b ([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}]) = 2b' [Ca^{+2}] \quad (4.47)$$

En combinant les équations (4.33), (4.43) et (4.47), on obtient :

$$[Alc]_0 = \frac{*K \cdot p_{CO_2}}{[H^+]} - [H^+] + 2[SO_4^{-2}] \quad (4.48)$$

Si l'on pose l'hypothèse (H13) que le  $CO_2$  dissous dans les eaux de surface est en équilibre avec le  $CO_2$  atmosphérique, on obtient (en utilisant les valeurs  $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$  atm et  $*K = 10^{-7.7}$ ) :

$$[Alc]_0 = \frac{10^{-11.2}}{[H^+]} - [H^+] + 2[SO_4^{-2}] \quad (4.49)$$

L'équation (4.49) a servi à construire le nomographe des "contours" théoriques de pH pour des solutions de bicarbonates, tel que présenté par Henriksen (1980); l'équation (4.49) indique en effet qu'on obtient une famille de droites parallèles (à chaque valeur de pH correspond une droite) de  $[Alc]_0$  en fonction de  $[SO_4^{-2}]$ . Pour vérifier l'hypothèse que l'acidification des eaux de surface est analogue au titrage d'une solution de bicarbonate avec de l'acide sulfurique, Henriksen (1980) a calculé pour des lacs ayant des pH mesurés de 5,3 (5,2 à 5,4) ou 4,7 (4,6 à 4,8) les droites de régression donnant  $([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}])$  ou  $[Ca^{+2}]$  en fonction de  $[SO_4^{-2}]$  contenu dans

l'eau du lac}; il a ensuite considéré que l'ajustement des droites de régression obtenues aux "contours" théoriques de pH pour des solutions de bicarbonates était le critère pour vérifier la validité de son hypothèse. Notons que pour cette dernière comparaison, Henriksen (1980) fait l'hypothèse implicite (H14) que  $[Alc]_0$  est égale aux valeurs actuelles de  $([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}])$  ou  $[Ca^{+2}]$ .

On doit cependant souligner qu'il est peu probable que le critère utilisé par Henriksen pour vérifier la validité de l'hypothèse d'analogie avec le titrage soit justifié si on considère les hypothèses H1, H2, H3, H4, H13 et H14 implicites à son argumentation. En particulier, l'équilibre des eaux de surface avec le  $CO_2$  atmosphérique n'est probablement pas atteint en réalité si on se fie aux valeurs de  $p_{CO_2}$  (Figure 2.6). Il est d'ailleurs surprenant que Henriksen ait trouvé une bonne concordance à  $pH = 5,3$  entre la droite de régression  $([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}])$  en fonction de  $[SO_4^{-2}]$  et la droite théorique déduite de l'équation (4.49). L'approche de Henriksen est améliorée si, dans le calcul des droites de régression, on considère, d'une part  $\sum z_i [M_i]$  au lieu de  $([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}])$  ou de  $[Ca^{+2}]$  et, d'autre part, une correction du pH pour tenir compte de l'influence de  $p_{CO_2}$  sur le pH (équation 4.42). Un nomographe semblable à celui proposé par Henriksen est présenté sur la figure 4.4; l'équation (4.48) et les valeurs  $*K = 10^{-7,7}$  et  $p_{CO_2} = 10^{-2,5}$  atm ont été utilisées pour construire les droites parallèles de  $[Alc]_0$  en fonction de  $[SO_4^{-2}]$ . Les valeurs de pH des eaux de surface représentées dans le graphique ont également été corrigées selon l'équation (4.42) avec  $p_{CO_2}$  (fixé) =  $10^{-2,5}$  atm. La figure 4.4 montre que les points expérimentaux sont en général assez rapprochés des droites théoriques.

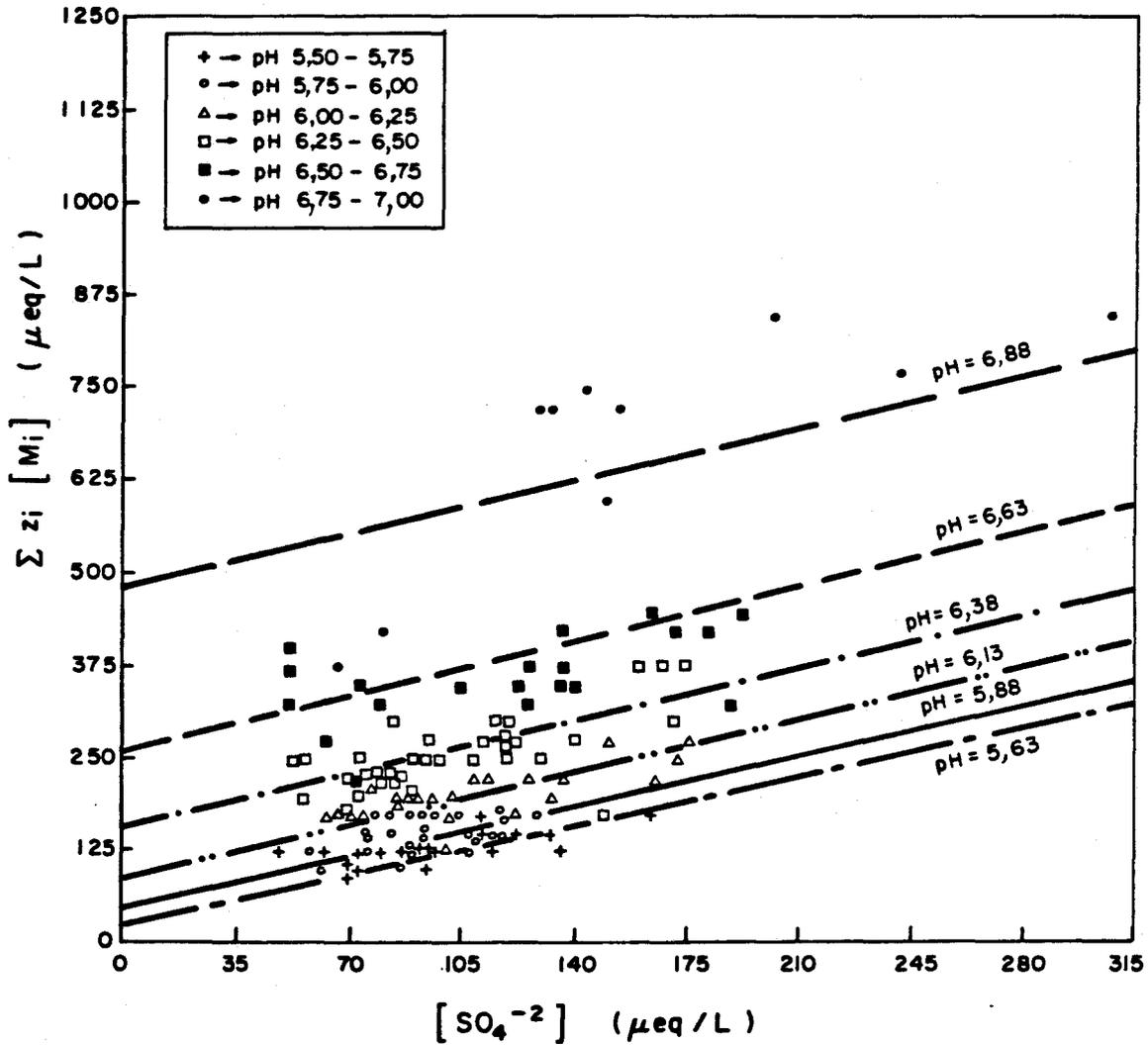


Figure 4.4 : Représentation de  $\Sigma z_i [M_i]$  vs  $[SO_4^{2-}]$  d'après l'équation (4.48) pour  $p_{CO_2} = 10^{-2,5}$  atm et  $*K = 10^{-7,7}$ . Les différents symboles représentent des lacs compris dans différentes gammes de pH.

Pour prédire les changements de pH des eaux de surface en réponse aux changements de pH des précipitations, Henriksen (1980) a utilisé dans l'équation (4.49) les deux régressions linéaires donnant  $\{[SO_4^{-2}] \text{ dans l'eau de surface}\}$  en fonction de  $\{[SO_4^{-2}] \text{ dans les précipitations}\}$  et  $\{[SO_4^{-2}] \text{ dans les précipitations}\}$  en fonction de  $\{[H^+] \text{ dans les précipitations}\}$ . Ces relations ne sont pas connues pour les groupes de lacs échantillonnés par Environnement Canada et cette approche ne peut donc être considérée ici. Ce modèle, d'après Henriksen (1980), permet de prédire des changements dans les lacs en fonction des changements de pH des précipitations. Il est cependant essentiel de réaliser que l'emploi de ces deux régressions linéaires minimise l'importance de la chimie des aérosols, ne tient pas compte des contributions de  $SO_4^{-2}$  par l'altération et néglige l'influence des facteurs physiques comme l'évapotranspiration.

#### 4.3 CONCLUSION

Les sections 4.1 et 4.2 montrent que certains modèles d'acidification présentés empiriquement dans la littérature peuvent être développés à partir de deux équations simples qui décrivent l'alcalinité totale et l'électroneutralité, moyennant plusieurs hypothèses. Cependant, aucun de ces modèles ne permet seul d'affirmer qu'une acidification des précipitations conduit à une acidification des eaux de surface, ou que des lacs ont été acidifiés au cours des dernières années. En effet, le modèle suggéré par Almer et al., (1978) ne peut tout simplement pas répondre à une telle question; les autres modèles décrits font appel à beaucoup d'hypothèses dont certaines sont très discutables et demandent à être vérifiées. En particulier, il est important

de déterminer les sources de sulfates dans les eaux de surface et d'établir dans quelle mesure une diminution du pH des précipitations conduit à une augmentation des cations dans les eaux de surface.



## 5. ÉLÉMENTS DE RATIONALISATION : PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DU RÉSEAU

### 5.1 PROBLÉMATIQUE

Dans le contexte de la recherche d'une solution au problème des précipitations acides, des négociations sont actuellement en cours entre les gouvernements canadien et américain pour en arriver à une réduction des émissions à la source. Cette réduction, ou, en cas d'échec des négociations, la stagnation ou l'augmentation de charges émises dans l'atmosphère devrait se répercuter sur la qualité des précipitations et avoir ainsi un effet sur la qualité des eaux de surface de l'est du pays.

Afin de lier directement les modifications de la qualité des eaux de surface aux charges acidifiantes d'origine atmosphérique et celles-ci aux émissions à la source, il est nécessaire de disposer de données adéquates. Cette condition est nécessaire à l'établissement de la preuve de l'acidification des écosystèmes (terrestres et aquatiques) par les rejets à l'atmosphère découlant d'activités humaines.

Les précipitations acides sont susceptibles d'affecter la qualité des eaux de surface dans leur ensemble et cette influence peut évoluer dans le temps. La caractérisation des variables représentatives du processus d'acidification à chaque site et à chaque instant est cependant impossible. C'est pourquoi on est conduit, en pratique, à élaborer un réseau défini comme un ensemble de sites représentatifs d'une région, où on mesure avec

une fréquence donnée et de façon systématique des variables-clés liées à un problème spécifique. La détermination de la densité et de la fréquence de mesure et la localisation des sites dépendent des objectifs du réseau.

Le gouvernement fédéral a donc décidé la mise en place d'un réseau de surveillance couvrant l'est du Canada, de l'Ontario aux Maritimes, et englobant la plupart des conditions de sensibilité des écosystèmes ainsi que différents niveaux de charges acidifiantes, afin de suivre l'évolution de l'acidification des eaux de surface. La Direction générale des eaux intérieures (DGEI), région du Québec, est chargée d'élaborer la composante québécoise de ce réseau, qui comprend aussi bien les rivières que les lacs. Dans le cadre de ce rapport, on vise, compte tenu de l'information disponible et suite à l'analyse des données effectuée au chapitre 3, à donner les grandes lignes de la conception d'un réseau d'échantillonnage des eaux lacustres pour la région d'étude. La méthodologie proposée est transposable à une région plus vaste.

La mise en place de ce réseau, qui implique l'optimisation de ressources humaines et financières importantes, ne peut être atteinte que par une définition très claire des objectifs du réseau.

Une fois les objectifs clairement établis, il est alors possible de déterminer :

- les variables de qualité pertinentes (QUOI mesurer ?);
- les paramètres statistiques associés à ces variables (quantification);

- la densité et la localisation des sites de mesure (OÙ mesurer ?);
- la fréquence d'échantillonnage (QUAND mesurer ?).

La conception rationnelle d'un plan d'échantillonnage et en particulier la détermination de la densité et de la fréquence de mesure nécessite une connaissance à priori du comportement spatio-temporel des variables de qualité reliées aux objectifs (Wilson, 1974; Sherwani et Moreau, 1975; Cazaillet, 1977; Bobée et Sasseville, 1978).

Dans le cadre de cette étude, on ne dispose que d'information spatiale pour des lacs d'une région restreinte (cf Chapitre 2); ces données seront utilisées pour en arriver à des recommandations pratiques concernant la densité du réseau. En ce qui concerne la fréquence d'échantillonnage, les recommandations s'appuieront principalement sur des considérations théoriques; on tiendra cependant compte de certaines conclusions d'autres études portant sur l'évolution temporelle des paramètres reliés à l'acidification des eaux lacustres. Bien que certains critères de localisation des sites soient énumérés dans ce chapitre, le choix définitif (microlocalisation) relève de l'autorité de la DGEI.

## 5.2 PRINCIPES CONCEPTUELS D'ÉLABORATION D'UN RÉSEAU RATIONNEL

### 5.2.1 Généralités

Les différentes étapes de la planification de l'acquisition des données et de leur traitement suivent la même démarche objective, quel que soit le

type de problème à résoudre. Cette phase d'acquisition de connaissances doit toujours être réalisée selon un plan cohérent et être subordonnée aux objectifs visés par l'acquisition (Bobée et Sasseville, 1978). Le but de cette démarche est d'en arriver, à partir de l'information disponible, à la conception rationnelle d'un réseau afin d'atteindre, avec le maximum d'efficacité, les objectifs fixés, compte tenu de ressources limitées.

Les étapes de cette méthodologie générale sont illustrées, dans le cas des réseaux reliés à la qualité de l'eau, à la figure 5.1 et détaillées dans les sections 5.2.2 à 5.2.5.

#### 5.2.2 Détermination des objectifs du réseau

On définit clairement et si possible de façon exhaustive les objectifs du réseau projeté, c'est-à-dire qu'en fonction d'une première analyse du problème auquel on est confronté, on détermine les principales questions auxquelles l'échantillonnage a pour but de répondre. L'identification concrète des objectifs comprend, au moins de façon qualitative :

- la région à couvrir;
- les milieux concernés;
- le type de données recherchées;
- les méthodes d'analyse des données qui seront utilisées.

En effet, des objectifs tels que l'évaluation de la qualité moyenne des eaux d'une région pour un usage particulier, la caractérisation du cycle

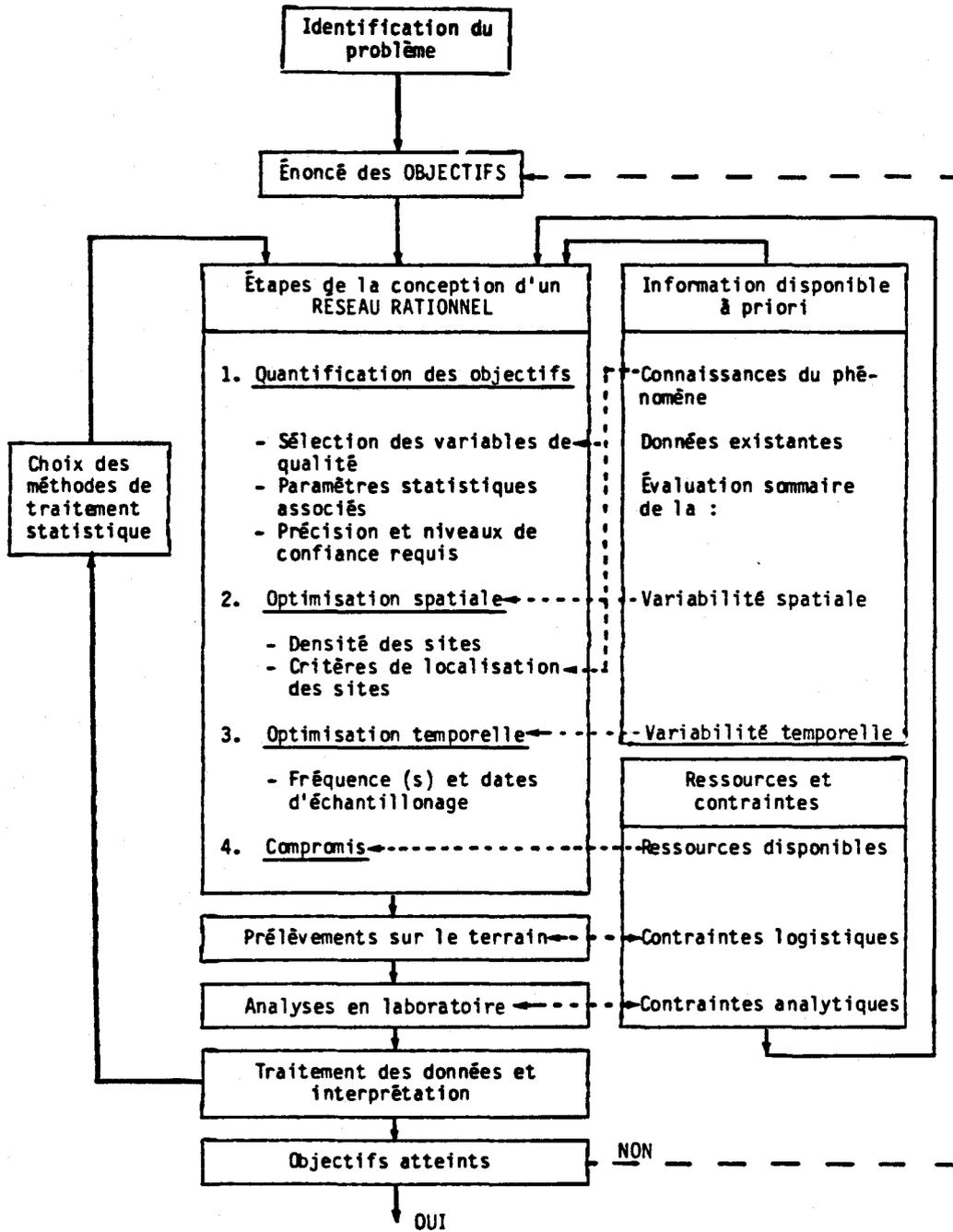


Figure 5.1 : Schéma de planification d'un réseau d'acquisition de données de qualité de l'eau

annuel d'un polluant donné ou l'estimation des répercussions d'un rejet dans un milieu particulier ne requièrent pas le même type d'information.

Cependant, l'énoncé clair des objectifs du réseau, s'il est nécessaire, n'est pas suffisant pour définir en pratique les composantes du plan d'échantillonnage. L'application de méthodes objectives de rationalisation s'appuie sur une définition quantitative des objectifs (Wilson, 1974).

### 5.2.3 Quantification des objectifs du réseau

Cette étape fondamentale (cf Figure 5.1) conditionne toute la suite du processus de planification de l'acquisition de données, tout en lui donnant une base d'application objective. Cette rationalisation conduit à ne considérer que les variables et caractéristiques reliées aux objectifs et permet un emploi optimal des ressources humaines et financières limitées (Sanders et al., 1979; Bobée et Sasseville, 1978; Cazaillet, 1977; Wilson, 1974). La quantification des objectifs consiste (Figure 5.1) à définir les paramètres statistiques associés (par exemple moyenne, quantile) aux variables retenues et la précision requise sur ces paramètres; il est ainsi possible de vérifier périodiquement, en cours d'opération du réseau, dans quelle mesure les objectifs sont atteints ou de quelle façon il faut réviser le plan d'échantillonnage pour les atteindre. Cet aspect dynamique du processus de rationalisation permet, grâce à un effet de rétroaction, de répondre au paradoxe inhérent à tout réseau de mesure dont la conception exige la connaissance a priori d'informations que le réseau doit fournir; par exemple, la détermination de la densité spatiale d'un réseau ne peut être effectuée que si l'on

a une certaine connaissance à priori de la variabilité spatiale des variables concernées.

Lorsqu'un réseau doit être conçu pour atteindre plusieurs objectifs simultanément, ce qui est fréquemment le cas, chaque objectif doit alors être défini précisément, quantifié et pondéré; cette situation peut se produire en particulier lorsque l'on considère un réseau qui a pour but de permettre la caractérisation de la variabilité spatiale et de la variabilité temporelle de variables de qualité. Des objectifs conflictuels peuvent nécessiter un compromis; l'élaboration d'un tel compromis ne permet pas toujours d'atteindre de façon satisfaisante les objectifs fixés au départ et on peut alors être conduit à considérer deux plans d'échantillonnage séparés.

La quantification des objectifs du réseau, peut être subdivisée (Figure 5.1) en trois étapes :

- détermination des variables de qualité à considérer;
- choix des paramètres statistiques associés à chaque variable;
- précision requise sur chaque paramètre statistique.

a) Sélection des variables de qualité et des méthodes analytiques

Connaissant les objectifs du réseau, il est possible d'en déduire les variables de qualité que l'on doit mesurer. L'addition de variables supplémentaires, en considérant l'argument qu'elles pourraient devenir pertinentes dans le futur, conduit souvent à un gaspillage des ressources disponibles et doit être envisagé avec une très grande précaution (Bobée et Sasse-

ville, 1978; Wilson, 1974). Lors du choix des variables de qualité, on doit également préciser quelle forme sera déterminée (soluble, particulière ou totale) et quelle méthode analytique doit être utilisée, de manière à obtenir l'information la plus adéquate possible. D'autre part, la sélection d'une méthode d'analyse permet d'estimer à priori les erreurs analytiques, et donne une idée de la précision maximale à laquelle on peut s'attendre sur une détermination.

b) Choix des paramètres statistiques associés aux variables

Selon les objectifs du réseau et le type de variables de qualité mesurées, on peut s'intéresser à différentes caractéristiques statistiques d'une variable. Une moyenne spatiale de valeurs de cette variable à différents sites caractérise une qualité moyenne régionale à un instant donné alors qu'un quantile de la distribution des valeurs temporelles à un site permet de caractériser entre autres un dépassement de norme.

Dans le cas où le réseau doit atteindre plusieurs objectifs, on effectuera cette identification des paramètres statistiques importants à connaître pour chacun d'entre eux. Par exemple, pour une même variable de qualité, il peut être nécessaire de déterminer un paramètre qui caractérise sa distribution spatiale et un autre qui a trait à son évolution temporelle.

Le choix du paramètre statistique n'est pas suffisant en soi. En effet, on ne dispose pour ce paramètre que d'une estimation déterminée à

partir de valeurs mesurées; cette estimation de la véritable valeur de la population est entachée d'une erreur d'échantillonnage qui dépend de la variabilité du paramètre et de la taille de l'échantillon. La notion de précision et d'intervalle de confiance permet une quantification de cette erreur.

c) Précision et niveau de confiance

La valeur théorique d'une caractéristique statistique associée à une variable aléatoire peut être estimée par la caractéristique correspondante de l'échantillon tiré de la population représentative de la variable considérée. La qualité de l'estimation dépend de la représentativité de l'échantillon. On peut alors définir un intervalle autour de l'estimation de la valeur du paramètre statistique, dans lequel la valeur théorique inconnue a une certaine probabilité de se trouver. Cette probabilité représente le niveau de confiance et l'intervalle contenant la valeur théorique est l'intervalle de confiance. Plus le niveau de confiance est grand plus l'intervalle de confiance est large et plus il y a de chance que la vraie valeur s'y trouve.

Dans l'élaboration d'un réseau d'échantillonnage, on est conduit à fixer le niveau de confiance pour chaque paramètre statistique retenu; fréquemment on considère les niveaux 90 % ou 95 %. La notion d'intervalle de confiance (sur une moyenne ou un quantile, par exemple) permet de déterminer la taille de l'échantillon nécessaire pour atteindre une précision donnée  $\epsilon$  (sur cette moyenne ou ce quantile) pour le niveau de confiance choisi. Les

formules générales de détermination de la précision pour différents paramètres statistiques sont présentées à l'appendice (Bobée, 1978; Bobée, 1979; Cazaillet, 1977). Pour l'établissement de ces relations on suppose que les valeurs de l'échantillon sont indépendantes; en fait on a pu montrer que pour la plupart des régions hydrographiques du Québec (excepté la région 07) les valeurs hebdomadaires de variables de qualité échantillonnées en rivière sont très fortement corrélées, et qu'elles pouvaient même l'être sur une base mensuelle pour certaines variables (Bobée et al., 1977). Il est cependant possible d'introduire une correction tenant compte de l'effet d'auto-corrélation particulièrement dans le cas de la détermination de la fréquence (Sanders et al., 1979).

#### 5.2.4 Densité et localisation des stations

##### a) Régionalisation et macrolocalisation

Lors de la définition des objectifs du réseau on prend en considération la délimitation de la région à couvrir. Celle-ci contient toute la population des sites que l'on peut échantillonner; l'échantillon formé des sites les plus représentatifs possible sera sélectionné à l'intérieur de cette population.

Plus la variabilité d'une variable de qualité est faible, plus grande est la précision atteinte sur l'estimation du paramètre statistique associé à cette variable pour un niveau de confiance donné. Il est alors avantageux de subdiviser la région en sous-régions homogènes de faible variabilité pour les variables reliées aux objectifs du réseau. On peut en effet démontrer

que cette régionalisation qui conduit à un échantillonnage stratifié apporte un gain de précision important si la variable à mesurer fluctue beaucoup; ce gain est particulièrement appréciable lorsqu'il y a une bonne corrélation entre la variable que l'on veut mesurer et la variable qui permet la classification des strates (Bobée, 1978). L'échantillonnage stratifié à répartition optimum, qui tient compte de la variance d'estimation du paramètre statistique retenu, de l'importance de la population et du coût d'échantillonnage de chaque strate est préférable à un échantillonnage stratifié proportionnel qui ne considère que la taille des populations (Bobée, 1978). Les principales formules relatives à ces divers types d'échantillonnage stratifié sont présentées dans l'appendice.

Il est souhaitable mais non indispensable que la stratification soit effectuée sur une base géographique résultant de la détermination de zones homogènes. Dans le cas des eaux lacustres non influencées par les interventions humaines, les concentrations de certains éléments traduisent l'influence de la géologie et de la géomorphologie et il est en général possible de justifier une zonation géographique. Dans le cas de bassins très pollués, d'autres facteurs propres aux rejets peuvent conditionner la stratification. Dans les deux cas, celle-ci consiste à déterminer dans une région où la variabilité d'une caractéristique est élevée, des zones homogènes dans lesquelles la variabilité de cette caractéristique est beaucoup plus réduite.

Lorsque l'élaboration du plan d'échantillonnage est effectuée en fonction d'une seule variable, la stratification est en général aisée. Plus

souvent cependant, les réseaux de qualité de l'eau nécessitent la mesure de plusieurs variables importantes dont la hiérarchisation n'est pas évidente; la stratification peut devenir alors un processus laborieux. Les méthodes d'analyse multivariée peuvent, comme nous le verrons, être considérées avec profit pour déterminer des groupes qui intègrent l'influence de l'ensemble des variables pertinentes à l'atteinte des objectifs du réseau.

b) Densité par strate

Une fois la stratification opérée, les équations de l'échantillonnage stratifié à répartition optimum (voir 5.3.3 et Appendice) permettent d'estimer le nombre optimal de sites à considérer dans chaque strate, de sorte que la variance globale du paramètre statistique est minimisée pour l'ensemble des strates (Bobée, 1978). Lorsqu'il est difficile d'obtenir des échantillons simultanés (comme dans le cas du projet Inventaire), il faut s'assurer qu'il n'entre pas une composante temporelle importante dans la variabilité spatiale.

Lors d'un échantillonnage stratifié optimal, pour des variables corrélées, la répartition par strate est souvent à peu près semblable pour chaque variable; lorsque les variables varient de manière indépendante, la répartition optimale pour l'une ne l'est pas pour l'autre. Un compromis peut en général être trouvé en faisant, pour chaque strate, la moyenne des tailles d'échantillonnage pour chacune des variables. Les tailles d'échantillons

obtenues ne sont optimales pour aucune variable mais sont en général acceptables (Bobée, 1978).

c) Choix des sites (microlocalisation)

Puisqu'on a choisi des strates homogènes du point de vue du comportement des variables de qualité, n'importe quelle sélection aléatoire de sites doit théoriquement conduire à une estimation des paramètres statistiques de la population.

On peut cependant vouloir s'assurer que les sites soient représentatifs d'autres caractéristiques, qui n'ont pas servi à la stratification, mais que l'on peut souhaiter utiliser dans les interprétations ultérieures en raison de leur influence potentielle sur l'évolution du phénomène (gamme d'altitude ou de superficie de bassins par exemple). On divisera alors cette caractéristique en plusieurs classes dans lesquelles on choisira de façon aléatoire, un certain nombre de sites. Il est cependant important de vérifier qu'en modifiant ainsi la nature aléatoire du choix des sites, on n'altère pas la précision sur l'estimation des variables-clés du réseau.

Par opposition à la macrolocalisation, qui dépend directement des objectifs du réseau, la microlocalisation vise à assurer la représentativité du prélèvement en fonction des objectifs et dépend des conditions locales (Sanders et al., 1979). À ce niveau on procède au choix de l'emplacement

précis du prélèvement (en quel point du lac, quelle section de rivière et où dans la section), du type d'échantillonnage (ponctuel, stratifié ou intégré) et de l'instrumentation destinée au prélèvement (tube ou bouteille lestée, etc). En pratique, nous ne nous attarderons pas dans cette étude sur la microlocalisation des sites qui relève de l'autorité de la DGEI et qui nécessite une connaissance détaillée des conditions physiques des sites.

#### 5.2.5 Fréquence et date d'échantillonnage

La détermination de la fréquence et de la date d'échantillonnage nécessite une certaine connaissance à priori de la variabilité temporelle des données (Sanders et al., 1979; Lettenmaier, 1979) et doit tenir compte des objectifs du réseau et des méthodes d'analyse de données qui seront considérées (Sanders et al., 1979; Lettenmaier, 1979; Bobée et Sasseville, 1978).

Dans le cas d'une série de valeurs complètement aléatoires, le temps d'échantillonnage n'a aucune importance. On déterminera la fréquence (cf Appendice) en fonction de la précision à atteindre sur l'estimation du paramètre statistique compatible avec les objectifs visés, en exploitant la notion d'intervalle de confiance (Bobée, 1978; Bobée et Sasseville, 1978; Cazaillet, 1977).

Dans la plupart des cas, les séries de valeurs ne sont pas totalement aléatoires. Elles peuvent comprendre une tendance générale continue,

linéaire ou non, des tendances discontinues, des variations cycliques de période plus ou moins régulières, en plus des variations aléatoires dont les caractéristiques statistiques sont plus ou moins stables dans le temps. De plus, la série peut présenter un effet de persistance important (processus markovien par exemple) qui se traduit par une dépendance des observations successives et peut conduire à une redondance d'information. Il est donc souhaitable de déterminer la fréquence pour laquelle les observations cessent d'être dépendantes, car on optimise alors l'acquisition d'information en évitant des redondances d'information (Bobée et Cluis, 1979).

Selon les objectifs du réseau et la nature de la composante non aléatoire d'une série chronologique, différentes méthodes statistiques permettent de déterminer la fréquence d'échantillonnage. Puisque l'on ne dispose pas, dans le cadre de cette étude, de données temporelles on se contentera d'énoncer ici les principes généraux qui peuvent être utiles à l'élaboration du réseau TADPA de la qualité des eaux de surface.

La théorie de l'échantillonnage stratifié peut également être appliquée dans le cas de séries temporelles pour tenir compte de changements importants de la variance d'un estimateur au cours d'un cycle (annuel, par exemple), ces changements étant souvent liés à la variabilité des composantes du régime hydrologique. Lorsqu'une partie déterministe se superpose à la partie aléatoire, le temps d'échantillonnage doit être pris en considération pour éviter des biais d'estimation. Cazaillet (1977) énumère les différentes étapes qui conduisent à la sélection des périodes d'échantillonnage en

fonction des cycles qui peuvent affecter le comportement des variables de qualité. Les considérations spécifiques à l'important problème de la détection de tendances seront abordées en 5.3.4 lors de l'application pratique.

#### 5.2.6. Établissement du plan d'échantillonnage et durée d'opération du réseau

Les objectifs d'un réseau doivent initialement être définis en fonction du problème posé (Wilson, 1974). On obtient ensuite, en appliquant la méthodologie de rationalisation, un réseau adapté aux objectifs et tenant compte des données disponibles.

En pratique, la conception du réseau et l'établissement du plan d'échantillonnage sont fortement conditionnés par (cf Figure 5.1) :

- les ressources disponibles;
- les contraintes logistiques (accès aux sites);
- les contraintes analytiques (méthode d'analyse et disponibilité des laboratoires);
- les méthodes retenues pour le traitement des données.

Un réseau de qualité doit en général répondre à plusieurs objectifs; il est fréquent par exemple que l'on vise à obtenir une caractérisation de la variabilité spatiale et de la variabilité temporelle d'un ensemble de varia-

bles de qualité. On peut alors, si les objectifs sont conflictuels, les considérer séparément (cf 5.2.3) et considérer ensuite des scénarios de compromis en donnant des poids à chacun des objectifs.

Le degré d'atteinte des objectifs du réseau doit être examiné périodiquement, car il conditionne la durée d'opération du réseau. Les changements apportés tant aux méthodes de prélèvement et aux méthodes analytiques qu'au choix des sites et à la fréquence de mesure pendant la durée d'opération du réseau, doivent être effectués avec prudence. Ils peuvent conduire à l'acquisition de données non comparables aux données déjà obtenues et se traduire par une importante perte d'information. On doit donc veiller à garantir le plus possible la stabilité des diverses composantes du plan d'échantillonnage et étudier avec soin l'impact d'éventuelles modifications.

Le choix définitif des éléments du plan d'échantillonnage doit également tenir compte de l'intégration du réseau proposé avec des réseaux existants. Il est par exemple souhaitable dans le cas d'un réseau visant à la caractérisation de l'acidification des eaux lacustres de synchroniser les fréquences et dates de mesure avec celles du réseau de mesure des précipitations atmosphériques. Cette harmonisation de divers réseaux difficile à effectuer en pratique ne peut être atteinte que graduellement; elle nécessite une concertation continue des différents intervenants.

### 5.3 APPLICATION PRATIQUE

#### 5.3.1 Réseau TADPA de qualité des eaux de surface

##### a) Objectifs

La méthodologie de rationalisation présentée ici a pour but de définir les grandes lignes de l'échantillonnage des eaux lacustres à l'intérieur d'une région limitée afin d'identifier l'impact de l'acidification des eaux de surface. L'extension de ce réseau à l'ensemble des eaux de surface du territoire québécois (réseau TADPA) est hors du cadre de cette étude.

Le premier objectif du réseau TADPA est de surveiller l'évolution de l'acidification des eaux de surface du Québec et de détecter, le cas échéant, des tendances dans cette évolution. Le second est de pouvoir par la suite lier ces éventuelles tendances à une évolution des dépôts de charges acidifiantes d'origine atmosphérique. Un troisième objectif, qui découle des deux premiers, est de couvrir de façon adéquate la gamme de variation des conditions de sensibilité et d'acidification, de telle sorte qu'on obtienne de l'information sur l'évolution de la qualité des eaux de surface dans des zones soumises à des conditions différentes.

Par tendances on comprend ici à la fois l'évolution dans le temps (amélioration ou dégradation de la qualité de l'eau par site ou groupe de sites) et dans l'espace (extension ou récession des régions affectées ou acidifiées). Il apparaît que le premier objectif comprend deux aspects qui

peuvent devenir conflictuels compte tenu des ressources limitées disponibles : une fréquence suffisante permet en effet d'évaluer l'évolution temporelle de variables retenues avec une précision donnée, mais peut nuire à la caractérisation de la variabilité spatiale en raison d'un nombre trop limité de sites.

On doit, compte tenu du nombre limité de données temporelles actuellement disponibles et de l'objectif visant la détection de tendances, privilégier la connaissance de la variabilité temporelle sans pour autant négliger celle de la variabilité spatiale.

b) Sélection des variables

Dans le contexte de bassins versants soumis à l'influence des précipitations acides, on peut diviser les variables en trois catégories :

- les variables indépendantes (de contrôle) exogènes qui caractérisent les charges acidifiantes d'origine atmosphérique;
- les variables indépendantes endogènes qui sont des caractéristiques intrinsèques du milieu (composition des roches et des dépôts, superficies, pentes, etc.);
- les variables dépendantes qui caractérisent la réponse du milieu à une sollicitation des variables exogènes; elles seront mesurées par le réseau et comprennent principalement les variables caractéristiques de qualité physico-chimiques des lacs.

La première étape consiste à définir les principales variables de qualité qui permettront de répondre le plus adéquatement aux objectifs du réseau (cf 5.3.1 a).

Comme on l'a vu au chapitre 4, les constituants de l'eau de pluie interagissent avec les minéraux et les organismes biologiques du bassin; les variables physico-chimiques qui peuvent être influencées par l'acidification des précipitations sont  $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $K^+$ . Leur mesure permettra éventuellement de vérifier certaines hypothèses des modèles décrits au chapitre 4. La concentration de  $HCO_3^-$  n'étant pas mesurée directement, on déterminera l'alcalinité Gran. Concernant cette dernière mesure, on trouvera à l'annexe B un commentaire sur les difficultés associées à la mesure, et des suggestions pour améliorer la qualité de la mesure.

La validation des données implique la vérification du bilan ionique (cf section 2.4.2) et nécessite la mesure de tous les ions majeurs; on devrait donc mesurer :

- $Cl^-$  qui est en plus un indicateur de contributions marines ou de pollution d'origine humaine;
- $NH_4^+$  et  $(NO_3 + NO_2)$ , dont les niveaux relatifs donnent des renseignements sur la façon dont les équilibres acide-base et redox sont affectés (Harvey et al., 1981).

La conductivité spécifique est une mesure intégratrice du contenu d'une eau en ions et est un deuxième critère de validation des données (voir Chapitre 2). C'est également une mesure facile à prendre et aisément comparable à des valeurs passées en raison de la stabilité et de la précision des méthodes de mesures.

La dureté n'apporte pas de supplément d'information et pourrait servir seulement de contrôle de  $(Ca^{+2} + Mg^{+2})$ . Comme elle ne fait pas partie des analyses de routine, on peut suggérer son abandon.

La couleur apporte de l'information concernant une éventuelle contribution organique à l'acidité et permet de déceler une éventuelle influence de la matière organique dans la détermination des sulfates. Lors de l'analyse effectuée au chapitre 2 (cf section 2.4.1), on a retenu les lacs pour lesquels la couleur est inférieure à 70 unités Pt. Puisque cette variable est un indicateur de la présence de matière organique, il est important de continuer à la mesurer.

Pour mieux cerner le rôle de la matière organique (dans les processus d'acidification) et compte tenu des données historiques, on recommande également la mesure du carbone organique dissous (DOC).

Le carbone inorganique dissous (DIC) est une mesure complémentaire du système des carbonates. Elle est nécessaire à la mesure du DOC et permet d'établir la contribution relative des deux formes de carbone, organique et inorganique.

On mesurera également les formes dissoutes des métaux Al et Mn, dont la solubilité augmente avec l'acidité et qui peuvent devenir toxiques pour les organismes aquatiques (Bobée et al., 1982; Almer et al., 1978; SNSF, 1980; Campbell et al., 1982). Il est suggéré de déterminer de façon sporadique la spéciation de l'aluminium; des méthodologies ont été développées récemment pour effectuer ces déterminations (Campbell et al., 1982). Si on mesure l'aluminium, il faudra alors considérer le fluor libre, qui peut former des composés avec Al et la matière organique. Dans la région du bouclier canadien où les carbonates sont peu abondants, les silicates peuvent participer activement aux processus de neutralisation (SNSF, 1980). De plus, l'aluminium et la silice semblent essentiels à la compréhension des processus d'altération des silicates (Powers, 1983). C'est pourquoi on recommande de mesurer la silice.

Étant donné l'importance de la température et de l'oxygène dissous dans la caractérisation des lacs, on effectuera également au moyen de l'hydrolab les mesures conventionnelles de la température, de l'oxygène dissous en plus du pH et de la conductivité (cf section 5.3.5 c). Ces mesures seront prises à 0,5 et 5 m de la surface et à 1 m du fond.

Les échantillons intégrés de la surface jusqu'à 5 m de profondeur sont destinés à la détermination des variables énumérées précédemment. Le tableau 5.1 résume les modes de prélèvements et de préservation des échantillons ainsi que les formes des variables analysées. De manière générale et sauf indication contraire, les méthodes d'analyse recommandées sont décrites dans le manuel des méthodes analytiques (Environnement Canada, 1981b).

Tableau 5.1 : Prélèvements, contenants et modes de préservation des échantillons pour le réseau TADPA

Variables de qualité	pH, Conductivité, Température, Oxygène dissous	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SiO <sub>2</sub>	Couleur Alcalinité NO <sub>2+3</sub> , NH <sub>4</sub>	DIC DOC	Al Mn
Prélèvement et mesure	- ponctuelles : (pH, cond., temp., O.D.) 0,5 m 5 m 1 m du fond - échantillon intégré : (pH, cond.) 0 - 5 m	Echantillon intégré : 0 - 5 m	Echantillon intégré : 0 - 5 m	Echantillon intégré : 0 - 5 m	Echantillon intégré : 0 - 5 m
Quantité minimale	-	1 litre		100 ou 250 ml plein sans bulle	100 ml filtrés sur le terrain
Contenant et préservation	-	Polyéthylène, sans conservatif, frais, 4°C	Polyéthylène, sans conservatif, frais, 4°C	Verre, sans conservatif, frais, 4°C	Polyéthylène, acidification (.2 ml HNO <sub>3</sub> /L)
Délai de conservation	-	7 jours	24 heures	24 heures	6 mois
Forme analysée	-	Filtré (labo)	Filtré (labo)	Filtré (labo)	Filtré (terrain)

Les variables caractéristiques des charges atmosphériques sont disponibles à une très grande échelle (Barrie et Sirois, 1982; Barrie et al., 1980; Barrie et al., 1981; Barrie et al., 1982; Agnew et al., 1982). Celles du réseau québécois de qualité des précipitations ne sont pas disponibles actuellement; c'est pourquoi seules les concentrations de sulfates dans les eaux de surface permettent de faire intervenir ces caractéristiques dans la formation de groupe homogène (cf Chapitre 3).

La concentration en sulfates est une variable qui traduit aussi la réponse du bassin à l'influence de variables indépendantes. Les valeurs mesurées de sulfates sont influencées en particulier par le phénomène de réduction des sulfates, le taux de renouvellement des lacs (Harvey et al., 1981) et par l'évaporation. En l'absence de données sur la qualité des précipitations, les hauteurs de précipitations présentent peu d'intérêt. Il apparaît cependant important dans le futur d'harmoniser les mesures de la qualité des précipitations atmosphériques avec celles de la qualité des eaux de surface.

En ce qui concerne les caractéristiques du milieu, leur choix résulte du respect de certaines conditions. De manière générale, les sites choisis doivent couvrir de façon représentative la gamme des variables morphométriques considérées dans l'analyse multivariée (cf 3.2), en particulier lorsque cette gamme est très étendue et ne permet pas de séparer les régions (exemple : altitude pour les régions 1 et 3). Pour les variables qui ont

une variance réduite dans chaque groupe et dont la gamme de variation est différente pour chaque zone, cette recommandation a moins d'importance.

Il existe d'autres caractéristiques propres au milieu, telles que le relief et certaines caractéristiques des dépôts meubles qui pourraient être considérées dans le choix des sites. Ces variables qui pourraient jouer un rôle dans l'interprétation et la compréhension des processus liés à l'acidification des eaux sont en général encore mal connues à l'échelle locale. On devrait envisager d'établir progressivement une banque de données relatives à ces variables.

L'ordre hydrologique du lac est d'une extrême importance également, en raison des nombreuses interactions entre les charges acidifiantes et les différentes composantes d'un bassin versant qui conditionnent la qualité des eaux de surface. Les sites pour lesquels l'effet des charges acidifiantes est le plus directement perceptible et le plus susceptible d'être isolé, sont les lacs de tête. Situés à l'amont des bassins, ce sont des systèmes hydrologiques simples qui, en raison de leur petite taille, présentent une plus grande homogénéité géologique, géomorphologique, pédologique et phytosociologique que les bassins d'ordre supérieur.

Selon une étude portant sur 600 lacs ontariens (Zimmerman, 1982), les relations entre les variables physiographiques et les variables de qualité sont différentes selon que le lac est d'ordre 1 ou supérieur; on peut de plus, montrer que l'ordre hydrologique du lac et l'hétérogénéité de la géologie du bassin versant sont les facteurs responsables de la plus grande

partie de la variance dans la prédiction de l'alcalinité à partir des caractéristiques physiographiques ou morphométriques. Une tentative récente de modélisation qui visait à prédire le pH d'un lac à partir de l'alcalinité et du carbone organique dissous n'a pas été concluante pour des lacs d'ordre supérieur à 1 (Jones et al., 1982).

Les lacs retenus comme sites d'échantillonnage pour le réseau devront être exempts de perturbations majeures résultant d'activités humaines (barrages contrôlés, industries, mines, routes, chalets, lignes de haute tension, etc.) et leur bassin libre de tourbières.

Soulignons de plus que les plans d'eau retenus ne sont pas représentatifs de l'ensemble des eaux lacustres du Québec, mais seulement d'une région et d'une catégorie (lacs de tête) particulières qui semblent être très vulnérables.

c) Paramètres statistiques associés aux variables

La capacité de neutralisation des bassins dépend en grande partie de leurs caractéristiques géologiques et géomorphologiques qui ont un caractère régional prononcé. Les sites échantillonnés devraient idéalement être représentatifs de cette variabilité régionale.

Si, à l'intérieur d'une zone homogène pour une variable physico-chimique (cf section 3.2.3), on considère plusieurs sites, chaque mesure

spatiale peut être considérée comme un élément d'une population statistique. La meilleure estimation (c'est-à-dire celle qui a la plus faible variance) de la valeur régionale est donnée par la moyenne arithmétique. Le degré d'homogénéité de cette variable pour la région considérée peut être quantifié par la variance (ou l'écart type) de cette variable; cette grandeur constitue en raison de son sens physique un facteur important dans la détermination des densités régionales de stations (cf 5.3.3). En ce qui concerne la détection de tendances temporelles on doit identifier la composante déterministe et traiter le résidu aléatoire (Alvo, 1981). Lettenmaier (1978) a proposé un test de détection de tendances; cependant dans le cadre de ce chapitre où l'on vise à définir les grandes lignes du plan d'échantillonnage on ne peut, en l'absence de données historiques, que s'en tenir à des méthodes simples. Ainsi, pour l'analyse de la variabilité temporelle, on retiendra, pour chaque région homogène (cf section 3.2.3), un nombre de lacs de tête proportionnel à la population de cette région.

d) Précision et niveau de confiance

Pour la détermination du nombre de sites à échantillonner par strate en utilisant l'échantillonnage aléatoire stratifié à répartition optimale, il est nécessaire de connaître l'effectif et la variance de chaque strate (cf Appendice). La précision associée à la variance régionale peut ensuite être estimée. Dans le cas de l'analyse de séries chronologiques, on peut recommander au minimum la détection d'une tendance égale à l'écart type de la série des résidus et au mieux une tendance égale à la moitié de cet écart type.

De manière générale, le niveau de confiance souhaité pour ces différentes variables considérées dans le réseau est de 90 %.

### 5.3.2 Application de la méthodologie de rationalisation

#### a) Généralités

Des études en rivière démontrent que, dans le cas spécifique de la détection de tendances, la fréquence a beaucoup plus d'importance pour la conception d'un réseau (réduction de la variance d'estimation d'un paramètre statistique, dans ce cas, la moyenne annuelle) que la répartition spatiale des stations, quelle que soit la variable de qualité considérée et l'amplitude de la tendance (Lettenmaier et Burges, 1977).

Bien que ces résultats soient spécifiques à un réseau qui opère dans des conditions particulières (quatre ans de mesure pour des eaux très minéralisées), les structures des populations des variables de qualité sont plus ou moins représentatives de celles couramment rencontrées en rivière. Ces considérations pourraient alors être qualitativement étendues à d'autres situations et la relation entre les variations temporelles et spatiales est confirmée par plusieurs auteurs et en particulier par Sherwani et Moreau (1975).

Le principal problème à résoudre, découle des objectifs du réseau (cf 5.2.1) portant sur la connaissance simultanée de la variabilité spatiale et

de la variabilité temporelle d'un ensemble de variables. En effet, la détection de tendances temporelles implique une fréquence élevée en un petit nombre de sites; cependant une résolution spatiale minimale est indispensable à la surveillance de l'évolution de la structure de variabilité spatiale et au contrôle de la représentativité régionale des sites temporels. De plus, la détection de tendances temporelles à un site ne fait pas appel aux mêmes caractéristiques statistiques que la mise en évidence de l'évolution spatiale de la qualité des eaux de surface. C'est pourquoi il est souhaitable, dans une première étape, de considérer indépendamment les aspects spatiaux et temporels, et dans une deuxième étape, de faire un compromis afin d'optimiser l'acquisition d'information en fonction de l'ensemble des objectifs du réseau.

La superficie couverte par le projet Inventaire est moindre que celle originellement prévue comme étendue maximale possible du réseau au Québec (Environnement Canada, 1982a). Dans le cadre de ce rapport, la méthodologie de rationalisation proposée sera appliquée aux données du projet Inventaire seulement; celle méthodologie est cependant transposable à une région plus large.

À partir des données résultant d'un échantillonnage hivernal (Chapitre 2), on a identifié des zones homogènes pour l'ensemble des paramètres retenus (cf section 3.2.3); pour la détermination de la densité de sites à échantillonner par zone, on admet implicitement que :

- la formation des groupes est stable et représentative;
- la variabilité spatiale des variables d'intérêt qui a été mise en évidence est représentative.

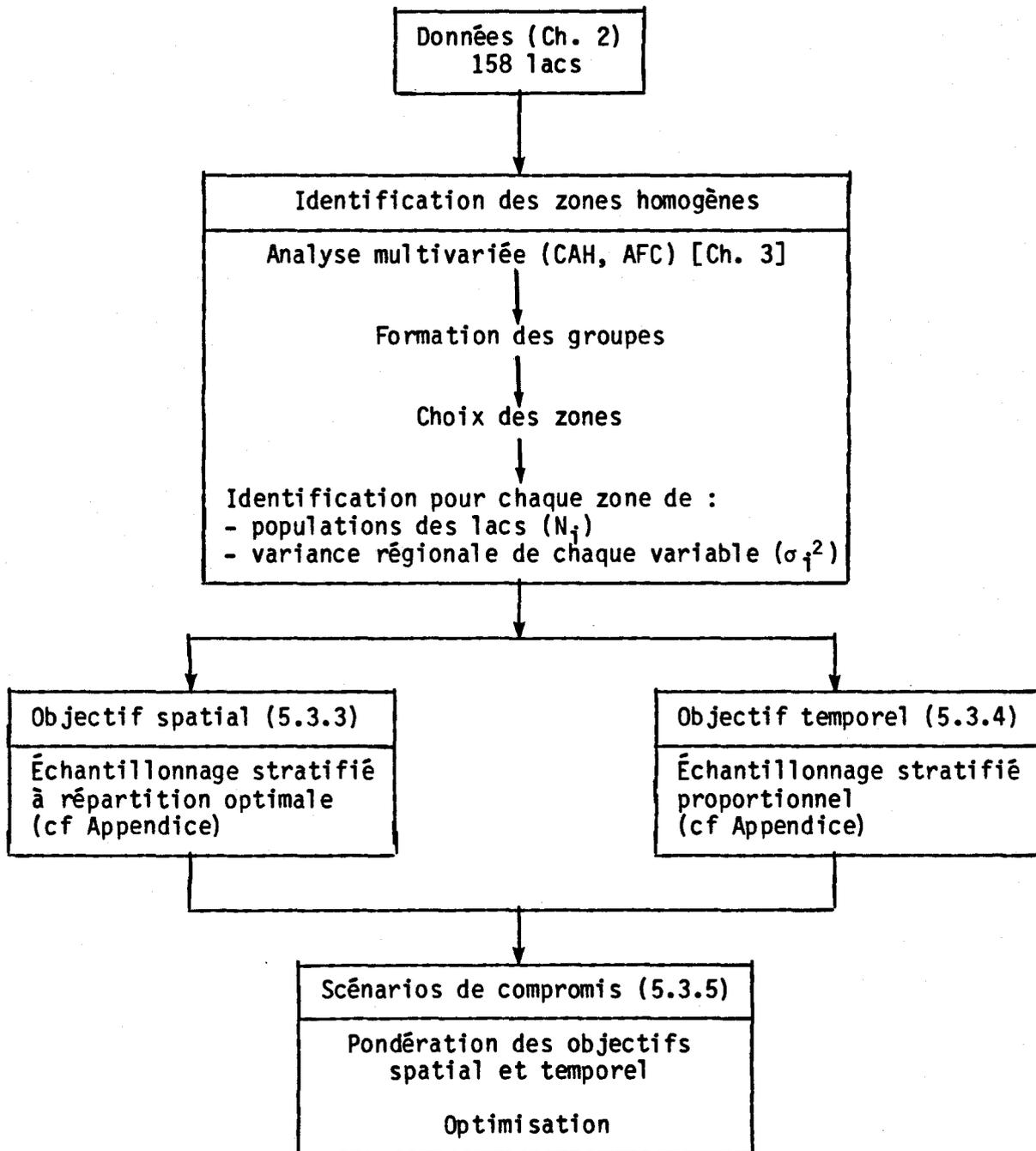
Ces hypothèses qui sont nécessaires afin de proposer un plan d'échantillonnage de la variabilité spatiale sont impossibles à vérifier, faute de données.

L'échantillonnage ayant été effectué sur une période de deux mois, des changements dans la qualité des eaux (augmentation de la minéralisation avec le temps de séjour des nappes souterraines, par exemple) ont pu se produire; cependant, les mois de février et mars 1982 sont stables du point de vue hydrologique (Environnement Canada, 1982b; Papineau, 1983). On néglige également le fait que la mesure de la qualité de l'eau d'un lac, à un moment donné, intègre les événements antécédents en fonction du taux de renouvellement des eaux du lac.

b) Données et mise en oeuvre de la méthodologie

La méthode de rationalisation proposée suit le cheminement présenté à la figure 5.2. Les données considérées ont été présentées au chapitre 2. On a procédé à la détermination de zones homogènes du point de vue de la qualité, en se basant sur les quatre variables de qualité jugées les plus pertinentes et importantes pour l'établissement d'un réseau : pH, alcalinité, (calcium + magnésium) et sulfates (cf 3.2.1). On a identifié à partir de l'analyse de la variabilité spatiale de cet ensemble de variables, cinq régions géographiques (cf section 3.2.3 et figure 3.13).

Figure 5.2 : Méthodologie de rationalisation du réseau : élaboration du plan d'échantillonnage



On détermine, pour chaque région, la densité de sites spatiaux en appliquant la théorie de l'échantillonnage stratifié à répartition optimale (5.3.3 et Appendice). Dans les mêmes régions, et puisqu'on ne dispose pas d'information sur la variabilité temporelle, on détermine le nombre de stations temporelles par échantillonnage stratifié proportionnel, c'est-à-dire que la densité de stations visant la mesure de la variabilité temporelle est proportionnelle à la population de chaque strate (5.3.4 et Appendice). L'utilisation de l'échantillonnage stratifié au lieu d'un échantillonnage aléatoire simple assure une meilleure prise en considération de la variabilité et résulte en un gain souvent appréciable de précision dans l'estimation (cf Appendice). On peut ensuite en donnant des poids différents aux objectifs spatial et temporel en arriver à un compromis; chaque pondération conduit à un scénario différent. On optimisera de plus l'acquisition de l'information en faisant concorder les dates d'échantillonnage des stations spatiales avec des données d'échantillonnage de stations temporelles.

### 5.3.3 Échantillonnage de la variabilité spatiale

#### a) Aspects théoriques

La préparation du plan d'échantillonnage en vue de caractériser la variabilité spatiale s'effectue en deux étapes :

- délimitation de régions homogènes du point de vue de la variabilité spatiale des paramètres retenus pour caractériser l'acidification des eaux lacustres;

- détermination de la densité pour chaque région homogène.

La première étape se subdivise (cf Figure 5.2) de la façon suivante :

- choix des variables de qualité à échantillonner par le réseau (cf 5.3.1.b)
- choix, parmi les données existantes, des variables les plus pertinentes propres à caractériser le phénomène de façon globale (cf 5.3.2.b et 3.2.3);
- application combinée de l'analyse factorielle des correspondances et de la classification hiérarchique à l'ensemble des variables retenues (cf section 3.2.3) pour déterminer les groupes homogènes.
- sur la base de ces groupes et étant donné que les variables choisies traduisent en partie une influence de la géochimie, il est possible de montrer (cf section 3.2.3) que ces zones correspondent à des régions géographiques.

Ensuite, on applique à ces régions (considérées comme strates) la procédure de l'échantillonnage stratifié à répartition optimale, dont les équations figurent à l'appendice. La procédure est la suivante :

- On identifie pour chaque région le nombre total ( $N_i$ ) de lacs de tête (puisque le réseau considère que les lacs de tête répondent aux critères de sélection (cf sections 2.2.1 et 5.3.1 b)).
- Pour chacune des variables sélectionnées (pH, alcalinité, sulfates et calcium + magnésium), on détermine à partir des données existantes

l'écart type ( $\sigma_i$ ) de l'échantillon dans chacune des régions ( $i = 1, \dots, r$ ).

Il est ensuite possible de déterminer pour un nombre total donné  $L_0$  de stations pour l'ensemble du territoire, la densité  $l_i$  de stations pour la région  $i$ ; on a (cf Appendice) :

$$l_i = L_0 \frac{N_i \sigma_i}{\sum_{i=1}^r N_i \sigma_i} \quad (5.1)$$

Cette relation suppose que le coût d'échantillonnage est le même pour chaque région; si ce coût est variable on peut utiliser une formule plus générale (cf Appendice).

La variance d'estimation de la moyenne de la variable considérée pour l'ensemble du territoire ( $\bar{y}$ ) est donnée par :

$$\text{var } \bar{y} = \frac{1}{N^2} \left[ \sum \frac{N_i^2 \sigma_i^2}{l_i} \left(1 - \frac{l_i}{N_i}\right) \right] \quad (5.2)$$

ce qui peut encore s'écrire en tenant compte de l'équation 5.1 (cf Appendice) :

$$\text{var } \bar{y} = \frac{1}{N^2} \left[ \frac{1}{L_0} (\sum N_i \sigma_i)^2 - \sum N_i \sigma_i^2 \right]$$

Ces relations, dont la présentation théorique est effectuée dans l'appendice, permettent de déterminer la densité de stations et la variance d'estimation en tenant compte de la variabilité et de l'effectif dans chaque région.

Cette procédure s'applique à chacune des variables retenues et donne alors des valeurs différentes de  $l_j$  dans chaque cas puisque l'échantillonnage est optimal pour une variable mais non pour les autres. En pratique, on recherche un compromis en faisant, pour une région donnée, la moyenne arithmétique des valeurs de  $l_j$  correspondant aux différentes variables (cf 5.3.3.b).

b) Mise en oeuvre

On trouve en 3.2.1 et 3.2.3 la justification des quatre variables de qualité retenues pour la conception du réseau et les résultats de l'application de l'analyse multivariée ainsi que l'interprétation qui aboutit à la formation de cinq régions homogènes.

Celles-ci présentent des caractéristiques physico-chimiques très régulières (figure 3.13); on observe cependant quelques exceptions qu'il est préférable de ne pas considérer pour assurer une plus grande homogénéité des zones dans le cadre de l'élaboration du plan d'échantillonnage. Les valeurs de minéralisation des lacs 47 et 144 dépassent de plus de trois écarts type les moyennes régionales (zone 3 pour 47 et zone 4 pour 144) et pour cette raison ces deux lacs ont été éliminés de leurs zones, dont ils ne sont pas

ne sont pas représentatifs; le lac 34 a également été exclu de la zone 3; son pH est en effet inférieur de plus de trois écarts type à la moyenne de cette zone en raison de sa situation particulière. Dans la région 5, on a rejeté les quatre lacs dont les caractéristiques de minéralisation sont excessivement élevées et qui semblent former une population séparée du point de vue géochimique. Les autres points particuliers s'inscrivent dans les distributions régionales et sont donc conservés.

Le tableau 5.2 indique les moyennes régionales des quatre variables de qualité ainsi que l'intervalle de confiance à 90 % sur ces moyennes (cf Appendice). À la section 3.3, des statistiques régionales plus détaillées sont fournies. Le tableau 5.3 donne, pour chaque région :

- la population de lacs de tête qui répondent aux critères de sélection et la proportion qu'ils représentent;
- pour chaque variable de qualité, les écarts type ( $\sigma_i$ ) et la répartition régionale résultant de l'application de l'équation 5.1 pour  $L_0 = 100$ .

On obtient ainsi (cf Tableau 5.3) :

$i$

- la proportion ( $l_i/L_0$ ) qui donne  $l_i$  en pourcentage;
- le compromis sur la répartition obtenu en effectuant la moyenne arithmétique;
- la variance d'estimation de la moyenne de chaque variable pour l'ensemble du territoire (calculée par la formule 5.2) en utilisant d'une part la distribution de l'échantillonnage optimal et d'autre part la distribution résultant du compromis.

Tableau 5.2 : Moyennes régionales et intervalles de confiance à 90 % sur ces moyennes

Région	Lacs échantillonnés ( $n_i$ )	Alc ( $\mu\text{eq/L}$ )	Ca + Mg ( $\mu\text{eq/L}$ )	pH (unités)	SQ <sub>4</sub> ( $\mu\text{eq/L}$ )
1	20	22,6 ± 3,4	90,5 ± 3,0	5,40 ± 0,08	77,9 ± 3,7
2	44	37,2 ± 3,7	127,3 ± 3,8	5,59 ± 0,06	105,5 ± 3,1
3*	41	166,0 ± 13,4	221,6 ± 10,1	6,23 ± 0,05	83,2 ± 3,7
4**	29	170,6 ± 19,3	283,3 ± 19,9	6,42 ± 0,05	134,6 ± 4,5
5***	17	493,9 ± 66,4	627,8 ± 67,2	6,84 ± 0,11	183,0 ± 13,1

\* Les lacs 34 et 47 ont été exclus de la région 3

\*\* Le lac 144 a été exclu de la région 4

\*\*\* Les lacs 17, 26, 27 et 29 ont été exclus de la région 5

Tableau 5.3 : Densité relative de sites par région (base L = 100)

Région	Nombre de lacs* (proportion en %)	Alc. Gran		(Ca + Mg)		pH		SO <sub>4</sub>		Compromis
		$\sigma_i$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$l_{ji}$ (%)	$\sigma_i$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$l_{ji}$ (%)	$\sigma_i$ (unité)	$l_{ji}$ (%)	$\sigma_i$ ( $\mu\text{eq/L}$ )	$l_{ji}$ (%)	
1	161 (14)	15,2	3	13,5	3	0,36	14	16,6	10	8
2	477 (40)	24,6	13	25,1	14	0,39	43	20,6	33	26
3	280 (23)	86	27	64,9	22	0,31	20	23,4	22	23
4	150 (13)	104	18	107	19	0,28	10	24,4	12	16
5	124 (10)	274	39	277	42	0,45	13	54,1	23	27
Ensemble	1192 (100)		100		100		100		100	100
Variance de l'estimation de la moyenne régionale	Échantillon- nage optimum	44,9		39,2		0,0012		5,5		
	Compromis	53,4		47,5		0,0015		5,7		

\* Nombre de lacs de tête compilés par région

$\sigma_i$  = Écart type régional

$l_{ji}$  = Nombre de sites par région (i) et par variable (j)

$l_i$  = Nombre de sites par région :  $l_i = \frac{\sum_{j=1}^4 l_{ji}}{4}$ ; on a  $\sum l_i = L_0 = 100$

En première approximation, on suppose que le coût d'échantillonnage d'un site est identique pour chaque région. Cette simplification n'est plus valable si l'on déborde la bande du projet Inventaire; il est alors préférable d'utiliser des formules faisant intervenir les coûts d'échantillonnage (cf Appendice).

On peut remarquer que les répartitions calculées pour les deux variables de minéralisation sont très similaires (variables corrélées); on remarque aussi que la répartition calculée du pH est semblable à une répartition proportionnelle (écart type quasi identique pour chaque région, cf Tableau 5.3) et que celle des sulfates en est relativement proche également, mais traduit la plus grande variabilité spatiale de la région 5. Les caractéristiques statistiques régionales utilisées dans ce qui vient tiendront compte de ces modifications apportées aux résultats du chapitre 3 dont le but était essentiellement de décrire la variabilité observée.

#### 5.3.4 Échantillonnage de la variabilité temporelle

##### a) Aspects théoriques

La détection de tendances n'est possible que si l'on dispose de données comparables sur une période de temps suffisamment longue (Sherwani et Moreau, 1975). On peut exprimer une série chronologique au moyen d'un modèle polynomial (Lettenmaier, 1978) :

$$X_t = \sum_{i=0}^m a_i t^i + \epsilon_t \quad (5.3)$$

où :  $X_t$  : valeur de la variable  $X$  au temps  $t$

$a_i$  : coefficient polynomial d'ordre  $i$

$\epsilon$  : composante aléatoire

$m$  : ordre du polynome

Lettenmaier (1978) montre que la puissance des tests de détection de tendance dépend de :

- la longueur de la série;
- l'amplitude de la tendance;
- l'écart type de la série;
- la structure d'autocorrélation de la population.

On trouve dans Lettenmaier (1977) des tableaux qui donnent la taille totale de l'échantillon à prélever sur 5 ou 10 ans, pour détecter une tendance, exprimée sous la forme d'une proportion de l'écart type des résidus, pour différentes valeurs de la puissance du test et différents coefficients d'autocorrélation journaliers. La détermination de la taille de l'échantillon requiert la connaissance à priori du coefficient d'autocorrélation et de l'amplitude de la tendance à détecter.

Comme on l'a vu en 5.3.2, il n'est pas possible, faute de données, de déterminer une zonation sur la base de l'information acquise sur la variabi-

lité temporelle. La détermination du nombre de stations temporelles par région ne peut être effectuée sur la base de l'échantillonnage optimal qui nécessite une connaissance de la variabilité temporelle que l'on ne possède pas. C'est pourquoi on utilisera l'échantillonnage stratifié proportionnel qui consiste à retenir pour chacune des régions définies en 3.2.3 un nombre de stations ( $k_i$ ) proportionnel à l'effectif ( $N_i$ ) de sites possibles dans la région; on a :

$$k_i = K \frac{N_i}{N} \quad i = 1, \dots, r \quad (5.4)$$

K et N étant respectivement le nombre de stations temporelles retenues et le nombre total de sites possibles pour l'ensemble du territoire à l'étude.

Dans chaque région, on plantera des stations temporelles de façon à vérifier l'évolution de la qualité dans chaque condition de charge et de sensibilité. Chaque station temporelle devrait être représentative des conditions physico-chimiques moyennes de la région. À partir de la valeur du coefficient d'autocorrélation journalier et de l'amplitude de la tendance à détecter, on estimera la fréquence minimale à partir des résultats de Lettenmaier (1977).

b) Mise en oeuvre

La deuxième colonne du tableau 5.3 donne la répartition absolue ( $N_i$ ) et en proportion ( $N_i/N$ ) du nombre de lacs de tête par région; si l'on prend comme base  $K = 100$ , on obtient d'après la relation 5.4, la répartition de l'échantillonnage stratifié proportionnel pour cet effectif total. Afin d'obtenir un ordre de grandeur de la taille de l'échantillon total pour détecter une tendance (avec une puissance donnée), il est nécessaire de connaître les valeurs des coefficients d'autocorrélation d'ordre 1 ( $\rho_1$ ) pour les variables retenues. Cette information fait défaut et l'un des objectifs du réseau vise précisément à l'obtenir; on peut cependant avoir un ordre de grandeur de ces coefficients d'autocorrélation en utilisant des données temporelles obtenues au lac Laflamme (Papineau, 1983).

Le tableau 5.4 indique les valeurs du coefficient d'autocorrélation ( $\rho_1$ ) obtenues à ce site pour un pas de temps hebdomadaire à partir de mesures effectuées en 1981-1982 ( $N = 104$ ). On peut montrer que ces valeurs sont toutes significativement différentes de 0 et une valeur  $\rho_1 = 0,85$  du coefficient d'autocorrélation journalier semble une approximation raisonnable.

Si l'on considère seulement l'alcalinité et les sulfates, le coefficient d'autocorrélation journalier est plus probablement voisin de 0,90 à 0,95. Si les données sont subdivisées en quatre séries de valeurs mensuelles, les coefficients d'autocorrélation mensuels vont de 0,4 à 0,7 et sont significativement différents de zéro (à 1 %) dans trois cas sur quatre (Environnement Canada, 1982c). La fréquence maximale de mesure ne devrait

Tableau 5.4 : Coefficients d'autocorrélation avec un pas de temps hebdomadaire pour des variables de qualité mesurées au lac Laflamme en 1981 et 1982

Variables	H <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Alc.	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
$\rho_1$	0,73	0,76	0,69	0,70	0,76	0,89	0,86	0,51	0,88

donc pas excéder 12 fois par an, la redondance d'information devenant très importante au-delà de cette fréquence.

Le tableau 5.5, selon Lettenmaier (1977), indique la taille limite que doit avoir l'échantillon pour une puissance donnée du test de détection ( $P = 0,90$ ) et avec un intervalle de confiance de 90 %. Ces valeurs sont théoriquement valables pour une tendance brusque (saut) qui, selon l'auteur, traduit la différence entre deux niveaux d'équilibre d'un processus biochimique. On l'admettra, par extension, pour un processus géochimique, puisqu'il s'agit surtout ici d'obtenir des ordres de grandeur.

Dans le cas où le coefficient d'autocorrélation est élevé, il existe une limite à partir de laquelle l'augmentation de la fréquence n'augmente pas l'acquisition d'information. La seule option est alors d'allonger la période de mesure (Lettenmaier, 1978).

À priori, il peut paraître très coûteux de vouloir détecter une tendance de l'ordre de 0,5 fois l'écart type. L'ordre de grandeur retenu dans cette étude (une fois l'écart type) permet de s'attendre à un nombre plus raisonnable d'échantillons, compte tenu des ressources disponibles.

Si l'on considère  $\rho_1 = 0,85$  et une période de 5 à 10 ans, le tableau 5.5 montre qu'en effectuant au minimum 6 mesures par an à intervalles constants (taille de l'échantillon de 30 à 60 suivant la période de mesure de 5 ou 10 ans) on peut espérer mettre en évidence une éventuelle tendance après 6 ans de mesure et avant 10 ans de mesure. Cette évaluation devrait cepen-

Tableau 5.5 : Taille de l'échantillon total requis pour la détection de tendance pour une puissance du test de 0,90 et un niveau de confiance de 90 %

$\rho_1$	$T_r/\sigma$	0,5		0,7		1	
		5 ans	10 ans	5 ans	10 ans	5 ans	10 ans
0,85		300	190	73	70	34	34
0,95		-	-	-	89	42	34

Légende :  $T_r$  = amplitude de la tendance  
 $\sigma$  = écart type de la série  
 $\rho_1$  = coefficient d'autocorrélation d'ordre 1

dant être révisée dès que l'on disposera des deux premières années de données car il sera alors possible d'estimer les valeurs des coefficients d'autocorrélation aux sites de mesure; on pourra ainsi vérifier la validité de la transposition que l'on a effectuée à partir de données du lac Laflamme.

### 5.3.5 Compromis spatio-temporel, conception du réseau

#### a) Aspects théoriques

En 5.3.3 on a obtenu sur une base  $L_0 = 100$  la répartition du nombre de stations spatiales par région en utilisant les résultats d'un échantillonnage stratifié optimal.

L'application de l'échantillonnage stratifié proportionnel a permis de définir la répartition de stations temporelles (sur une base  $K = 100$ ), et on a de plus montré (cf 5.3.4) qu'une fréquence de 6 mesures annuelles était nécessaire pour mettre en évidence une éventuelle tendance. On doit maintenant rechercher un compromis résultant d'une pondération entre les objectifs de connaissance de variabilité spatiale et de variabilité temporelle.

En raison de ressources humaines et financières limitées, on ne peut prélever qu'un nombre fixe d'échantillons d'eau annuellement que l'on doit répartir le mieux possible entre les "stations temporelles" et les "stations spatiales".

Dans ce qui suit nous utiliserons les notations suivantes :

$N_0$  = nombre total d'échantillons d'eau prélevés pour une année;

$t$  = nombre de prélèvements par année pour chaque station temporelle ( $t$  est relié à la fréquence de mesure;

$K$  = nombre total de "stations temporelles" considérées;

$s$  = nombre de prélèvements par année pour chaque station spatiale;

$L$  = nombre total de "stations spatiales" considérées.

L'échantillonnage des stations spatiales a pour but de permettre la connaissance de la variabilité spatiale de variables de qualité à l'intérieur d'une région donnée; ces stations doivent donc être nombreuses et échantillonnées peu fréquemment; par contre les stations temporelles dont le but est de permettre la connaissance de la variabilité temporelle des variables de qualité dans une région sont généralement moins nombreuses et échantillonnées plus fréquemment que les stations spatiales.

On peut donc admettre sans perte de généralité que l'on a :

$$t > s \geq 1 \quad (5.5)$$

Le nombre total de prélèvements :

$$N_0 = Kt + Ls \quad (5.6)$$

Il est cependant possible de synchroniser les  $s$  prélèvements aux  $L$  stations spatiales avec des prélèvements effectués aux  $K$  stations temporelles; ainsi, parmi les  $Kt$  prélèvements effectués aux stations temporelles,

Ks prélèvements servent aussi d'information spatiale. Tout se passe comme si le synchronisme des prélèvements constituait l'échantillonnage de K stations spatiales supplémentaires pendant s dates, pour en porter le nombre effectif à  $M = K + L$ .

Si  $P_t$  est le poids accordé aux aspects temporels et  $P_s$  est le poids accordé aux aspects spatiaux, on a alors :

$$P_t = Kt \quad (5.7)$$

$$P_s = (K + L)s = Ms \quad (5.8)$$

$$N_0' = P_t + P_s = N_0 + Ks \quad (5.9)$$

Les poids relatifs  $\pi_t$  et  $\pi_s$  sont définis par :

$$\pi_t = \frac{P_t}{N_0'} ; \quad \pi_s = \frac{P_s}{N_0'} ; \quad \pi = \frac{P_t}{P_s} = \frac{\pi_t}{\pi_s}$$

La relation 5.9 peut encore s'écrire :

$$\pi_t + \pi_s = 1$$

et il est possible de déterminer K, L et M pour  $N_0$ , t et s fixés; on a :

$$K = \frac{N_0}{s} \left[ \frac{\pi}{\tau + \pi (\tau - 1)} \right] \quad (5.10)$$

$$L = \frac{N_0}{s} \left[ \frac{(\tau - \pi)}{\tau + \pi (\tau - 1)} \right] \quad (5.11)$$

$$M = \frac{N_0}{\tau + \pi (\tau - 1)} \quad (5.12)$$

avec  $\tau = \frac{t}{s}$

Les relations 5.10, 5.11 et 5.12 doivent conduire à des valeurs positives de K, L et M et en tenant compte de l'inégalité (5.5), on a :

$$0 < \pi < \tau$$

- lorsque  $\pi = 0$ , on a  $K = 0$  et  $L = M = \frac{N_0}{s}$ , on échantillonne seulement les stations spatiales;
- lorsque  $\pi = \tau$ , on a  $L = 0$  et  $K = M = \frac{N_0}{t}$ , on échantillonne seulement les stations temporelles;

- lorsque  $0 < \pi < \frac{\tau}{2}$ , on a  $K < L$ ; pour  $\pi = \frac{\tau}{2}$ , on a  $K = L$ .

Les relations (5.10 et 5.11) permettent de déterminer K et L pour différents scénarios lorsque l'on fait varier  $\pi$ . Connaissant L, il est possible à partir des proportions de  $l_i$  ( $i = 1, \dots, r$ ) obtenues en 5.3.3 (relation 5.1) de déterminer le nombre  $L_i$  de stations spatiales pour la région  $i$ ; on a :

$$L_i = l_i \cdot L \quad (5.13)$$

Connaissant K, on peut déterminer le nombre  $K_i$  de stations temporelles pour chaque région  $i$  à partir des valeurs de  $k_i$  obtenues en 5.3.4 (relation 5.4) pour chaque région; on a :

$$K_i = k_i \cdot K \quad (5.14)$$

#### b) Application pratique

Les figures 5.3 et 5.4 donnent respectivement pour différentes valeurs de  $\pi$  la variation en fonction de  $\tau$  de :

$$y = \frac{Ks}{N_0} = \frac{\pi}{\tau + \pi (\tau - 1)} \quad (5.15)$$

$$z = \frac{Ls}{N_0} = \frac{\tau - \pi}{\tau + \pi (\tau - 1)} \quad (5.16)$$

$$\text{on a } y + z = \frac{M_s}{N_0}.$$

En pratique lorsque l'on effectue des prélèvements avec une fréquence élevée, on augmente l'autocorrélation entre les observations et la redondance d'information (Bobée et Cluis, 1979; Environnement Canada, 1982c). Compte tenu des informations actuellement disponibles sur la variabilité spatiale des variables de qualité retenues dans cette étude et de la limitation des ressources, on considère ici les cas  $s = 1, 2$  et  $t < 12$ ; on retient donc la gamme  $1 < \tau < 12$ .

En ce qui concerne les valeurs de  $\pi$  et de  $\tau$  nous retenons ;

$$\pi = 0,5; 1; 2; 3; 4; 6$$

et

$$\tau = 1; 2; 3; 4; 6; 8; 12$$

Sur les figures 5.3 et 5.4 qui illustrent ces différents cas, on a également identifié la contrainte  $\pi < \frac{\tau}{2}$  qui correspond à la zone d'intérêt pour laquelle le nombre de stations spatiales (L) est supérieur au nombre de stations temporelles (K) (cf 5.3.5 a).

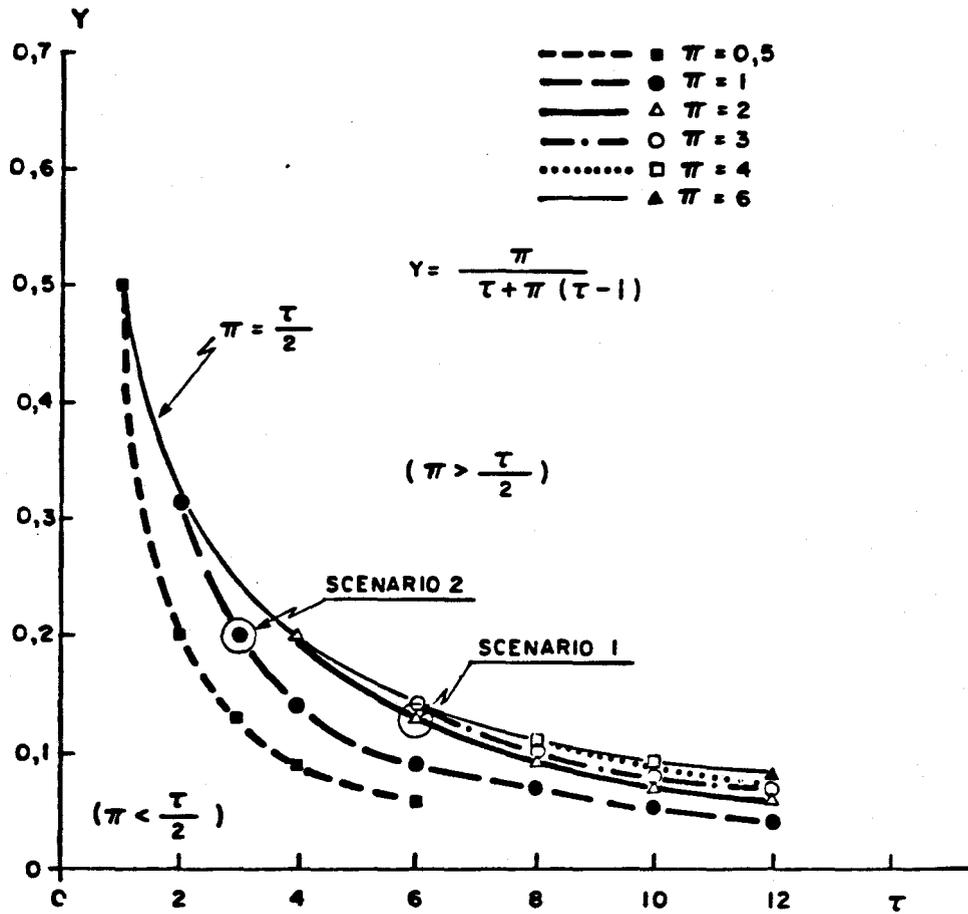


Figure 5.3 : Variation de  $y$  en fonction de  $\tau$  pour différentes valeurs de  $\pi$  (relation 5.15).  $\tau$  et  $\pi$  représentent respectivement le rapport des fréquences et des poids alloués à l'échantillonnage temporel et spatial.

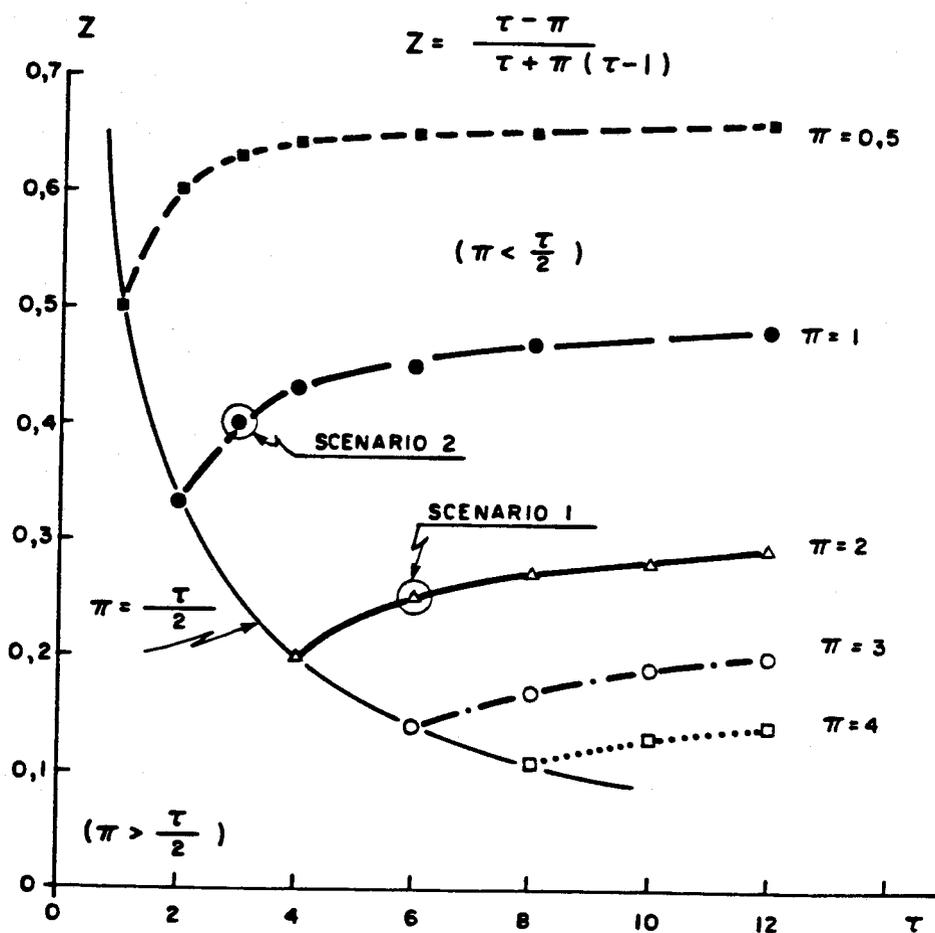


Figure 5.4 : Variation de  $z$  en fonction de  $\tau$  pour différentes valeurs de  $\pi$  (relation 5.16).  $\tau$  et  $\pi$  représentent respectivement le rapport des fréquences et des poids alloués à l'échantillonnage temporel et spatial.

On considère en pratique dans cette étude cinq régions homogènes; pour assurer une bonne connaissance de la variabilité temporelle on exige qu'il y ait au moins deux stations temporelles par région. Cette duplication permettra d'assurer un contrôle et une confirmation d'éventuelles tendances, on a donc :

$$K_i \geq 2 \quad i = 1, \dots, 5$$

et

$$K = \sum K_i \geq 10$$

En ce qui concerne la variabilité spatiale on exige :

$$L_i \geq 3 \quad i = 1, \dots, 5$$

Il en résulte que l'on a:

$$L = \sum L_i \geq 15$$

on en déduit  $M_i = K_i + L_i \geq 5$ , ce qui assure un minimum de cinq stations effectivement échantillonnées par région pour la variabilité spatiale (les  $K_i$  stations temporelles contribuant aussi à l'information spatiale).

L'application pratique nécessite la connaissance de  $N_0$ ; compte tenu des ressources annuelles disponibles pour l'opération du réseau, un nombre annuel de prélèvements  $N_0 = 100$  a été retenu.

Les contraintes sur  $K$  et  $L$  se traduisent alors de la manière suivante sur  $y$  et  $z$  (cf relation 5.15 et 5.16) pour  $N_0 = 100$  :

$$s = 1 : y \geq 0,1 \text{ et } z \geq 0,15 \quad (5.17)$$

$$s = 2 : y \geq 0,2 \text{ et } z \geq 0,30 \quad (5.18)$$

À partir des  $y$  et  $z$  obtenus par les équations (5.15) et (5.16) on détermine alors (pour  $N_0$  et  $s$  fixés) les valeurs de  $K$  et de  $L$  et on vérifie que :

$$K \geq 10 \text{ et } L \geq 15$$

Si, de plus, on exige une fréquence minimale fixée à  $t = 6$  (cf 5.3.3a), il subsiste seulement deux scénarios qui respectent toutes les conditions fixées pour le réseau; ils sont décrits au tableau 5.6, et apparaissent aux figures 5.3 et 5.4. On trouvera à l'annexe D les tableaux D.1 et D.2 qui exposent l'ensemble des scénarios examinés et les figures qui traduisent les contraintes (5.17) et (5.18) sur les valeurs de  $y$  et  $z$ , pour  $s = 1$  et  $s = 2$ .

Le tableau 5.6 montre que la densité des stations spatiales dans la région 1 ( $L_1$ ) et la densité des stations temporelles dans les régions 1 ( $K_1$ ) et 5 ( $K_5$ ) ont dû être légèrement augmentées pour respecter les contraintes sur le minimum de stations par région. Cette opération a été effectuée de façon à conserver les valeurs totales de  $K$ ,  $L$  et  $M$ .

Le scénario 1 ( $s = 1$ ) donne plus d'importance aux aspects temporels ( $\pi_t = 2\pi_s$ ) surtout dans les régions 2 et 3 en leur accordant plus de sta-

Tableau 5.6 : Scénarios retenus, en fonction de contraintes pour  $N_0 = 100$

Scé- nario	s	$\pi$	$\tau$	t	K	L	M	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>	K <sub>5</sub>
								L <sub>1</sub> M <sub>1</sub>	L <sub>2</sub> M <sub>2</sub>	L <sub>3</sub> M <sub>3</sub>	L <sub>4</sub> M <sub>4</sub>	L <sub>5</sub> M <sub>5</sub>
1	1	2	6	6	13	25	38	2	4	3	2	2
								3*	6	6	4	6
								5*	10	9	6	8
2	2	1	3	6	10	20	30	2*	2	2	2	2*
								3*	5	4	3	5
								5*	7	6	5	7*

\*K<sub>i</sub> ou L<sub>i</sub> a été augmenté pour respecter les contraintes

$N_0$  = nombre total d'échantillons d'eau prélevés pour une année

S = nombre de prélèvements par année pour chaque station spatiale

$\pi$  : rapport des poids respectivement alloués à l'échantillonnage temporel et spatial

$\tau$  : rapport des fréquences respectivement allouées à l'échantillonnage temporel et spatial

t : nombre de prélèvements par année pour chaque station temporelle

K : nombre total de stations temporelles considérées; K<sub>i</sub> (i = 1,5) = nombre par région

L : nombre total de stations spatiales considérées; L<sub>i</sub> (i = 1,5) = nombre par région

M = K + L; M<sub>i</sub> (i = 1,5) = nombre par région

tions temporelles que le scénario 2 ( $s = 2$ ). Le fait de n'effectuer qu'une tournée annuelle aux stations spatiales permet un gain de 8 stations (27 %) qui se répercute encore sur les mêmes régions 2 et 3.

Pour le scénario 2 ( $\pi_t = \pi_s$ ), le nombre de stations temporelles est fixé à 2 pour respecter la contrainte minimum  $K_i \geq 2$ . Avec un nombre de stations spatiales équivalent à 80 % du scénario 1, il permet deux tournées spatiales par an.

Si une seule campagne de mesures a lieu, elle devra être effectuée en hiver, en raison de la stabilité du régime hydrologique, qui permet une classification des lacs.

Le scénario 2 permet, en effectuant une deuxième campagne à une autre période de l'année, de s'assurer que cette classification ne résulte pas d'un effet saisonnier et reflète une répartition régionale indépendante du cycle annuel (hypothèse formulée en 5.3.2 a).

Une option intéressante serait de prendre le scénario 2 dans une période initiale de 1 à 2 ans afin de vérifier la représentativité et la pertinence du choix des sites; puis, s'il s'avère superflu d'effectuer de manière systématique deux campagnes spatiales par année, l'application du scénario 1 pourrait être considérée dans une seconde étape.

Le choix définitif entre les deux scénarios relève de l'autorité de la DGEI et dépend en fait de l'importance que l'on souhaite accorder à l'aspect temporel par rapport à l'aspect spatial.

c) Choix des sites : microlocalisation

Sur la base des deux scénarios présentés dans le tableau 5.6 et compte tenu des objectifs du réseau, on peut identifier certaines conditions pour localiser plus précisément les sites à partir de la liste des lacs inventoriés dans le projet Inventaire.

Les stations choisies dans chaque région devraient être représentatives de la région et en particulier des conditions d'altitude et du rapport (superficie bassin versant / superficie lac). La prise en considération des caractéristiques physiographiques pourrait en effet permettre d'établir un éventuel lien entre ces variables et les variables représentatives des processus d'acidification.

Bien que la procédure d'acquisition des données in situ relève de la DGEI, il est possible d'effectuer certaines recommandations :

- le site d'échantillonnage devrait être situé au centre du lac, en un point non soumis à l'influence des berges et où le relief environnant et la morphométrie permettent de penser que la profondeur est maximale. La mesure prise en ce point est considérée comme représentative de la qualité moyenne du lac, sur la hauteur où le prélèvement a été effectué;

- la profondeur du lac (au point d'échantillonnage) devra être si possible d'un minimum de 7 m, afin de permettre d'avoir une hauteur constante pour l'échantillon intégré;
- pour assurer la représentativité de cette qualité moyenne, et étant donné la diversité des conditions rencontrées lors des six visites annuelles (isothermie et stratification diverses), on recommande un échantillon intégré en surface, sur une hauteur de 5 m. Lorsque la profondeur est inférieure à 7 m, on échantillonne de la surface jusqu'à 2 m du fond;
- de plus, étant donné qu'à la suite d'événements hydrologiques importants un fort écoulement peut avoir lieu en surface, on recommande une mesure des variables de l'hydrolab à 0,5 m de la surface, afin de comparer avec la colonne d'eau;
- pour vérifier l'amplitude des variations autour des valeurs moyennes de l'échantillon intégré, on recommande également d'effectuer des mesures au moyen de l'hydrolab à 5 m de la surface;
- comme des conditions d'anoxie peuvent avoir une certaine influence sur les variables de qualité (réduction des sulfates au niveau des sédiments, par exemple), on recommande également une mesure des variables de l'hydrolab à un m du fond.

#### 5.4 CONCLUSION

L'application de principes conceptuels d'élaboration d'un plan d'échantillonnage a été effectuée en tenant compte des ressources limitées attribuées au réseau TADPA et des objectifs du réseau qui visent une connaissance spatiale et temporelle.

- La densité des sites permettant l'analyse de la variabilité spatiale a été estimée par un échantillonnage stratifié à répartition optimale. On recommande une campagne annuelle en hiver (scénario 1) et éventuellement une campagne qui permette de confirmer la classification des lacs et de contrôler la représentativité régionale des stations temporelles (scénario 2).
- On affecte à chaque région des stations temporelles proportionnellement à la population de lacs de tête de chaque région. La fréquence minimale de mesure recommandée est de six fois par année, à intervalles constants de deux mois.
- L'acquisition d'information est maximale en faisant concorder les échantillonnages aux stations spatiales avec des échantillonnages aux stations temporelles.

La mise en oeuvre des scénarios 1 ou 2 (surtout 1) devrait permettre de combler progressivement le manque actuel d'information sur la variabilité temporelle des variables physico-chimiques associées à l'acidification des

eaux lacustres. Il semble souhaitable d'intégrer davantage ce réseau dans les réseaux existants afin de compléter la banque d'informations disponibles et d'éviter la duplication des efforts. Une première étape consisterait à inventorier de manière systématique les lacs des autres réseaux qui répondent aux critères de choix de ce réseau, ce qui permettrait d'étendre la couverture spatiale à d'autres régions de la province (Côte-Nord, Nord du 49<sup>e</sup> parallèle, Rive-Sud du Saint-Laurent).

On pourra également envisager de retenir des lacs d'ordre supérieur à 1 dans les autres réseaux afin d'examiner l'influence de l'ordre hydrologique du lac.



## 6. RECOMMANDATIONS

### 6.1. RECOMMANDATIONS D'ORDRE GÉNÉRAL

#### **Relations entre la physico-chimie et les paramètres du milieu**

Afin de compléter le diagnostic actuel de la description de l'acidification et de permettre une meilleure compréhension des processus impliqués, il est recommandé d'accentuer les efforts actuels qui visent à rechercher des relations entre les variables physico-chimiques et des facteurs géologiques, géomorphologiques et physiographiques. En particulier, il s'avère nécessaire de procéder à une identification précise de toutes les sources de sulfates dans les eaux de surface.

#### **Variabilité temporelle**

Compte tenu de l'insuffisance actuelle de données permettant la connaissance de la variabilité temporelle pour les variables physico-chimiques associées au processus d'acidification et compte tenu de l'objectif de détection de tendances du réseau, il est impératif d'acquérir de l'information sur la variabilité temporelle.

#### **Variabilité spatiale**

Compte tenu des objectifs de connaissance générale et de la sensibilité d'une grande partie du territoire québécois aux précipitations acides, il

est recommandé de continuer à acquérir de l'information sur la variabilité spatiale des principales variables associées aux processus d'acidification des eaux lacustres.

### **Information sur les plans d'eau**

Compte tenu du nombre important de données physico-chimiques déjà obtenues et des projets d'acquisition de données en cours, il apparaît primordial de favoriser une concertation entre les intervenants afin de permettre une acquisition plus rationnelle et une meilleure exploitation de l'information obtenue.

## **6.2. RECOMMANDATIONS D'ORDRE PARTICULIER**

### **Variables**

Dans le cadre de la surveillance de l'acidification des eaux de surface du bouclier, il apparaît important de considérer au minimum les variables suivantes :

- alcalinité;
- pH;
- ions majeurs, y compris nitrates-nitrites et azote ammoniacal;
- conductivité spécifique;
- couleur;
- carbone inorganique dissous, carbone organique dissous;

- aluminium et manganèse dissous;
- silice;
- fluor.

Pour une meilleure compréhension des processus impliqués, il est recommandé d'examiner l'influence possible de variables géologiques (composition de la roche-mère, composition et importance des dépôts meubles) et physiographiques (en particulier, altitude, rapport [superficie lac / superficie bassin versant], pente, relief). Cette liste générale n'exclut pas la prise en considération d'autres variables dans le cadre d'études spécifiques.

#### **Techniques analytiques**

Alcalinité : selon la méthode Gran avec les précautions énoncées à l'annexe B

pH : mesure prise sur le terrain selon la procédure décrite dans Bobée et al. (1982)

Métaux : les métaux devraient être filtrés sur le terrain, immédiatement après le prélèvement, et l'échantillon devrait être acidifié.

Pour les autres variables, on recommande de continuer à opérer selon les techniques actuellement utilisées (cf section 2.3).

### **Réseau : densité des stations et fréquence de mesure**

En ce qui a trait aux aspects temporels et compte tenu de l'objectif de détection de tendances et des impératifs de représentativité régionale, il est recommandé d'échantillonner au moins deux stations temporelles par région (également à des fins de contrôle) avec une fréquence minimale d'au moins six fois par an, à intervalles réguliers constants de deux mois. En ce qui concerne les aspects spatiaux, on devra échantillonner au moins trois stations spatiales par région et, dans le but d'optimiser l'acquisition d'information, les échantillonnages spatiaux auront lieu à des dates concordant avec les échantillonnages temporels.

Le choix du plan d'échantillonnage final devra être effectué par la DGEI parmi les deux scénarios retenus, en tenant compte du poids que l'on veut attribuer à la connaissance de la variabilité temporelle; le scénario 1 donne deux fois plus de poids à l'aspect temporel qu'à l'aspect spatial alors que le scénario 2 leur donne autant de poids.

S'il n'y a qu'une campagne d'échantillonnage spatial (scénario 1), on recommande qu'elle ait lieu l'hiver en raison de la stabilité du régime hydrologique et de l'influence réduite des activités biologiques. Si une campagne supplémentaire a lieu à une autre saison (scénario 2), on devra s'assurer de la représentativité des moyennes régionales pour le choix de la période de mesure.

## Concertation

Dans le cadre des efforts de concertation entre les intervenants, on recommande en premier lieu une intégration des banques de données et une uniformisation des techniques de prélèvement et des méthodes analytiques.

Il est recommandé de coordonner au maximum les inventaires entrepris par différents organismes afin de :

- rationaliser l'acquisition de l'information et éviter les duplications d'efforts;
- permettre une meilleure compatibilité et faciliter la comparaison des données;
- standardiser les techniques de prélèvement et les méthodes analytiques.

Il est également recommandé de rechercher une plus grande intégration des différents réseaux (par exemple réseau météorologique et réseau des eaux de surface), afin de permettre une meilleure interprétation des interrelations entre les différentes composantes impliquées dans le processus d'acidification.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AGNEW, T. A., WILSON, E., BARRIE, L.A., REID, J.D. et D. FAULKNER (1982). Estimation of longterm acidic deposition over snow and snow-melt shock potential. Dans : Comptes rendus du Symposium canadien d'hydrologie, 1982, Fredericton, 14-15 juin 1982, p. 597-614.

ALMER, B., DICKSON, W., EKSTROM, C. et E. HORNSTROM (1978). Sulfur pollution and the aquatic ecosystem. Dans : Sulfur in the environment, Part II. Ecological impacts, Édité par J.O. Nriagu, John Wiley and Sons Inc., New York, p. 271-311.

ALTSHULLER, A.P. et G.A. McBEAN (1979). Le transport des polluants atmosphériques sur de grandes distances en Amérique du Nord : un examen préliminaire. Préparé par le groupe consultatif de recherche États-Unis - Canada sur le transport des polluants atmosphériques sur de grandes distances, Environnement Canada, 46 p.

ALTSHULLER, A.P. et G.A. McBEAN (1980). Deuxième rapport du groupe consultatif de recherche États-Unis - Canada sur le transport à grande distance de polluants atmosphériques, Environnement Canada, 39 p.

ALVO, M. (1981). Literature review of trend analysis 1970-1980. SCS Consultants Inc. for Data Analysis and System Branch Computing and Applied Statistics Directorate, Ottawa.

BAES, C.F. et R.E. MESMER (1976). The hydrolysis of cations. John Wiley and Sons, New York, 489 p.

BARRIE, L.A. et H. SIROIS (1982). An analysis and assessment of precipitation chemistry measurements made by CANSAP (The Canadian Network for Sampling Precipitation), 1977-1980. Environnement Canada, Service de l'environnement atmosphérique, Rapport n° AQRB-82-003-T, Downsview, Ontario.

BARRIE, L.A., WIEBE, H.A., ANLAUF, K. et P. FELLIN (1982). Results of the air and precipitation monitoring network APN : July 1980 to December 1981. Environnement Canada, Service de l'environnement atmosphérique, rapport n° AQRB-82-009-T, Downsview, Ontario.

BARRIE, L.A., WIEBE, H.A., FELLIN, P., et K. ANLAUF (1981). Results of the canadian air and precipitation monitoring network APN, July 1979 to June 1980. Environnement Canada, Service de l'environnement atmosphérique, rapport n° AQRB-81-026-T.

BARRIE, L.A., WIEBE, H.A., FELLIN, P. et K. ANLAUF (1980).  
APN the Canadian Air and Precipitation Monitoring Network : A description and results for November 1978 to June 1979. Environnement Canada, Service de l'Environnement atmosphérique, rapport n° AQRB-80-002-T, Downsview, Ontario.

BENZECRI, J.P. et al. (1976).  
L'analyse de données, Tome 2, Analyse des correspondances. 2<sup>e</sup> édition, Dunod, Paris, 616 p.

BOBÉE, B. (1978).  
Technique d'échantillonnage. INRS-Eau, notes de cours.

BOBÉE, B. (1979).  
Techniques statistiques. INRS-Eau, notes de cours.

BOBÉE, B. et D. CLUIS (1979).  
Étude de la persistance de quelques paramètres de qualité de l'eau. J. Hydrol., 44 : 17-36.

BOBÉE, B., CLUIS, D., GOULET, M., LACHANCE, M. POTVIN, L. et A. TESSIER (1977).  
Évaluation du réseau de qualité des eaux (MRN). Analyse et interprétation des données de la période 1967-75. INRS-Eau, rapport scientifique no 78, 278 p., 4 annexes.

BOBÉE, B., GRIMARD, Y., LACHANCE, M. et A. TESSIER (1982).  
Nature et étendue de l'acidification des lacs du Québec. IRNS-Eau, rapport scientifique n° 140, 243 p., 3 annexes.

BOBÉE, B., LACHANCE, M. et O. CAZAILLET (1983).  
Analyse multivariée des données de paramètres géochimiques de la rivière Yamaska. Eau Qué. 16 : 56-69.

BOBÉE, B., LACHANCE, M. et L. POTVIN (1981).  
Analyse multivariée et interprétation géochimique de la variabilité spatiale de la qualité de l'eau des rivières du Québec. J. Hydrol. 53 : 95-116.

BOBÉE, B. et J.L. SASSEVILLE (1978).  
Approche rationnelle aux problèmes environnementaux. Eau Qué. 11 : 189-197.

CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., BOISVERT, J., BOUGIE, R., TESSIER, A. et J.P. VILLENEUVE (1982).  
Méthodologie analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les eaux lacustres en voie d'acidification. INRS-Eau, rapport scientifique n° 145 et Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, région du Québec, 113 p.

CAZAILLET, O. (1977).

Contribution à la rationalisation d'un réseau de mesure de qualité de l'eau : Application au réseau de mesure du bassin de la rivière Yamaska. Thèse de maîtrise ès-sciences (Eau), Université du Québec, 252 p.

DICKSON, W. (1980)

Properties of acidified waters. Dans : Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Édité par D. Drablos et A. Tollan, Sandefjord, Norvège, p. 75-83.

DILLON, P.J., JEFFRIES, D.S., SCHEIDER, W.A. et N.D. YAN (1980).

Some aspects of acidification in southern Ontario. Dans : Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Édité par D. Drablos et A. Tollan, Sandefjord, Norvège, p. 212-213.

DILLON, P.J., YAN, N.D., SCHEIDER, W.A. et N. CONROY (1979).

Acidic lakes in Ontario, Canada : Characterization, extent and responses to base and nutrient additions. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., 13, 317-336.

DIONNE, J.C. (1973).

La dispersion des cailloux ordoviciens dans les formations quaternaires au Saguenay / Lac St-Jean, Québec. Revue de Géographie de Montréal, 27 : 339-364.

DRABLOS, D. et I. SEVALDRUD (1980).

Lake acidification, fish damage, and utilization of outfields. A comparative survey of six highland areas, southeastern Norway. Dans : Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Édité par D. Drablos et A. Tollan, Sandefjord, Norvège, p. 354-355.

ENVIRONNEMENT CANADA (1981a).

Sensibilité des écosystèmes aquatiques aux effets des retombées des polluants atmosphériques au Québec. Direction générale des eaux intérieures, région du Québec, étude n° 118, séries scientifiques, 46 p.

ENVIRONNEMENT CANADA (1981b).

Analytical Method Manual. Inland Water Directorate, Water Quality Branch, Ottawa, Canada, 480 p.

ENVIRONNEMENT CANADA (1982a).

Arguments pour la délimitation de l'étendue du réseau TADPA pour les eaux de surface. Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, Région du Québec.

ENVIRONNEMENT CANADA (1982b).

Données sur les eaux de surface : Québec surface water data 1981. Environnement Canada - DGEI - Division des relevés hydrologiques du Canada, Ottawa, 1982, 45 p.

FERLAND, M.G. et R.M. GAGNON (1967)  
Climat du Québec méridional. Ministère des Richesses naturelles du Québec,  
service de météorologie, M.P.-13, 93 p.

ENVIRONNEMENT CANADA (1982c)  
Autocorrélation des données de qualité au lac Laflamme. Environnement Cana-  
da, DGEI-Q, Québec, document de travail (non publié).

GALLOWAY, J.N. et E.B. COWLING (1978).  
The effects of precipitation on aquatic and terrestrial ecosystems : a  
proposed precipitation chemistry network. Air Pollut. Control Federation  
J., 28 : 229-235.

GLASS, G.E. (1980).  
Susceptibility of aquatic and terrestrial resources of Minnesota, Wisconsin,  
and Michigan to impacts from acid precipitation : Informational require-  
ments. Dans : Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Édité par D.  
Drablos et A. Tollan, Sandefjord, Norvège, p. 112-113.

GLASS, N.R., POWERS, C.F., LEE, J.J., RAMBO, D.L. et D.W. O'GUINN (1980).  
The sensitivity of the United States environment to acid precipitation.  
Dans : Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Édité par D. Drablos et  
A. Tollan, Sandefjord, Norvège, p. 114-115.

GRIMARD, Y. (1981)  
Contribution à l'étude de la vulnérabilité des eaux lacustres québécoises  
face à l'acidification des précipitations. Ministère de l'Environnement du  
Québec, Service de la qualité des eaux, rapport interne n° 81-6, 38 p.

HARNED, H.S. et B.B. OWEN (1958).  
The physical chemistry of electrolytic solutions. Reinhold, New York,  
803 p.

HARVEY, H.H., DILLON, P.T., KRAMER, J.R., PIERCE, R.C. et D.M. WHELPDALE  
(1981).  
Acidification dans l'environnement aquatique du Canada : critères scienti-  
fiques pour évaluer les effets du dépôt acide sur les écosystèmes aqua-  
tiques. Conseil national de recherche Canada, comité associé sur les cri-  
tères scientifiques concernant l'état de l'environnement, CNRC n° 18476,  
Ottawa, 377 p.

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

HENRIKSEN, A. (1980).  
Acidification of freshwater - a large scale titration. Dans : Proc. Int.  
Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Édité par D. Drablos et A. Tollan,  
Sandefjord, Norvège, p. 68-74.

JAMBU, M. (1978).  
Classification automatique pour l'analyse des données. Tome 1, Méthodes et  
algorithmes, Dunod, Paris, 389 p.

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

The evolution of acidity in surface waters of Laurentide Park (Québec, Canada) over a period of 40 years. Dans : Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Édité par D. Drablos et A. Tollan, Sandefjord, Norvège, p. 226-227.

JONES, M., MARMOREK, D. et M. STALEY (1982).

Acidic precipitation in Eastern Canada : An application of adaptive management to the problem of assessing and predicting impacts on an extensive basis. Environmental and Social Systems Analysts Ltd, Vancouver, 144 p.

KRAMER, J.R. (1981).

Calcite saturation index, alkalinity, and alkalinity corrections to previous data. McMaster University, Department of Geology, Environmental geochemistry report, number 1981/1, 8 p.

KRAMER, J. et A. TESSIER (1982).

Acidification of aquatic systems : A critique of chemical approaches. Environ. Sci. Technol., 16 : 606A-615A.

LACHANCE, M. et B. BOBÉE (1982).

Methodology for the characterization of water quality : analysis of time - dependant variability. J. Hydrol., 59 : 275-291.

LACHANCE, M. BOBÉE, B. et D. GOUIN (1979).

Charaterization of the water quality in the Saint Lawrence river : determination of homogeneous zones by correspondence analysis. Water Resour. Res., 15 : 1451-1462.

LASALLE, P. (1983).

Communication personnelle.

LEBART, L. et J.P. FENELON (1973).

Statistique et informatique appliquées. Seconde édition, Dunod, Paris, 457 p.

LETTENMAIER, D.P. (1977).

Detection of trends in stream quality : monitoring network design and data analysis. Harris Hydraulics Laboratory Technical Report n° 51, Department of Civil Engineering, University of Washington.

LETTENMAIER, D.P. (1978).

Design consideration for ambient stream quality monitoring. Water Resour. Bulletin, 14 : 884-902.

LETTENMAIER, D.P. (1979).

Dimensionality problems in water quality network design. Water Resour. Res., 15 : 1692-1700.

LETTENMAIER, D.P. et S.J. BURGESS (1977).  
Design of trend monitoring networks. Journal of the Environmental Engineering division, EES, oct. 77, p. 785-802.

OME (1979).  
Determination of the susceptibility to acidification of poorly buffered surface waters. Ontario Ministry of Environment, Limnology and Toxicity section, Water Resources Branch, 21 p.

PAPINEAU, M. (1983).  
Étude de la qualité des eaux de surface au lac Laflamme, 1981-1982 (provisoire). Environnement Canada, Direction générale des eaux intérieures, Région du Québec (rapport à paraître).

POWERS, C. (1983).  
Sampling and analysis protocol for chemical characteristics of lakes and streams sensitive to acidic deposition. U.S. EPA, Environmental Research Laboratory - Corvallis, Oregon.

RICHARD, Y. (1982).  
Relations entre le niveau d'acidité de 158 lacs du parc des Laurentides et l'évolution de leurs statistiques de pêche au cours des neuf dernières années. Service de la qualité des eaux, ministère de l'Environnement du Québec, publication n° PA-5, Enviroduq 03921, 115 p.

RILEY, J.P. et G. SKIRROW (1975).  
Chemical oceanography. Academic Press Inc., London, vol. 3, 564 p.

SANDERS, T.G., WARD, R.C., LOFTIS, J.C., STEELE, T.D., ADRIAN, D.D. et V. YEVJEVICH (1979).  
Design of water quality monitoring network. Colorado State University, T.G. Sanders (éd.), 273 p.

SHERWANI, J.K. et D.H. MOREAU (1975).  
Strategies for water quality monitoring. Report n° 107, Water Resources Research Institute of the University of North Carolina.

SHILTS, W.W. (1981).  
Sensibilité de la roche en place aux précipitations acides et modifications dues aux phénomènes glaciaires. Commission géologique du Canada, études 81-14, 7 p., 3 cartes.

SNEDECOR G.W. and W.G. COCHRAN (1971).  
Statistical methods. 6<sup>e</sup> édition, The Iowa University Press, Ames, Iowa, U.S.A., 593 p.

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

STUMM, W. et J.J. MORGAN (1981).  
Aquatic chemistry. 2e édition, John Wiley and Sons Inc., New York,  
780 p.

THOMPSON, M.E. et E.B. BENNETT (1981).  
Variations in the degree of acidification of river waters observed in Atlan-  
tic Canada. Dans : Restoration of Lakes and Inland Waters. U.S. EPA 440/5-  
81-010.

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

WEBER, W.J. Jr. et W. STUMM (1963).  
Buffer systems of natural freshwaters. J. Chem. Eng. Data, 8 : 464-468.

WILSON, A.L. (1974).  
The design of long-term programs for the measurement of river water quality,  
Dans : Design of environmental information systems. R.A. Deininger, Ann Arbor Science Publ. 1974, chap. 9 : 199-226.

WRIGHT, R.F., HARRIMAN, R., HENRIKSEN, A., MORRISON, B. et L.A. CAINES  
(1980).  
Acid lakes and streams in the Galloway area, southwestern Scotland. Dans :  
Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip. Édité par D. Drablos et A.  
Tollan, Sandefjord, Norvège, p. 248-249.

ZIMMERMAN, A.P. (1982).  
Final report on : sensivity to acidification of waters of Ontario and neigh-  
boring states II. An analysis of data set variance and prediction of acid  
sensitive lake area. For Hydro Ontario, dept. of Zoology, University of  
Toronto, Toronto, Ontario, 109 p., 4 annexes.

ZIMMERMAN, A.P. et H.H. HARVEY (1979).  
Final report on sensitivity to acidification of waters of Ontario and neigh-  
boring states. University of Toronto, Toronto (for Hydro Ontario), 136 p.



**ANNEXE A**

**Données du projet Inventaire**



Identification du contenu de la banque de données

NO	Numéro d'identification du lac
NC	Numéro utilisé par la DGEI pour identifier le lac
NOM	Nom du lac
LONGIT	Longitude du lac (degrés, minutes, secondes)
LATIT	Latitude du lac (degrés, minutes, secondes)
SBV	Superficie du bassin versant (km <sup>2</sup> )
SLC	Superficie du lac (km <sup>2</sup> )
SB/SL	Rapport de la superficie du bassin versant sur la superficie du lac
PRECIP	Précipitation annuelle moyenne (mm) : valeur minimale et maximale
PROF ECH	Profondeur du lac au point d'échantillonnage (m)
DATE	Date d'échantillonnage (jour, mois, année)
COND	Conductivité ( $\mu$ S/cm)
DURETE	Dureté totale (mg CaCO <sub>3</sub> /L)
COUL	Couleur (Pt)
PH	pH
CA	Calcium (mg/L)
MG	Magnésium (mg/L)
NA	Sodium (mg/L)
K	Potassium (mg/L)
ALCG	Alcalinité Gran (mg C/L)
ALCT	Alcalinité conventionnelle (mg CaCO <sub>3</sub> /L)
SO <sub>4</sub>	Sulfates (mg/L)

CL	Chlorures (mg/L)
NO <sub>3</sub>	Nitrates (mg N/L)
AL	Aluminium (mg/L)
MN	Manganèse (mg/L)
FE	Fer (mg/L)
NI	Nickel (mg/L)
CU	Cuivre (mg/L)
ZN	Zinc (mg/L)
PB	Plomb (mg/L)
PT	Phosphore total (µg P/L)
PI	Phosphore inorganique (µg P/L)
HG	Mercure (mg/L)
DIC	Carbone inorganique dissous (mg C/L)
DOC	Carbone organique dissous (mg C/L)

NO	NC	NUM	LONGIT	LATIT	ALT	SBV	SLC	SR/SL	PRECIP	PMDF	ECM
1	10	DE L ADDEDUC	74 47 30	46 32 30	950	3.85	.07	54.4	900 1000	8.5	
2	17	BALDWIN	74 43 30	46 27 30	900	.68	.15	4.6	900 1000	24.0	
3	21	TURTU	75 07 00	46 20 00	900	.78	.05	18.6	900 1000	25.0	
4	23	HALLARGE	74 49 00	46 21 00	900	1.16	.09	12.3	900 1000	2.5	
5	26	DAVID	75 35 00	46 18 30	700	1.72	.34	5.1	900 1000	25.5	
6	32	S.N. 60775	74 47 30	46 15 00	900	.84	.11	7.9	900 1000	11.0	
7	35	S.N. 42734	75 45 00	46 12 00	650	.72	.06	11.1	900 1000	7.5	
8	37	S.N. 46960	75 29 00	46 13 00	700	.48	.17	2.8	1000 1100	22.5	
9	38	CASTILLY	75 16 00	46 10 30	950	.40	.08	5.2	900 1000	18.0	
10	39	KIDNEY	75 14 00	46 12 30	950	1.06	.08	13.8	900 1000	11.0	
11	40	MELCALFE	75 01 00	46 14 00	950	.55	.06	9.3	900 1000	19.0	
12	42	A L OURS	74 50 30	46 10 00	950	1.49	.15	10.1	900 1000	6.0	
13	45	S.N. 42888	75 54 00	46 03 30	550	.91	.21	4.4	900 1000	16.0	
14	48	S.N. 19104	75 27 30	46 07 30	700	.80	.16	5.0	1000 1100	5.5	
15	50	SOURIRE	75 12 30	46 05 30	850	.44	.09	4.9	900 1000	3.5	
16	51	GRIFFIN	75 01 00	46 04 30	900	.71	.11	6.7	900 1000	14.5	
17	57	S.N. 603	75 50 00	46 02 00	550	.78	.11	7.4	900 1000	7.5	
18	58	S.N. 42839	75 40 00	46 01 00	950	.41	.07	5.8	900 1000	20.5	
19	59	PERCH	75 34 00	46 03 00	750	1.22	.25	4.4	1000 1100	2.5	
20	68	BUHEME	76 07 00	45 52 30	700	.25	.05	5.3	800 900	6.0	
21	75	BLAIS	75 10 00	45 56 00	800	1.65	.46	3.6	900 1000	41.0	
22	82	SOMDEN	76 05 30	45 50 00	800	.47	.08	6.2	800 900	6.0	
23	91	BENJAMIN	74 52 00	45 46 30	700	1.04	.19	5.5	900 1000	1.5	
24	92	AUX TROIS POINTES	74 43 00	45 51 00	750	.71	.09	7.5	900 1000	4.0	
25	93	ELEPHANT	74 43 00	45 52 00	650	2.24	.10	22.4	900 1000	11.0	
26	95	S.N. 71370	76 24 00	45 41 00	650	.55	.05	10.3	800 900	5.0	
27	96	CARTOT	76 13 00	45 45 30	850	.37	.09	4.2	900 1000	23.0	
28	101	SHERIDAN	75 37 30	45 44 00	750	.60	.12	5.6	900 1000	25.5	
29	102	S.N. 56003	75 25 00	45 43 30	950	.60	.12	5.1	900 1000	4.5	
30	108	CARRIER	74 44 00	45 46 00	950	.51	.09	5.4	1000 1100	17.5	
31	124	CLAIR	76 04 00	45 36 00	800	.61	.11	5.7	900 1000	14.5	
32	2	GLACE	71 32 00	48 16 30	1100	1.79	.23	7.9	900 1000	3.0	
33	3	QUATHIEME	71 22 00	48 17 00	1100	1.19	.08	14.4	900 1000	12.0	
34	5	S.N. 34670	70 21 40	48 17 50	1150	.48	.11	4.5	800 900	39.0	
35	7	MONTAGNES	71 48 50	48 12 30	1250	1.86	.17	11.3	900 1000	1.5	
36	8	VASES	71 40 00	48 12 30	1200	1.44	.19	7.6	900 1000	3.0	
37	10	S.N. 86728	71 22 30	48 14 30	1100	.61	.06	9.5	900 1000	9.0	
38	16	CAZOT	70 38 30	48 15 00	1000	3.24	.35	9.2	800 900	2.5	
39	20	DEUX-CLUBS	71 58 00	48 07 30	1300	2.87	.40	7.3	900 1000	7.5	
40	23	CHOUINARD	71 34 00	48 11 00	1150	1.27	.16	8.0	1000 1100	2.0	
41	24	ROLLAND	71 31 30	48 07 30	1600	.49	.06	8.3	1000 1100	2.5	
42	40	MUELLE	71 44 30	48 04 30	1450	.87	.10	8.7	1000 1100	1.5	
43	41	CADIEUX	71 36 00	48 02 00	1450	2.24	.32	6.9	1000 1100	3.0	
44	48	S.N. 35149	70 37 20	48 06 30	1350	.31	.06	5.3	800 900	17.0	
45	58	SIBYLLIN	72 05 30	47 54 40	1400	.45	.05	6.6	1000 1100	1.0	
46	59	CUNSOR	71 58 40	47 59 50	1600	2.24	.17	13.6	1000 1100	6.0	
47	61	TRETEAU	71 47 40	47 55 20	1600	.58	.06	9.9	1100 1200	1.5	
48	62	MARVEY	71 38 00	47 55 00	1450	2.98	.37	8.2	1200 1300	7.5	
49	66	S.N. 86663	71 06 30	48 00 30	2550	1.71	.07	24.2	1000 1100	6.0	
50	69	PLAT	70 37 20	47 59 40	1400	2.22	.16	13.9	600 900	1.5	

NO	NC	NOM	LONGIT	LATIT	ALT	SHV	SLC	SH/SL	PRECIP	PROF	ECH
51	70	S.N. 35662	70 33 30	47 56 20	2350	1.24	.06	14.6	800 900	16.0	
52	71	CANTIN	70 27 00	47 54 50	1900	1.55	.21	7.5	800 900	25.5	
53	73	NOIRE	70 08 30	47 59 50	1750	1.01	.06	15.6	800 900	9.0	
54	78	DREILLE	72 21 30	47 53 00	1350	2.28	.34	6.7	900 1000	19.5	
55	79	CHOMEUR	72 13 00	47 50 00	1350	.51	.09	5.8	1000 1100	3.0	
56	81	TOURLAY	71 58 00	47 50 30	1600	1.30	.17	7.9	1100 1200	10.0	
57	82	MAGNY	71 54 30	47 52 00	1650	.75	.11	7.1	1100 1200	4.0	
58	86	MIGNEAULT	71 23 10	47 50 30	2450	4.06	.42	9.6	1200 1300	3.0	
59	89	PILOTE	70 52 30	47 51 30	3150	.83	.11	7.4	1000 1100	15.0	
60	91	S.N. 35694	70 39 30	47 53 20	2700	1.23	.18	6.7	900 1000	16.5	
61	94	THOMAS	70 14 30	47 53 00	2050	.93	.09	10.5	900 1000	7.0	
62	97	PURCELL	72 38 30	47 45 40	1050	.60	.12	4.8	900 1000	2.0	
63	99	ARMAND	72 26 30	47 44 10	1000	.53	.10	5.2	1000 1100	3.5	
64	102	FLAVIEN	71 59 00	47 45 30	1450	1.82	.30	6.2	1100 1200	5.0	
65	103	DU LONG	71 55 00	47 47 20	1600	.46	.12	3.7	1100 1200	12.0	
66	104	DANIEL	71 48 20	47 47 20	1750	1.20	.11	11.3	1200 1300	1.5	
67	105	MONTRAYE	71 35 00	47 49 20	2500	.41	.06	6.4	1300 1400	7.0	
68	113	S.N. 35759	70 35 40	47 49 30	2700	.87	.12	7.0	800 900	13.5	
69	122	S.N. 87482	72 22 00	47 38 40	1250	.98	.12	8.3	1000 1100	13.0	
70	125	CONGRE	72 01 40	47 42 00	1600	.50	.06	7.6	1100 1200	4.5	
71	126	UDANT	71 52 30	47 42 30	1450	4.77	.24	19.7	1200 1300	3.0	
72	127	LEMAINE	71 46 10	47 43 10	1800	.81	.08	9.8	1200 1300	7.5	
73	129	ECUREUIL	71 29 40	47 41 00	2650	1.69	.22	7.8	1400 1500	5.5	
74	133	ENFERS	70 54 30	47 43 40	2600	1.94	.25	7.8	1100 1200	8.0	
75	141	S.N. 92844	73 02 30	47 38 30	1000	.90	.08	10.9	900 1000	11.5	
76	145	PANACHE	72 31 00	47 36 40	1500	2.25	.16	14.1	900 1000	5.0	
77	147	S.N. 87422	72 15 30	47 33 40	1100	.75	.15	5.1	1000 1100	5.0	
78	148	CASSE-LIGNE	72 05 40	47 37 00	1650	.61	.07	8.7	1100 1200	16.5	
79	151	FAON	71 39 50	47 37 10	2500	1.63	.12	13.1	1400 1500	2.5	
80	153	S.N. 7810	71 30 00	47 38 15	2700	.76	.07	10.8	1500 1600	8.0	
81	154	WAPITI	71 15 30	47 36 10	2900	.76	.09	8.6	1500 1600	5.5	
82	156	FANTOME	71 06 10	47 37 20	3150	.42	.05	9.0	1400 1500	6.5	
83	164	WEDDY	73 08 30	47 33 40	1100	.96	.08	11.6	900 1000	13.5	
84	166	CAP	72 52 40	47 29 30	1100	.64	.09	6.8	800 900	1.0	
85	170	CLARA	72 27 00	47 31 10	1300	1.11	.14	8.2	1000 1100	6.0	
86	172	S.N. 87388	72 12 00	47 32 00	1400	.58	.07	8.2	1100 1200	2.5	
87	174	NIRVANA	71 53 00	47 28 50	1900	1.00	.15	6.5	1300 1400	7.5	
88	176	TAPP	71 33 20	47 32 30	2550	.94	.18	5.2	1600 1700	3.5	
89	183	S.N. 35377	70 42 00	47 33 00	2600	.33	.09	3.5	1000 1100	17.5	
90	187	BORDELEAU	73 19 20	47 25 30	1100	1.01	.22	4.6	900 1000	2.5	
91	197	GUERNON	72 00 30	47 22 30	1450	.83	.15	5.6	1300 1400	4.0	
92	200	VEILLEUX	71 34 30	47 23 40	2350	.45	.08	5.5	1600 1700	12.5	
93	205	MCLEUD	70 58 40	47 28 00	3200	.88	.11	8.3	1400 1500	7.0	
94	206	PIED DES MONTS	70 51 20	47 24 20	3050	.67	.09	7.1	1300 1400	9.5	
95	213	FAUVETTE	73 14 00	47 20 20	1300	2.49	.48	5.2	800 900	33.0	
96	215	FOURCHES	72 53 30	47 21 30	1200	1.52	.22	7.0	800 900	6.0	
97	219	S.N. 90997	72 23 10	47 18 30	1150	.68	.12	5.5	1000 1100	3.0	
98	221	GARNEAU	72 09 30	47 22 20	1150	1.27	.21	6.1	1100 1200	27.0	
99	222	ALPHONSE	72 04 30	47 17 30	1800	.50	.06	7.7	1200 1300	11.0	
100	223	ZIGZAG	71 58 50	47 20 00	1800	.72	.13	5.5	1300 1400	13.0	

NO	NC	NOM	LONGIT	LATIT	ALT	SRV	SLC	SH/SL	PHECIP	PROF	LCM
101	224	LAGOU	71 49 20	47 18 15	1450	1.14	.13	8.8	1500	1600	19.0
102	225	JUSSELM	71 40 00	47 22 00	2200	1.00	.25	4.0	1600	1700	14.0
103	241	LACEY	72 55 30	47 16 30	1000	1.78	.30	6.0	800	900	6.0
104	242	S.N. 8692H	72 48 00	47 13 30	1200	1.84	.08	24.0	900	1000	12.5
105	248	HAUT	72 05 00	47 13 00	1800	.99	.15	6.4	1300	1400	3.0
106	253	HUNNEVILLE	71 24 20	47 16 40	2650	.86	.10	8.5	1600	1700	4.0
107	255	HEC CROCHE	71 12 00	47 13 50	2350	1.18	.06	18.2	1500	1600	6.5
108	257	TURPIN	70 51 30	47 14 20	2400	2.85	.12	24.2	1300	1400	1.0
109	263	S.N. 41472	73 25 10	47 12 00	1250	.64	.18	3.5	900	1000	8.0
110	264	HAUTEURS	73 22 30	47 09 30	1500	.73	.22	3.2	900	1000	3.5
111	265	VACHON	73 12 20	47 10 20	1500	.68	.12	5.8	800	900	18.5
112	267	CAMP	72 58 00	47 09 30	1100	1.33	.23	5.8	800	900	14.0
113	271	LEPOTES	72 22 20	47 06 30	1050	.69	.11	6.2	1100	1200	22.0
114	277	S.N. 25448	71 39 00	47 10 50	2100	.55	.06	8.5	1600	1700	6.0
115	279	ST-GUILLAUME	71 25 30	47 09 00	1450	10.32	.36	28.7	1500	1600	5.0
116	287	S.N. 86445	73 52 30	47 06 40	1250	2.66	.21	12.5	900	1000	4.0
117	288	NOLETTE	73 47 30	47 05 00	1300	2.88	.52	5.5	900	1000	5.0
118	289	S.N. 41772	73 39 30	47 02 40	1400	3.03	.19	16.1	900	1000	2.0
119	290	NENUPHAR	73 27 30	47 06 00	1500	1.78	.30	6.0	900	1000	2.5
120	295	S.N. 91010	72 53 30	47 03 30	1100	.77	.15	5.0	800	900	7.0
121	296	TOM	72 44 40	47 02 30	1100	1.56	.20	7.8	900	1000	22.0
122	298	S.N. 86748	72 29 30	47 04 30	1100	2.90	.06	44.6	1000	1100	1.5
123	300	CHARLES	72 14 00	47 01 30	1050	1.17	.21	5.7	1200	1300	2.0
124	301	MAJOUA	72 05 00	47 02 30	1200	.80	.09	9.1	1300	1400	6.0
125	308	DEMERS	71 13 20	47 04 30	2200	1.65	.14	12.2	1400	1500	1.0
126	312	TURC	74 17 00	47 02 20	1850	.87	.28	3.1	1000	1100	23.0
127	316	RICARD	73 45 00	46 58 50	1600	1.95	.16	12.3	900	1000	7.5
128	319	DE L'EPERVIER	73 19 00	47 01 00	1700	.67	.08	8.7	900	1000	14.0
129	320	AIRELLE	73 17 00	47 00 30	1500	.63	.05	13.4	800	900	3.5
130	323	ENARD	72 51 00	47 01 40	1200	1.04	.21	5.0	900	1000	2.0
131	326	ARCALE	72 23 00	46 59 00	1100	1.50	.30	5.1	1100	1200	24.5
132	330	DUBUIT	71 53 40	46 59 30	1650	1.88	.12	15.9	1400	1500	14.0
133	340	DE LISLE	74 07 00	46 52 40	1400	1.63	.28	5.9	1000	1100	2.5
134	344	BARIL	73 38 00	46 52 40	1300	1.83	.15	12.4	800	900	6.5
135	349	ECLAIR	73 00 10	46 51 20	1150	.42	.17	2.5	800	900	18.0
136	356	ADANYS	74 19 30	46 48 20	1950	1.12	.15	7.3	1000	1100	8.0
137	357	ANSFNE	74 05 30	46 50 30	1250	4.55	.28	16.1	1000	1100	3.0
138	360	POMME	73 45 00	46 50 00	1400	.98	.14	7.2	800	900	6.5
139	362	LEECH	73 31 40	46 49 30	1450	.74	.17	4.5	900	1000	13.0
140	375	S.N. 36724	74 02 40	46 45 30	1550	1.68	.21	7.9	900	1000	6.0
141	378	CLUT	73 33 40	46 44 20	1550	.53	.11	4.7	900	1000	13.0
142	380	JONES	73 23 00	46 45 00	1200	.79	.12	6.7	800	900	6.0
143	383	S.N. 54990	72 59 20	46 42 30	1150	.76	.05	14.3	800	900	5.5
144	388	JESUITES	74 41 40	46 38 30	1300	1.40	.08	16.9	900	1000	9.5
145	390	DAULE	74 26 30	46 38 30	1500	2.56	.57	4.5	1000	1100	5.5
146	396	ECARTANT	73 35 40	46 38 00	1650	2.20	.49	4.5	900	1000	9.5
147	399	HUCHERON	73 12 40	46 39 40	1100	1.55	.09	17.5	800	900	7.0
148	400	THIERT	73 10 00	46 39 00	1100	2.15	.43	5.0	800	900	15.5
149	408	S.N. 21099	74 15 30	46 31 40	1500	1.35	.09	15.3	1000	1100	2.5
150	409	VASSEUM	74 08 30	46 35 00	1350	2.03	.29	7.0	1000	1100	1.5

NO	NC	NUM	LONGIT	LATIT	ALT	SHV	S/LC	SH/SL	PRECIP	PROF	LCM
151	416	S.N. 53814	73 15 30	46 29 30	1150	.60	.15	4.1	800	900	57.5
152	426	BUIS-FRANC	74 19 00	46 27 00	1600	1.22	.10	12.1	1000	1100	10.0
153	427	LAURENT	74 12 00	46 28 30	1500	.59	.14	4.3	1000	1100	12.0
154	428	CASSE-LIGNE	74 01 30	46 25 10	1150	2.51	.24	10.6	1000	1100	11.5
155	433	CAILLoux	73 22 20	46 29 20	1000	1.26	.14	8.9	800	900	8.0
156	438	DUPRE	75 04 00	46 21 30	1000	.54	.05	10.1	900	1000	13.5
157	441	GENFRAL WHITE	74 41 00	46 22 00	1200	2.18	.30	7.3	900	1000	16.0
158	444	HONORE	74 19 30	46 21 20	1900	3.96	.11	37.3	1100	1200	6.5
159	448	PINTAC	73 47 40	46 22 00	1400	1.08	.08	14.1	900	1000	9.0
160	455	COLOUR	75 10 30	46 17 30	1350	.55	.11	5.2	900	1000	1.5
161	457	ANITA	74 53 00	46 19 00	1000	.55	.10	5.5	900	1000	6.0
162	458	VIGNE	74 45 30	46 15 40	1100	.84	.09	9.5	900	1000	28.5
163	461	BEATTIE	74 28 00	46 17 30	1650	5.62	.47	11.9	1200	1300	15.5
164	464	CUPPING	74 04 10	46 16 00	1400	.80	.16	5.0	1000	1100	8.5
165	475	S.N. 19222	74 58 00	46 08 30	1050	.84	.18	4.7	900	1000	10.5
166	477	S.N. 60100	74 40 30	46 09 00	1050	.59	.06	9.1	900	1000	14.5
167	482	TRUTTE ROUGE	74 05 00	46 09 00	1750	.78	.08	9.4	1000	1100	9.5
168	484	S.N. 53665	73 47 00	46 13 30	1300	1.26	.09	14.3	900	1000	7.5
169	491	PAPILLONS	75 20 00	46 04 30	1300	.38	.06	5.8	900	1000	13.5
170	496	VINET	74 43 40	46 07 30	1050	.54	.14	4.0	900	1000	31.5
171	512	CHEVREUIL	74 56 00	46 03 00	1100	.96	.36	2.7	900	1000	19.5
172	518	LEON	74 08 00	46 01 00	1150	1.14	.14	8.1	1000	1100	11.0
173	522	S.N. 50511	75 48 20	45 55 40	1150	.33	.05	7.0	900	1000	7.5
174	526	THOMAS	75 20 40	45 55 30	1150	.56	.11	5.3	1000	1100	15.0
175	539	DUCK	75 51 30	45 50 30	1100	.68	.07	9.7	900	1000	3.0
176	543	GRAHAM	75 23 00	45 48 00	1100	.64	.09	7.2	900	1000	10.5
177	549	S.N. 1952	74 33 00	45 47 30	1050	1.00	.15	6.8	1000	1100	23.0

NO	NC	DATE	CURD	DURETE	CMUL	PH	CA	MG	NA	K	ALCG	ALCT	S04	LL	MUS
1	10	27 01 A2	25.	14.3	58.	6.1	4.33	.59	.54	.31	1.70	4.9	6.40	.76	.05
2	17	27 01 A2	36.	22.5	19.	7.0	12.55	1.04	.55	.41	3.50	12.7	6.71	.53	.01
3	21	26 01 A2	62.	33.8	18.	6.1	3.60	1.21	.52	.54	7.40	29.3	7.00	.50	.02
4	23	26 01 A2	24.	13.3	35.	6.9	8.35	.60	.62	.40	1.60	4.7	6.35	.69	.01
5	26	19 01 A2	48.	29.1	9.	6.9	5.82	1.69	.62	.85	5.50	19.0	7.30	.24	.02
6	32	26 01 A2	22.	14.3	14.	6.4	2.94	.78	.57	.27	1.00	3.8	6.71	.46	.02
7	35	19 01 A2	39.	20.3	23.	6.5	5.82	1.30	.96	.59	2.80	10.7	9.26	.38	.02
8	37	19 01 A2	94.	58.1	4.	7.6	18.87	2.07	.35	.88	13.30	43.4	6.78	.24	.03
9	38	20 01 A2	33.	20.3	19.	6.7	4.56	1.43	.66	.44	3.00	10.0	6.18	.32	.03
10	39	20 01 A2	33.	19.2	20.	6.6	4.98	1.11	.67	.32	2.30	8.1	8.14	.39	.05
11	40	26 01 A2	33.	21.5	35.	6.4	5.96	.78	.52	.61	2.30	8.4	7.85	.63	.06
12	42	25 01 A2	28.	14.3	37.	6.2	3.83	.92	.60	.90	1.60	3.1	8.26	.65	.06
13	45	19 01 A2	86.	51.9	13.	7.6	17.19	1.81	1.01	.59	10.90	37.6	12.02	.35	.02
14	48	20 01 A2	72.	44.6	3.	7.5	14.24	1.36	.69	.58	9.00	34.0	7.06	.35	.03
15	50	25 01 A2	25.	15.3	40.	7.2	3.58	.79	.57	.62	2.00	6.9	5.52	.59	.02
16	51	25 01 A2	82.	47.1	10.	7.9	17.53	1.69	.43	.39	9.50	34.9	11.90	.58	.01
17	57	19 01 A2	160.	101.7	60.	7.9	36.35	1.69	.82	.39	21.50	79.8	15.24	.48	.02
18	58	20 01 A2	25.	14.2	10.	6.4	3.72	.85	.60	.19	1.60	5.9	5.70	.45	.02
19	59	20 01 A2	72.	44.6	23.	6.9	12.56	2.27	1.03	.33	5.00	23.7	14.92	.77	.04
20	66	14 02 A2	68.	41.5	42.	6.7	12.14	2.07	.93	.76	8.40	30.7	7.09	.48	.04
21	75	14 02 A2	46.	18.7	17.	6.6	7.15	.64	.52	.47	4.00	13.7	8.23	.36	.04
22	82	19 01 A2	59.	35.3	25.	6.8	10.87	1.56	.83	.85	7.30	25.8	6.41	.42	.02
23	91	25 01 A2	25.	12.7	110.	5.7	2.95	.72	.61	.86	1.00	2.8	7.37	.95	.02
24	93	25 01 A2	38.	13.3	33.	6.4	3.44	.72	.51	.15	1.40	6.6	8.57	.63	.06
25	95	19 01 A2	26.	13.0	51.	6.3	3.89	.79	.70	.15	1.20	4.4	8.57	.50	.01
26	95	19 01 A2	155.	105.9	36.	7.1	33.61	4.52	1.04	.99	24.70	42.1	6.24	.67	.06
27	96	19 01 A2	125.	78.8	40.	6.9	22.24	4.91	.82	1.23	18.80	67.8	7.80	.42	.02
28	101	20 01 A2	74.	45.6	5.	7.2	15.08	.91	.49	.35	6.90	31.1	9.91	.64	.04
29	102	20 01 A2	143.	99.2	18.	7.3	34.66	.98	.50	.24	19.00	78.6	15.83	.71	.03
30	106	25 01 A2	33.	20.5	22.	6.6	4.98	1.36	.51	.33	2.30	8.3	8.48	.93	.07
31	124	10 01 A2	50.	25.8	5.	6.4	7.30	.73	.59	.26	3.80	14.7	7.95	.39	.01
32	2	22 02 A2	30.	10.4	21.	6.3	3.16	.44	.68	.27	1.40	4.9	3.35	.28	.05
33	3	22 02 A2	41.	16.6	19.	6.6	4.90	.53	.67	.26	3.00	9.6	2.49	.22	.04
34	5	21 02 A2	20.	4.2	7.	4.7	4.95	.28	.44	.35	.03	5	3.65	.56	.03
35	7	22 02 A2	64.	27.9	131.	6.3	7.91	.97	.81	.69	5.60	20.0	3.60	1.06	.03
36	8	23 02 A2	43.	16.6	38.	6.5	4.96	.44	.75	.65	3.10	10.4	3.94	.26	.05
37	10	22 02 A2	49.	20.8	26.	6.6	4.62	1.77	.73	.38	4.20	14.5	2.55	.22	.05
38	16	22 02 A2	48.	18.7	43.	6.5	5.59	.59	1.15	.36	3.20	11.5	2.55	.57	.04
39	20	22 02 A2	29.	10.4	36.	6.3	3.41	.42	.76	.30	1.70	5.8	2.72	.24	.05
40	23	23 02 A2	56.	22.8	48.	6.3	6.44	.63	.89	.56	4.60	16.8	3.97	.37	.04
41	24	23 02 A2	32.	10.4	32.	6.0	3.16	.35	.67	.27	1.20	4.8	3.80	.15	.07
42	40	22 02 A2	50.	22.8	111.	6.1	6.01	.69	.86	.58	4.30	15.0	2.41	.15	.01
43	41	23 02 A2	34.	10.4	34.	6.2	3.28	.67	.66	.45	1.90	6.0	3.78	.26	.13
44	48	22 02 A2	31.	10.4	17.	6.3	3.00	.56	.89	.30	1.40	5.5	2.58	.15	.04
45	58	23 02 A2	26.	8.4	42.	5.8	2.04	.41	.62	.42	1.20	3.4	3.58	.28	.04
46	59	23 02 A2	32.	12.5	57.	5.9	3.34	.49	.62	.43	1.70	5.7	4.43	.39	.12
47	61	03 03 A2	95.	33.2	39.	6.5	10.42	1.41	1.96	.74	7.50	26.5	7.48	.80	.28
48	62	03 03 A2	31.	10.4	11.	6.4	2.82	.50	.82	.40	1.70	5.6	4.03	.21	.08
49	66	22 02 A2	31.	10.4	26.	5.7	2.53	.53	.96	.39	1.20	3.5	4.16	.48	.36
50	69	01 03 A2	32.	11.4	110.	5.6	3.00	.62	.84	.65	.90	2.3	6.40	1.29	.13

NU	MC	DATE	COND	DIURETE	COUL	PH	CA	HG	NA	K	ALCG	ALCT	S04	CL	MUS
51	70	01 03 82	44.	14.5	20.	6.9	5.6A	.70	.83	.31	4.60	15.4	3.29	.29	.07
52	71	01 03 82	34.	12.5	9.	6.7	3.60	.53	.74	.43	1.70	5.8	3.62	.33	.43
53	73	21 02 82	26.	9.5	44.	6.0	3.05	.35	.62	.19	1.60	4.7	2.85	.59	.04
54	78	25 02 82	25.	10.4	24.	6.2	2.19	.44	.64	.26	.70	2.9	4.01	.23	.04
55	79	23 02 82	32.	8.4	17.	6.1	2.8A	.45	.81	.3A	1.80	5.9	3.71	.08	.01
56	81	25 02 82	37.	12.5	25.	6.4	3.94	.64	.67	.52	2.30	4.5	.01	.34	.13
57	82	25 02 82	29.	10.4	38.	6.2	2.64	.55	.78	.52	1.50	4.0	4.04	.39	.19
58	86	03 03 82	34.	10.4	41.	6.4	2.97	.60	1.04	.23	1.80	6.6	3.71	.54	.16
59	89	01 03 82	18.	6.4	4.	6.0	1.45	.37	.51	.13	.40	1.4	3.62	.22	.01
60	91	01 03 82	28.	8.7	4.	6.3	2.72	.56	.71	.29	1.10	4.0	4.39	.42	.07
61	94	21 02 82	35.	12.6	11.	6.1	3.62	.59	.86	.17	2.20	9.1	2.64	.42	.04
62	97	25 02 82	40.	10.4	41.	6.0	2.81	.69	.70	.43	2.50	8.3	3.59	.34	.03
63	99	25 02 82	48.	15.5	29.	6.3	4.82	.83	1.16	.80	3.60	12.9	3.65	.47	.03
64	102	25 02 82	28.	10.4	13.	6.2	2.43	.48	.79	.40	1.20	3.9	3.99	.25	.08
65	103	02 03 82	17.	6.2	30.	5.6	1.50	.34	.50	.32	.40	3.9	4.30	.41	.01
66	104	03 03 82	32.	10.4	24.	6.0	2.42	.52	.97	.5A	1.00	3.4	4.87	.53	.3A
67	105	03 03 82	21.	4.2	17.	5.4	1.47	.26	.97	.15	.50	3.6	4.49	.34	.04
68	113	21 02 82	38.	13.7	12.	6.4	4.25	.65	.67	.25	2.70	9.6	3.16	.51	.02
69	122	25 02 82	24.	6.5	47.	5.7	1.90	.43	.63	.23	.70	1.6	4.73	.42	.11
70	125	25 02 82	26.	8.1	35.	5.6	2.03	.45	.63	.36	.50	1.9	4.54	.33	.10
71	126	02 03 82	22.	5.2	104.	5.6	2.07	.44	.86	.40	.70	1.4	5.78	.88	.09
72	127	02 03 82	21.	6.5	42.	5.7	1.94	.41	.61	.39	.40	1.4	4.72	.43	.08
73	129	03 03 82	20.	5.1	20.	5.7	1.47	.35	.62	.17	.50	2.0	3.6A	.20	.04
74	133	01 03 82	25.	8.3	10.	6.4	2.40	.54	.83	.16	1.50	4.4	3.60	.24	.02
75	141	10 02 82	17.	8.4	17.	6.1	2.32	.53	.82	.23	1.10	4.1	3.43	.61	.07
76	145	24 02 82	27.	8.3	29.	5.4	1.96	.35	.65	.20	.40	1.3	5.65	.33	.05
77	147	24 02 82	22.	6.2	16.	5.8	1.76	.28	.63	.34	.70	2.3	3.73	.30	.06
78	148	24 02 82	26.	6.2	12.	6.0	1.97	.42	.54	.33	.70	2.0	4.55	.27	.04
79	151	02 03 82	27.	9.3	78.	5.8	2.41	.44	.92	.37	1.30	5.8	3.66	.58	.07
80	153	03 03 82	21.	3.7	52.	5.0	1.14	.20	.55	.20	.20	3	4.66	.46	.05
81	154	28 02 82	20.	5.2	13.	6.0	1.49	.38	.70	.39	.70	2.2	2.93	.34	.03
82	156	01 03 82	21.	4.2	33.	5.0	1.31	.30	.55	.22	.20	3.5	4.42	.40	.03
83	164	01 03 82	15.	6.3	21.	6.1	2.07	.63	.67	.32	1.00	3.9	3.05	.38	.05
84	168	24 02 82	27.	8.3	38.	5.4	1.75	.41	.84	.19	.30	6	5.86	.33	.05
85	170	24 02 82	31.	10.4	87.	5.4	2.22	.53	.88	.25	.80	1.5	6.24	.58	.18
86	172	24 02 82	26.	6.2	26.	5.3	1.63	.27	.72	.35	.80	1.8	4.84	.37	.05
87	174	02 03 82	16.	4.4	17.	5.3	1.23	.26	.48	.23	.10	1.5	3.57	.25	.03
88	176	01 03 82	15.	4.2	11.	5.4	1.04	.22	.41	.19	.10	1.7	3.33	.16	.04
89	183	21 02 82	18.	6.3	8.	5.9	1.34	.35	.46	.18	.40	1.7	2.45	.26	.04
90	187	10 02 82	19.	8.4	100.	5.7	1.98	.66	.90	.90	.70	2.2	5.44	.26	.14
91	197	24 02 82	28.	6.2	14.	5.8	1.88	.42	.91	.47	.30	4.4	3.92	.28	.04
92	200	28 02 82	18.	4.4	6.	5.9	1.43	.26	.48	.22	.30	1.6	3.08	.17	.02
93	205	21 02 82	18.	6.3	22.	5.4	1.27	.31	.48	.10	.40	1.8	3.06	.32	.02
94	208	21 02 82	15.	5.3	4.	5.2	.88	.22	.41	.13	.10	1.9	2.54	.37	.02
95	213	10 02 82	19.	8.0	20.	5.9	1.94	.59	.50	.23	.50	1.5	4.83	.32	.04
96	215	11 02 82	19.	6.2	138.	4.7	2.17	.54	.76	.12	.40	1.5	9.06	.64	.03
97	219	11 02 82	18.	8.3	49.	5.7	2.01	.42	.62	.41	.80	2.0	4.87	.26	.09
98	221	24 02 82	28.	6.2	9.	6.2	2.01	.39	.93	.34	1.40	4.4	3.47	.20	.04
99	222	11 02 82	13.	8.2	41.	4.8	1.09	.24	.39	.15	.20	1.5	4.75	.13	.01
100	223	28 02 82	21.	6.2	6.	5.9	1.58	.33	.65	.34	.50	1.7	3.80	.17	.03

NO	NC	DATE	CUND	DURETE	COUL	PH	CA	HG	NA	K	ALCG	ALCT	SU4	CL	MD3
101	224	26 02 A2	19.	5.2	9.	5.7	1.45	.27	.50	.16	.30	.4	3.95	.23	.07
102	225	26 02 A2	18.	4.0	8.	5.7	1.40	.25	.45	.19	.30	1.5	3.40	.18	.02
103	241	10 02 A2	22.	12.6	45.	6.1	3.57	.63	.64	.13	1.50	5.4	4.56	.14	.04
104	242	11 02 A2	18.	8.3	48.	5.4	2.10	.60	.81	.16	.40	.8	7.25	.38	.01
105	248	11 02 A2	13.	4.3	42.	5.2	1.34	.24	.45	.20	.40	1.6	4.19	.22	.06
106	253	09 02 A2	12.	4.3	19.	5.1	1.21	.30	.47	.15	.20	-9.0	3.45	.29	.06
107	255	09 02 A2	15.	7.4	50.	5.1	1.90	.50	.75	.21	.80	-9.0	3.31	.36	.27
108	257	21 02 A2	39.	10.5	64.	5.6	2.71	.78	1.26	.42	1.20	3.5	6.35	.71	.31
109	263	10 02 A2	9.	5.5	2.	5.3	1.10	.33	.34	.20	.10	.5	3.62	.41	.02
110	264	10 02 A2	10.	6.3	5.	5.8	1.45	.33	.48	.25	.20	1.2	3.39	.19	.02
111	265	11 02 A2	13.	6.2	53.	5.8	1.39	.48	.40	.16	.20	.5	4.56	.35	.02
112	267	11 02 A2	15.	6.2	38.	5.3	1.58	.48	.44	.22	.10	.4	5.21	.36	.01
113	271	08 02 A2	16.	8.3	10.	6.2	2.17	.40	.64	.35	.70	2.4	4.44	.23	.04
114	277	08 02 A2	17.	6.2	11.	5.3	1.85	.30	.63	.55	.02	.6	3.23	.29	.92
115	279	03 03 A2	23.	4.7	35.	5.3	1.32	.34	.62	.28	.20	.3	4.63	.46	.23
116	287	02 02 A2	32.	16.6	64.	6.6	4.03	1.32	1.29	.06	3.80	13.7	5.09	.46	.04
117	288	14 02 A2	21.	4.2	20.	6.1	2.21	.83	1.64	.73	1.60	4.7	4.08	.38	.04
118	289	02 02 A2	30.	18.7	85.	6.4	5.28	.72	.81	.53	1.90	7.0	7.56	.71	.12
119	290	02 02 A2	12.	6.2	32.	5.4	1.50	.35	.52	.20	.60	1.6	4.47	.38	.05
120	295	11 02 A2	16.	8.3	51.	5.8	2.08	.63	.60	.18	.60	2.1	5.04	.49	.05
121	296	11 02 A2	17.	6.9	69.	5.1	1.96	.48	.51	.13	.10	.5	6.40	.43	.07
122	298	08 02 A2	25.	8.3	245.	4.7	2.75	.50	.98	.58	.10	.5	8.68	1.69	.11
123	300	08 02 A2	14.	8.3	17.	5.5	1.72	.33	.48	.34	.40	1.2	4.05	.23	.04
124	301	08 02 A2	15.	6.2	36.	5.0	1.70	.27	.59	.17	.40	.5	5.43	.34	.03
125	308	21 02 A2	28.	6.3	102.	5.3	1.71	.35	.81	.40	1.40	3.2	3.89	.80	.08
126	312	02 02 A2	13.	6.2	6.	5.6	1.45	.35	.41	.22	.10	1.0	4.55	.19	.03
127	316	31 01 A2	19.	13.9	58.	6.1	3.35	.66	.41	.25	1.00	3.5	6.20	.42	.06
128	319	10 02 A2	9.	4.2	59.	5.2	.83	.30	.41	.24	.10	.5	3.43	.57	.03
129	320	02 02 A2	21.	13.7	103.	5.4	2.52	.69	.83	.24	.60	2.4	7.68	.76	.04
130	323	11 02 A2	16.	8.3	47.	5.5	2.08	.48	.56	.16	.40	1.5	5.75	.47	.05
131	326	08 02 A2	16.	7.3	8.	5.2	1.70	.36	.53	.71	.04	.2	5.43	.45	.18
132	330	08 02 A2	17.	7.8	100.	4.4	1.06	.17	.34	.11	.40	.5	6.04	.52	.03
133	340	31 01 A2	23.	18.7	59.	6.2	3.69	.93	.87	.66	1.80	6.8	5.64	.49	.06
134	344	31 01 A2	16.	12.9	43.	6.0	2.67	.57	.66	.48	.90	3.8	4.62	.34	.03
135	349	10 02 A2	11.	6.3	5.	5.8	1.49	.43	.35	.21	.50	1.9	5.21	.26	.03
136	356	31 01 A2	9.	4.0	47.	5.0	1.19	.24	.27	.07	.03	.5	4.04	.35	.02
137	357	31 01 A2	22.	12.5	207.	5.7	3.35	.86	.93	.74	1.80	5.3	8.13	.97	.10
138	360	31 01 A2	18.	9.0	33.	5.6	2.63	.60	.52	.24	.90	2.4	6.52	.31	.03
139	362	31 01 A2	15.	12.5	19.	6.3	2.88	.37	.49	.31	1.10	3.6	4.18	.35	.01
140	375	31 01 A2	16.	10.4	38.	5.8	2.29	.50	.46	.67	.30	1.6	5.50	.49	.02
141	379	31 01 A2	15.	7.0	16.	5.9	2.10	.50	.47	.35	.50	1.3	5.35	.38	.02
142	380	02 02 A2	21.	11.4	12.	6.1	3.18	.63	.71	.22	1.60	5.6	5.24	.35	.05
143	383	10 02 A2	16.	5.7	57.	4.9	1.73	.33	.48	.08	.10	.5	5.62	.56	.01
144	388	27 01 A2	61.	35.8	21.	7.1	9.09	2.89	.61	.56	7.70	27.6	6.29	.59	.07
145	390	14 02 A2	27.	8.3	14.	6.4	3.78	.70	.76	.42	2.20	7.8	4.53	.32	.01
146	396	15 02 A2	15.	8.3	10.	5.5	1.51	.39	.44	.19	1.10	.5	5.27	.06	.02
147	399	02 02 A2	21.	11.4	80.	6.0	2.97	.63	1.22	.18	1.10	3.3	7.41	.58	.05
148	400	02 02 A2	15.	8.3	7.	6.2	2.20	.50	.52	.20	1.70	2.5	5.71	.31	.02
149	408	27 01 A2	34.	20.5	102.	6.5	5.67	1.37	.79	.41	2.70	9.8	8.64	1.08	.05
150	409	15 02 A2	24.	10.4	45.	5.8	2.40	.70	.87	.76	1.20	4.1	5.34	.53	.15

NO	NC	DATE	CUPID	INUFTE	CRUIE	PH	LA	MG	NA	K	ALCG	ALCT	SOW	CL	MUS
151	416	02 02 A2	15.	8.3	3.	6.0	2.29	.35	.41	.14	.60	2.1	4.60	.23	.17
152	426	27 01 A2	15.	7.2	15.	5.9	2.08	.39	.51	.17	.20	1.4	5.06	.49	.05
153	427	27 01 A2	32.	16.4	17.	6.9	4.48	1.11	.73	.38	2.60	1.9	5.99	.61	.03
154	428	27 01 A2	17.	7.2	15.	6.1	2.10	.46	.67	.43	.60	1.2	5.45	.31	.04
155	433	02 02 A2	23.	13.7	15.	6.3	3.39	.69	.65	.31	1.80	6.0	5.77	.46	.04
156	438	26 01 A2	31.	19.4	14.	6.8	5.40	.74	.59	.44	2.60	9.9	6.65	.46	.03
157	441	14 02 A2	37.	12.8	18.	6.4	4.57	1.17	.97	.44	3.10	10.4	6.71	.47	.06
158	444	27 01 A2	19.	5.3	35.	4.7	1.52	.33	.54	.17	.04	5	6.68	.73	.12
159	448	31 01 A2	19.	8.1	29.	5.1	2.27	.60	.45	.16	.25	5	7.98	.49	.02
160	455	26 01 A2	24.	16.4	44.	6.3	3.67	.81	.81	.44	1.80	6.5	5.79	.59	.03
161	457	26 01 A2	18.	8.3	56.	5.8	2.28	.63	.52	.53	.60	1.6	6.29	.61	.06
162	458	26 01 A2	25.	15.3	23.	6.5	4.13	.67	.39	.16	1.50	4.4	7.38	.46	.03
163	461	15 02 A2	21.	10.4	12.	4.8	1.69	.33	.46	.24	.10	4.5	6.33	.11	.03
164	464	27 01 A2	19.	11.3	31.	6.2	2.37	.59	.69	.15	.70	1.8	5.81	1.12	.21
165	475	26 01 A2	29.	19.4	23.	6.7	4.89	.81	.40	.68	2.50	8.8	6.06	.53	.04
166	477	25 01 A2	22.	10.2	37.	6.3	3.49	.60	.54	.27	1.10	3.0	6.00	.65	.02
167	482	27 01 A2	18.	8.2	32.	5.9	2.15	.36	.44	.04	.40	1.0	5.54	.62	.10
168	484	31 01 A2	18.	10.4	25.	6.2	2.78	.47	.48	.04	1.20	2.9	5.84	.42	.03
169	491	20 01 A2	25.	10.1	17.	6.3	2.87	.72	.61	.36	1.20	4.2	5.45	.77	.13
170	496	25 01 A2	31.	17.4	9.	7.1	5.58	.85	.43	.39	2.90	10.6	6.86	.54	.01
171	512	14 02 A2	28.	6.2	15.	6.5	4.33	.58	.35	.32	2.00	7.5	5.82	.30	.01
172	518	27 01 A2	19.	9.2	13.	6.5	3.05	.49	.77	.03	1.40	4.9	4.45	.76	.01
173	522	20 01 A2	27.	11.7	62.	6.2	3.30	.85	.66	.50	1.90	7.5	5.31	.66	.05
174	526	25 01 A2	38.	20.5	23.	6.6	6.71	.72	.78	.30	3.40	10.3	6.83	.52	.07
175	539	20 01 A2	69.	40.5	23.	6.9	10.67	2.33	.98	.41	5.90	25.1	11.69	.66	.06
176	543	25 01 A2	32.	14.7	36.	6.3	4.57	.85	.83	.37	2.70	6.0	9.16	.70	.01
177	549	25 01 A2	32.	14.3	35.	6.5	3.92	1.30	.47	.34	1.70	6.2	5.86	.63	.07

NO	NC	AL	MN	FE	NI	CU	ZN	PH	PT	PI	HG	UIC	DOC
1	10	.16	.030	.143	.001	.001	.009	.001	25.	27.	.010	4.8	4.6
2	17	.02	.021	.012	.001	.001	.004	.001	12.	12.	.005	7.2	1.7
3	21	.02	.026	.001	.001	.001	.017	.001	27.	10.	.005	1.0	5.4
4	23	.12	.029	.100	.001	.001	.005	.001	11.	10.	.006	.9	11.9
5	26	.01	.006	.006	.001	.034	.001	.001	8.	5.	.005	2.5	5.0
6	32	.04	.016	.008	.001	.001	.001	.001	11.	10.	.005	.8	3.3
7	35	.04	.013	.028	.001	.004	.142	.001	21.	18.	.005	1.4	5.5
8	37	.01	.002	.006	.001	.009	.029	.001	7.	8.	.005	6.0	.4
9	38	.02	.017	.028	.001	.001	.001	.001	8.	8.	.005	1.7	6.2
10	39	.04	.013	.036	.001	.001	.001	.001	15.	11.	.005	1.7	5.0
11	40	.06	.012	.022	.013	.001	.001	.001	11.	10.	.005	.9	7.1
12	42	.12	.020	.083	.001	.001	.004	.001	19.	15.	.005	.6	9.2
13	45	.01	.031	.010	.001	.001	.001	.001	40.	17.	.005	2.7	2.5
14	48	.02	.009	.025	.001	.001	.007	.001	6.	5.	.005	2.4	6.8
15	50	.26	.031	.475	.001	.001	.007	.001	16.	10.	.005	.9	9.8
16	51	.02	.018	.006	.001	.001	.003	.001	14.	10.	.005	2.5	3.2
17	57	.01	.012	.003	.001	.001	.001	.001	60.	50.	.005	5.7	1.4
18	58	.01	.005	.017	.001	.001	.001	.001	12.	1.	.005	1.7	3.9
19	59	.06	.010	.036	.001	.001	.003	.001	25.	12.	.005	2.4	7.4
20	68	.02	.010	.028	.001	.001	.004	.001	49.	24.	.005	2.0	8.5
21	75	.02	.001	.007	.001	.001	.006	.001	19.	12.	.005	9.0	9.0
22	82	.01	.024	.054	.001	.001	.001	.003	31.	14.	.005	2.3	6.5
23	91	.14	.040	.292	.001	.001	.006	.001	31.	31.	.005	2.0	4.1
24	92	.04	.023	.102	.001	.001	.002	.001	18.	13.	.005	1.4	14.8
25	93	.08	.022	.208	.001	.001	.002	.001	40.	38.	.005	.5	7.1
26	95	.01	.069	.104	.001	.001	.066	.001	34.	30.	.005	6.0	2.2
27	96	.01	.081	.014	.001	.001	.001	.001	75.	60.	.005	8.7	2.7
28	101	.01	.007	.006	.001	.001	.001	.001	11.	7.	.005	3.9	2.8
29	102	.02	.027	.072	.001	.001	.001	.001	27.	23.	.005	8.5	12.0
30	108	.02	.010	.014	.001	.001	.001	.001	16.	12.	.005	2.0	1.8
31	124	.01	.009	.010	.001	.001	.002	.001	9.	9.	.005	2.0	2.9
32	2	.05	.009	.001	.001	.001	.004	.001	8.	2.	.005	0.0	0.0
33	3	.17	.001	.001	.010	.011	.079	.001	6.	6.	.005	0.0	0.0
34	5	.34	.001	.054	.004	.011	.018	.001	5.	5.	.005	0.0	0.0
35	7	.14	.003	.998	.001	.001	.006	.001	31.	24.	.005	0.0	0.0
36	8	.02	.012	.001	.001	.001	.002	.001	14.	14.	.005	0.0	0.0
37	10	.02	.009	.001	.001	.001	.001	.001	24.	18.	.005	0.0	0.0
38	16	.08	.005	.046	.001	.001	.002	.001	32.	29.	.005	0.0	0.0
39	20	.05	.004	.001	.001	.001	.001	.001	19.	19.	.005	0.0	0.0
40	23	.05	.034	.030	.001	.001	.006	.001	17.	14.	.005	0.0	0.0
41	24	.08	.018	.006	.001	.001	.002	.001	10.	10.	.005	0.0	0.0
42	40	.37	.061	.013	.002	.029	.079	.001	37.	29.	.005	0.0	0.0
43	41	.05	.001	.040	.001	.001	.001	.001	18.	16.	.005	0.0	0.0
44	48	.05	.015	.014	.001	.001	.003	.001	31.	24.	.005	0.0	0.0
45	58	.08	.019	.170	.001	.001	.007	.001	15.	10.	.005	0.0	0.0
46	59	.11	.015	.220	.001	.001	.001	.001	26.	26.	.005	0.0	0.0
47	61	.07	.042	.241	.001	.001	.008	.001	30.	27.	.005	0.0	0.0
48	62	.07	.012	.054	.001	.001	.001	.001	22.	17.	.005	0.0	0.0
49	66	.20	.015	.030	.001	.001	.004	.001	45.	39.	.005	0.0	0.0
50	69	.50	.025	.345	.001	.001	.014	.001	39.	35.	.005	0.0	0.0

NO	NC	AL	MN	FE	NI	CU	ZN	PB	PT	PI	HG	UIC	UNC
51	70	.07	.017	.093 <	.001 <	.001 <	.001 <	.001	26.	21. <	.005	-9.0	-9.0
52	71	.07	.005 <	.001 <	.001 <	.001 <	.010 <	.001	20.	14. <	.005	-9.0	-9.0
53	73	.14	.006	.014 <	.001 <	.001 <	.001 <	.001	18.	17. <	.005	-9.0	-9.0
54	78	.08	.020	.110 <	.001 <	.001 <	.007 <	.001	-9.	-9. <	.000	-9.0	-9.0
55	79	.02 <	.001	.010 <	.001 <	.001	.001 <	.001	19.	19. <	.005	-9.0	-9.0
56	A1	.10	.017	.170 <	.001 <	.001	.009 <	.001	20.	20. <	.005	-9.0	-9.0
57	A2	.07	.006	.050 <	.001 <	.001	.003 <	.001	14.	12. <	.005	-9.0	-9.0
58	86	.04	.015	.214 <	.001 <	.001	.005 <	.001	41.	38. <	.047	-9.0	-9.0
59	89	.07	.006	.010 <	.001 <	.001	.002 <	.001	-9.	-9. <	.005	-9.0	-9.0
60	91	.10	.002	.027 <	.001 <	.001	.002 <	.001	22.	14. <	.005	-9.0	-9.0
61	94	.05	.005	.046 <	.001 <	.001	.004 <	.001	27.	23. <	.005	-9.0	-9.0
62	97	.05	.031	.540 <	.001 <	.001	.031 <	.001	-9.	-9. <	.000	-9.0	-9.0
63	99	.05	.010	.110 <	.001 <	.001	.001 <	.001	-9.	-9. <	.000	-9.0	-9.0
64	102	.04	.013	.050 <	.001 <	.001	.003 <	.001	16.	15. <	.005	-9.0	-9.0
65	103	.10	.020	.109 <	.001 <	.001	.005 <	.001	13.	8. <	.005	-9.0	-9.0
66	104	.13	.017	.142 <	.001 <	.001	.007 <	.001	25.	21. <	.005	-9.0	-9.0
67	105	.16	.020	.126 <	.001 <	.001	.008 <	.001	13.	12. <	.005	-9.0	-9.0
68	113	.05	.007	.038 <	.001 <	.001	.003 <	.001	13.	6. <	.005	-9.0	-9.0
69	122	.08	.017	.250 <	.001 <	.001	.006 <	.001	13.	14. <	.005	-9.0	-9.0
70	125	.17	.016	.240 <	.001 <	.001	.009 <	.001	17.	14. <	.005	-9.0	-9.0
71	126	.19	.028	.460 <	.001 <	.001	.003 <	.001	28.	24. <	.027	-9.0	-9.0
72	127	.13	.027	.279 <	.001 <	.001	.017 <	.001	22.	18. <	.005	-9.0	-9.0
73	129	-9.00	-9.000	-9.000	-9.000	-9.000	-9.000	-9.000	23.	17. <	.060	-9.0	-9.0
74	133	.07	.005	.032 <	.001 <	.001	.013 <	.001	30.	16. <	.079	-9.0	-9.0
75	141	.03	.014	.072 <	.001 <	.001 <	.001 <	.001	16.	16. <	.005	-9.0	-9.0
76	145	.14	.021	.390 <	.001 <	.001	.009 <	.001	15.	8. <	.005	-9.0	-9.0
77	147	.05	.005	.160 <	.001 <	.001	.003 <	.001	14.	8. <	.005	-9.0	-9.0
78	148	.05	.009	.120 <	.001 <	.001	.007 <	.001	15.	8. <	.005	-9.0	-9.0
79	151	.26	.032	1.158 <	.001 <	.001	.010 <	.001	39.	31. <	.005	-9.0	-9.0
80	153	.26	.022	.356 <	.001 <	.001	.012 <	.001	32.	22. <	.086	-9.0	-9.0
81	154	.10	.017	.071 <	.001 <	.002	.282 <	.001	24.	18. <	.005	-9.0	-9.0
82	156	.29	.015	.241 <	.001 <	.001	.007 <	.001	20.	12. <	.005	-9.0	-9.0
83	164	.05	.008	.100 <	.001 <	.001	.001 <	.001	17.	17. <	.005	-9.0	-9.0
84	166	.14	.021	.130 <	.001 <	.001	.008 <	.001	20.	14. <	.005	-9.0	-9.0
85	170	.17	.020	.510 <	.001 <	.001	.007 <	.001	38.	27. <	.005	-9.0	-9.0
86	172	.14	.016	.130 <	.001 <	.001	.014 <	.001	22.	12. <	.005	-9.0	-9.0
87	174	.13	.023	.170 <	.001 <	.001	.010 <	.001	18.	10. <	.005	-9.0	-9.0
88	176	.10	.014	.170 <	.001 <	.001	.005 <	.001	17.	9. <	.005	-9.0	-9.0
89	183	.02	.001	.014 <	.001 <	.001	.004 <	.001	8.	2. <	.005	-9.0	-9.0
90	187	.10	.039	.959 <	.001 <	.001	.001 <	.001	29.	28. <	.005	-9.0	-9.0
91	197	.05	.019	.100 <	.001 <	.001	.003 <	.001	34.	25. <	.005	-9.0	-9.0
92	200	.07	.012	.093 <	.001 <	.001	.006 <	.001	14.	7. <	.005	-9.0	-9.0
93	205	.14	.008	.224 <	.001	.001	.012 <	.001	14.	11. <	.005	-9.0	-9.0
94	206	.14	.012	.158 <	.001	.001	.007 <	.001	11.	9. <	.005	-9.0	-9.0
95	213	.05	.024	.089 <	.001 <	.001	.004 <	.001	32.	14. <	.005	-9.0	-9.0
96	215	.19	.034	.418 <	.001 <	.001	.006 <	.001	31.	31. <	.005	-9.0	-9.0
97	219	.05	.020	.156 <	.001 <	.001	.004 <	.001	17.	15. <	.005	-9.0	-9.0
98	221	.02	-9.000 <	.001 <	.001 <	.001	.002 <	.001	13.	9. <	.005	-9.0	-9.0
99	222	.23	-9.000	.158 <	.001	.001	.014 <	.001	18.	16. <	.005	-9.0	-9.0
100	223	.04	.005	.054 <	.001	.005	.005	.018	15.	8. <	.005	-9.0	-9.0

NO	NC	AL	MN	FE	NI	CU	ZN	Pb	PT	PI	HG	UIC	DOC
101	224	.13	.013	.027 <	.001 <	.001	.011 <	.001	37.	28. <	.005	-9.0	-9.0
102	225	.10	.012	.027 <	.001 <	.001	.079 <	.001	12.	7. <	.005	-9.0	-9.0
103	241	.07	.022	.273 <	.001 <	.001 <	.001 <	.001	19.	19. <	.005	-9.0	-9.0
104	242	.12	.020	.139 <	.001 <	.001	.002 <	.001	16.	16. <	.005	-9.0	-9.0
105	248	.17	.000	.357 <	.001	.002	.023 <	.001	15.	14. <	.005	-9.0	-9.0
106	253	.17	.019	.257 <	.001 <	.001	.009 <	.001	21.	18. <	.005	-9.0	-9.0
107	255	.10	.012	.208 <	.001 <	.001	.006 <	.001	34.	31. <	.005	-9.0	-9.0
108	257	.49	.090	1.736 <	.001	.002	.019 <	.001	71.	56. <	.010	-9.0	-9.0
109	263	.03	.008	.039 <	.001 <	.001	.001 <	.001	8.	8. <	.005	-9.0	-9.0
110	264	.31	.018	.491 <	.001 <	.001	.006 <	.001	12.	12. <	.005	-9.0	-9.0
111	265	.10	.024	.156 <	.001 <	.001	.005 <	.001	23.	11. <	.005	-9.0	-9.0
112	267	.07	.031	.161 <	.001 <	.001	.003 <	.001	23.	11. <	.005	-9.0	-9.0
113	271	.02	.010	.175 <	.011	.001	.011 <	.001	12.	7. <	.005	-9.0	-9.0
114	277	.20	.016	.026 <	.003 <	.001	.036 <	.001	20.	15. <	.005	-9.0	-9.0
115	279	.26	.017	.290 <	.001 <	.001	.008 <	.001	32.	26. <	.005	-9.0	-9.0
116	287 <	.01	.018	.942 <	.001	.001 <	.001 <	.001	44.	46. <	.005	-9.0	-9.0
117	288	.05	.009	.128 <	.001 <	.001	.010 <	.001	15.	12. <	.005	-9.0	-9.0
118	289	.14	.020	.149 <	.001	.002	.006 <	.001	40.	34. <	.006	-9.0	-9.0
119	290	.02	.014	.233 <	.001	.002	.016 <	.001	19.	12. <	.005	-9.0	-9.0
120	295	.05	.016	.128 <	.001 <	.001 <	.001 <	.001	22.	21. <	.005	-9.0	-9.0
121	296	.14	.035	.251 <	.001 <	.001	.002 <	.001	19.	19. <	.005	-9.0	-9.0
122	298	.30	.034	1.038 <	.001 <	.001	.025 <	.001	57.	47. <	.006	-9.0	-9.0
123	300	.06	.009	.052 <	.001	.002	.022 <	.001	12.	11. <	.005	-9.0	-9.0
124	301	.22	.028	.149 <	.003	.001	.021 <	.001	23.	18. <	.005	-9.0	-9.0
125	308	.37	.005	1.483 <	.001	.001	.019 <	.001	57.	47. <	.016	-9.0	-9.0
126	312 <	.01	.012	.001 <	.001	.002	.011 <	.001	15.	31. <	.005	-9.0	-9.0
127	316	.06	.009	.130 <	.001	.001	.002 <	.001	24.	14. <	.005	2.0	8.0
128	319	.10	.027	.345 <	.001 <	.001	.004 <	.001	21.	21. <	.005	-9.0	-9.0
129	320	.16	.019	.510 <	.001	.001	.022 <	.001	42.	37. <	.005	-9.0	-9.0
130	323	.07	.024	.184 <	.001 <	.001	.010 <	.001	17.	15. <	.005	-9.0	-9.0
131	326	.08	.017	.039 <	.001 <	.001	.017 <	.001	10.	9. <	.005	-9.0	-9.0
132	330	.30	.025	.355 <	.001 <	.001	.026 <	.001	29.	22. <	.006	-9.0	-9.0
133	340	.02	.016	.117 <	.001	.001	.005 <	.001	29.	29. <	.005	3.5	6.2
134	344	.02	.008	.072 <	.001	.001	.002 <	.001	24.	24. <	.005	2.4	5.1
135	349	.02	.009	.014 <	.001 <	.001	.006 <	.001	8.	7. <	.005	-9.0	-9.0
136	356	.06	.024	.207 <	.001	.001	.014 <	.001	18.	15. <	.005	1.9	5.9
137	357	.10	.033	.961 <	.001	.001	.005 <	.001	65.	70. <	.009	4.1	14.5
138	360	.06	.012	.059 <	.001	.001	.009 <	.001	23.	56. <	.005	2.7	4.9
139	362 <	.01	.005 <	.001 <	.001 <	.001	.003 <	.001	25.	17. <	.005	2.2	3.9
140	375	.12	.010	.020 <	.013	.000	.000	.377	18.	14. <	.005	2.2	5.1
141	379 <	.01	.011	.001 <	.001 <	.001	.006 <	.001	18.	14. <	.005	1.7	3.0
142	380	.02	.010	.065 <	.001	.001	.047 <	.001	20.	14. <	.005	-9.0	-9.0
143	383	.14	.032	.207 <	.003 <	.001	.007 <	.001	22.	22. <	.005	-9.0	-9.0
144	388	.02	.009	.061 <	.001 <	.001	.002 <	.001	42.	28. <	.005	1.9	7.7
145	390	.02	.004	.019 <	.001 <	.001	.003 <	.001	43.	7. <	.005	-9.0	-9.0
146	396	.11	.012	.025 <	.001 <	.001	.011 <	.001	6.	6. <	.005	-9.0	-9.0
147	399	.10	.011	.175 <	.001 <	.001	.013 <	.001	47.	44. <	.005	-9.0	-9.0
148	400	.02	.007 <	.001 <	.001	.001	.011 <	.001	10.	4. <	.005	-9.0	-9.0
149	408	.08	.013	.196 <	.001 <	.001	.012 <	.001	36.	36. <	.005	6.4	8.3
150	409	.08	.015	.459 <	.001 <	.001	.021 <	.001	22.	22. <	.005	-9.0	-9.0

NO	NC	AL	MN	FE	NI	CU	ZN	PH	PT	PI	HG	UIC	DOC
151	416	.02	.015	.001	.001	.001	.007	.001	A.	2.	.005	-9.0	-9.0
152	426	.08	.020	.058	.001	.001	.011	.001	24.	16.	.005	3.1	.6
153	427	.02	.008	.019	.001	.001	.002	.001	23.	21.	.006	2.2	3.2
154	428	.16	.025	.119	.001	.001	.012	.001	23.	17.	.005	2.1	2.9
155	433	.02	.010	.014	.001	.001	.006	.001	20.	16.	.005	-9.0	-9.0
156	438	.02	.017	.008	.001	.001	.001	.001	16.	15.	.005	.8	3.3
157	441	.02	.003	.013	.001	.001	.006	.001	19.	11.	.005	-9.0	-9.0
158	444	.34	.036	.189	.001	.001	.018	.001	37.	35.	.005	2.4	2.6
159	448	.22	.041	.079	.001	.001	.018	.001	21.	21.	.005	1.6	4.4
160	455	.06	.011	.051	.001	.001	.005	.001	12.	11.	.005	.8	5.7
161	457	.10	.032	.217	.001	.002	.015	.001	17.	15.	.005	.8	9.6
162	458	.06	.023	.061	.001	.001	.005	.001	10.	8.	.005	.7	5.8
163	461	.34	.029	.073	.001	.001	.023	.001	15.	15.	.005	-9.0	-9.0
164	464	.10	.026	.044	.001	.001	.010	.001	24.	17.	.030	2.8	3.7
165	475	.02	.009	.012	.001	.001	.006	.001	8.	7.	.005	.9	5.9
166	477	.12	.032	.107	.001	.001	.022	.001	21.	19.	.005	.4	8.4
167	482	.06	.020	.235	.001	.001	.011	.001	23.	20.	.005	2.4	1.7
168	484	.06	.010	.032	.001	.002	.010	.001	20.	19.	.005	2.1	2.7
169	491	.02	.006	.080	.001	.001	.004	.001	12.	9.	.005	1.4	6.3
170	496	.02	.027	.012	.001	.001	.004	.001	14.	8.	.005	.9	2.3
171	512	.02	.002	.007	.001	.001	.012	.001	8.	6.	.005	-9.0	-9.0
172	518	.02	.008	.022	.001	.001	.006	.001	24.	17.	.005	4.0	1.5
173	522	.06	.026	.384	.001	.001	.001	.001	25.	18.	.005	1.5	11.1
174	526	.02	.011	.028	.001	.001	.001	.001	19.	16.	.005	1.4	4.8
175	539	.01	.010	.028	.001	.001	.001	.001	23.	20.	.005	2.4	4.3
176	543	.04	.018	.041	.001	.001	.006	.001	16.	11.	.005	1.0	6.1
177	549	.06	.034	.135	.001	.001	.007	.001	19.	16.	.005	2.0	5.7

## ANNEXE B

Commentaires sur la technique de Gran



Sous-estimation possible de l'alcalinité en utilisant la technique de Gran.

En tout point de la courbe de titrage, on a la condition suivante :

$$(V_{E1} - V_A) C_A = (V_0 + V_A) [Alc] \quad (B.1)$$

où :

$V_{E1}$  = volume d'acide fort nécessaire pour titrer au point d'équivalence de l'alcalinité totale;

$V_A$  = volume d'acide fort ajouté;

$C_A$  = concentration de l'acide fort;

$V_0$  = volume initial de l'échantillon.

L'hypothèse fondamentale, dans la méthode de Gran utilisée pour déterminer  $[Alc]$ , est que l'on considère les données en milieu plus acide que le pH du point d'équivalence, de sorte que :

$$[H^+] \gg [HCO_3^-] + 2 [CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (B.2)$$

et donc que :

$$[Alc] \approx -[H^+] \quad (B.3)$$

En substituant (B.3) dans (B.1), on obtient :

$$(V_0 + V_A) [H^+] = (V_A - V_{E1}) C_A \quad (B.4)$$

Si on pose :

$$F_1 = (V_0 + V_A) [H^+] \quad (B.5)$$

la substitution de (B.5) dans (B.4) conduit à :

$$F_1 = C_A V_A - C_A V_{E1} \quad (B.6)$$

ou

$$F_1 = \beta V_A + \alpha \quad (B.7)$$

Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent être obtenus par régression. Par ailleurs, lorsque  $F_1 = 0$ , l'équation (B.6) nous indique que le volume d'acide fort ajouté correspond au volume nécessaire pour titrer au point d'équivalence, c'est-à-dire :

$$V_A = V_{E1} \quad (B.8)$$

En combinant (B.8) et (B.7) avec la condition  $F = 0$ , on obtient donc :

$$V_{E1} = -\alpha/\beta \quad (B.9)$$

et l'alcalinité s'obtient par l'équation :

$$[\text{Alc}] = \frac{V_{E1} C_A}{V_0} \quad (\text{B.10})$$

Il est intéressant d'estimer quelles valeurs sur la courbe de titrage peuvent être utilisées. Prenons une eau pour laquelle  $C_T = 2 \times 10^{-4}$  M. On calcule que pour une telle eau,  $[\text{H}^+]$  au point d'équivalence est de  $10^{-5,03}$  M. Le rapport  $[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+]$  en fonction du pH est :

$[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}^+]$	1,00	0,35	0,14	0,057	0,023	0,009
pH	5,03	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0

Ainsi, à pH 4,0, soit une unité sous  $\text{pH}_E$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  est encore 1 % de  $[\text{H}^+]$ . Il y a donc danger d'utiliser des points trop près du point d'équivalence, où la condition (B.2) n'est pas respectée. Pour minimiser ce problème Kramer (1982) suggère d'utiliser, au lieu de (B.3), l'expression suivante :

$$[\text{Alc}] = [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{B.11})$$

La substitution de (B.11) dans (B.1) conduit à :

$$(V_{E1} - V_A) C_A = (V_0 + V_A) ([\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+]) \quad (\text{B.12})$$

Par ailleurs, on peut écrire (Stumm et Morgan, 1981) :

$$[\text{HCO}_3^-] = C_T \alpha_1 \quad (\text{B.13})$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \approx \frac{K_1}{[\text{H}^+] + K_1} \quad (\text{B.14})$$

$$C_T = \frac{(V_{E1} - V_{E2}) C_A}{V_0 + V_A} \quad (\text{B.15})$$

où  $V_{E2}$  est le volume d'acide fort nécessaire pour titrer au point d'équivalence de l'alcalinité des carbonates. En substituant (B.13), (B.14) et (B.15) dans (B.12), on obtient :

$$\frac{(V_{E1} - V_{E2}) C_A K_1}{[\text{H}^+] + K_1} - (V_0 + V_A) [\text{H}^+] = (V_{E1} - V_A) C_A \quad (\text{B.16})$$

qui est de la forme

$$F_2 = \alpha_2 + \beta_2 V_A \quad (\text{B.17})$$

Pour la condition  $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-] \gg [\text{H}^+]$ , on écrit :

$$[\text{Alc}] \approx [\text{HCO}_3^-] = (V_{E1} - V_A) C_A \quad (\text{B.18})$$

$$[\text{Alc} - \text{CO}_3^{2-}] \approx -[\text{H}_2\text{CO}_3] = (V_{E2} - V_A) C_A \quad (\text{B.19})$$

En combinant ces deux dernières équations à la constante d'ionisation de l'acide carbonique,  $K_1$ , on obtient :

$$(V_{E1} - V_A) [H^+] = K_1 (V_A - V_{E2}) \quad (B.20)$$

qui est de la forme :

$$F_3 = \alpha_3 + \beta_3 V_A \quad (B.21)$$

La procédure suggérée est la suivante :

- i) obtenir d'abord une première valeur de  $V_{E1}$  avec l'équation (B.6) en utilisant les valeurs de pH les plus faibles;
- ii) calculer ensuite  $V_{E2}$  avec l'équation (B.20) en utilisant les valeurs de pH les plus élevées;
- iii) calculer finalement  $V_{E1}$  avec l'équation (B.16).

### Références

KRAMER, J. (1982).  
Alkalinity and acidity. Dans : "Treatise of water analysis", Minear, R. (ed.), Academic Press, New York.

STUMM, W. et J.J. MORGAN (1981).  
Aquatic chemistry, 2<sup>e</sup> édition, John Wiley and Sons Inc., New York , 780 p.



## ANNEXE C

### Statistiques descriptives des variables physico-chimiques



Tableau C.1 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 1

Variabes	Moyenne (M)	Intervalle de confiance à 95 % (IC)*	Écart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Conductivité (µS/cm)	17	8,1	3,0	17	18	12	23	20
H <sup>+</sup> (µeq/L)	5,3	34	3,9	73	4,1	1,0	16	20
Calcium (µeq/L)	67	7,7	11	16	67	44	92	20
Magnésium (µeq/L)	23	8,6	4,3	18	22	16	31	20
Sodium (µeq/L)	22	7,7	3,7	16	21	17	30	20
Potassium (µeq/L)	5,3	23	2,6	49	4,7	2,6	14	20
Sulfates (µeq/L)	78	10	17	21	74	51	113	20
Chlorures (µeq/L)	7,9	16	2,7	34	7,5	3,7	13	20
Bicarbonates (µeq/L)	28	22	13	46	27	8,0	59	20
Nitrates (µeq/L)	6,4	106	14,4	226	2,5	0,7	66	20
Phosphore inorg. (µg/L)	14	22	6,6	46	14	2	28	19
Aluminium (µg/L)	156	22	73	47	143	20	290	19
Manganèse (µg/L)	15	20	7	44	15	1	28	17
Fer (µg/L)	154	35	112	73	158	10	36	19
Zinc (µg/L)	29	103	64	217	10	2	282	19
Couleur (Pt)	20	33	14	71	17	4	52	20

$$* IC = \frac{100 t_1 S}{M/N};$$

$t_1$  = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2,5 %

Tableau C.2 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 2

Variables	Moyenne (M)	Intervalle de confiance à 95% (IC)*	Écart- type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Conductivité (µS/cm)	18	8,8	5,1	29	16	9	28	44
H <sup>+</sup> (µeq/L)	3,9	32	4,1	106	2,5	0,6	20	44
Calcium (µeq/L)	93	6,2	19	20	97	41	133	44
Magnésium (µeq/L)	35	7,2	8,2	24	34	20	52	44
Sodium (µeq/L)	24	8,3	6,6	27	23	12	40	44
Potassium (µeq/L)	6,8	16	3,6	53	5,8	1,0	18	44
Sulfates (µeq/L)	105	5,9	21	20	101	71	166	44
Chlorures (µeq/L)	11	14	5,0	46	10	1,7	32	44
Bicarbonates (µeq/L)	41	16	22	54	37	10	117	44
Nitrates (µg/L)	3,9	27	3,4	88	2,9	0,4	15	44
Phosphore inorg. (µg/L)	15	18	9,2	60	14	2	56	44
Aluminium (µg/L)	91	25	75	82	75	5	340	44
Manganèse (µg/L)	19	16	9	47	19	5	41	43
Fer (µg/L)	126	24	96	77	120	1	390	44
Zinc (µg/L)	9	22	6	66	8	1	23	43
Couleur (Pt)	28	19	18	63	29	2	69	44

$$* IC = \frac{100 t_1 S}{M\sqrt{N}};$$

$t_1$  = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2,5 %

Tableau C.3 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 3

Variabes	Moyenne (M)	Intervalle de confiance à 95 % (IC)*	Écart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Conductivité (µS/cm)	33	13	13	41	32	15	95	43
H <sup>+</sup> (µeq/L)	1,2	77	3,0	251	0,6	0,13	20	43
Calcium (µeq/L)	175	14	78	45	158	47	520	43
Magnésium (µeq/L)	53	14	24	45	46	23	146	43
Sodium (µeq/L)	36	9,6	11	31	33	18	85	43
Potassium (µeq/L)	10	14	0,7	44	9,7	1,5	19	43
Sulfates (µeq/L)	85	9,2	25	30	79	52	174	43
Chlorures (µeq/L)	11	13	4,7	43	11	2,3	23	43
Bicarbonates (µeq/L)	174	19	110	63	142	22	608	43
Nitrates (µg/L)	7,2	33	7,6	107	3,9	0,4	31	43
Phosphore inorg. (µg/L)	19	18	11	57	17	2	56	40
Aluminium (µg/L)	83	31	86	104	66	5	490	43
Manganèse (µg/L)	14	36	15	107	12	1	90	43
Fer (µg/L)	157	59	301	192	54	1	1736	43
Zinc (µg/L)	7	57	13	182	3	1	79	43
Couleur (Pt)	31	16	16	53	26	7	64	43

$$* IC = \frac{100 t_1 S}{M/N};$$

$t_1$  = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2,5 %

Tableau C.4 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 4

Variabes	Moyenne (M)	Intervalle de confiance à 95% (IC)*	Écart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Conductivité (µS/cm)	29	14	11	36	27	15	62	30
H <sup>+</sup> (µeq/L)	0,4	26	0,3	68	0,4	0,08	1,6	30
Calcium (µeq/L)	224	17	102	46	194	114	626	30
Magnésium (µeq/L)	73	20	38	53	64	30	238	30
Sodium (µeq/L)	25	8,5	5,7	23	24	15	42	30
Potassium (µeq/L)	10	18	4,9	48	9,3	0,8	4,9	30
Sulfates (µeq/L)	134	6,7	24	18	131	87	178	30
Chlorures (µeq/L)	15	9,5	3,8	25	15	8,5	21,7	30
Bicarbonates (µeq/L)	187	27	133	71	150	52	641	30
Nitrates (µg/L)	2,8	26	1,9	70	2,4	0,7	9,3	30
Phosphore inorg. (µg/L)	14	18	6,9	49	12	6	38	30
Aluminium (µg/L)	56	38	55	100	28	5	260	30
Manganèse (µg/L)	17	18	10	56	16	2	34	30
Fer (µg/L)	71	51	96	136	32	1	475	30
Zinc (µg/L)	7	43	9	127	5	1	47	30
Couleur (Pt)	27	19	13	51	22	9	58	30

$$* IC = \frac{100 t_1 S}{M/N};$$

$t_1$  = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2,5 %

Tableau C.5 : Statistiques descriptives pour les lacs de la zone 5

Variabes	Moyenne (M)	Intervalle de confiance à 95% (IC)*	Écart-type (S)	Coefficient de variation (%)	Médiane	Minimum	Maximum	Nombre (N)
Conductivité (µS/cm)	74	25	41	55	69	25	160	21
H <sup>+</sup> (µeq/L)	0,19	42	0,17	91	0,13	0,01	0,63	21
Calcium (µeq/L)	720	31	499	69	606	165	1814	21
Magnésium (µeq/L)	137	32	95	70	112	53	404	21
Sodium (µeq/L)	32	13	9,3	29	30	15	45	21
Potassium (µeq/L)	14	23	7,2	51	12	4,9	31	21
Sulfates (µeq/L)	193	16	66	34	171	110	329	21
Chlorures (µeq/L)	14	14	4,5	32	13	6,8	22	21
Bicarbonates (µeq/L)	733	35	568	78	575	134	2057	21
Nitrates (µg/L)	2,1	26	1,2	57	1,6	0,4	5,0	21
Phosphore inorg. (µg/L)	18	39	15	83	14	1	60	20
Aluminium (µg/L)	18	44	18	100	12	5	60	21
Manganèse (µg/L)	19	47	20	108	11	1	81	21
Fer (µg/L)	44	84	82	185	25	3	384	21
Zinc (µg/L)	13	115	33	253	1	1	142	21
Couleur (Pt)	23	34	17	75	23	3	62	21

\* IC =  $\frac{100 t_1 S}{M/N}$ ;

t<sub>1</sub> = variable de Student pour une probabilité au dépassement de 2,5 %



## ANNEXE D

Scénarios et contraintes : réseau TADPA

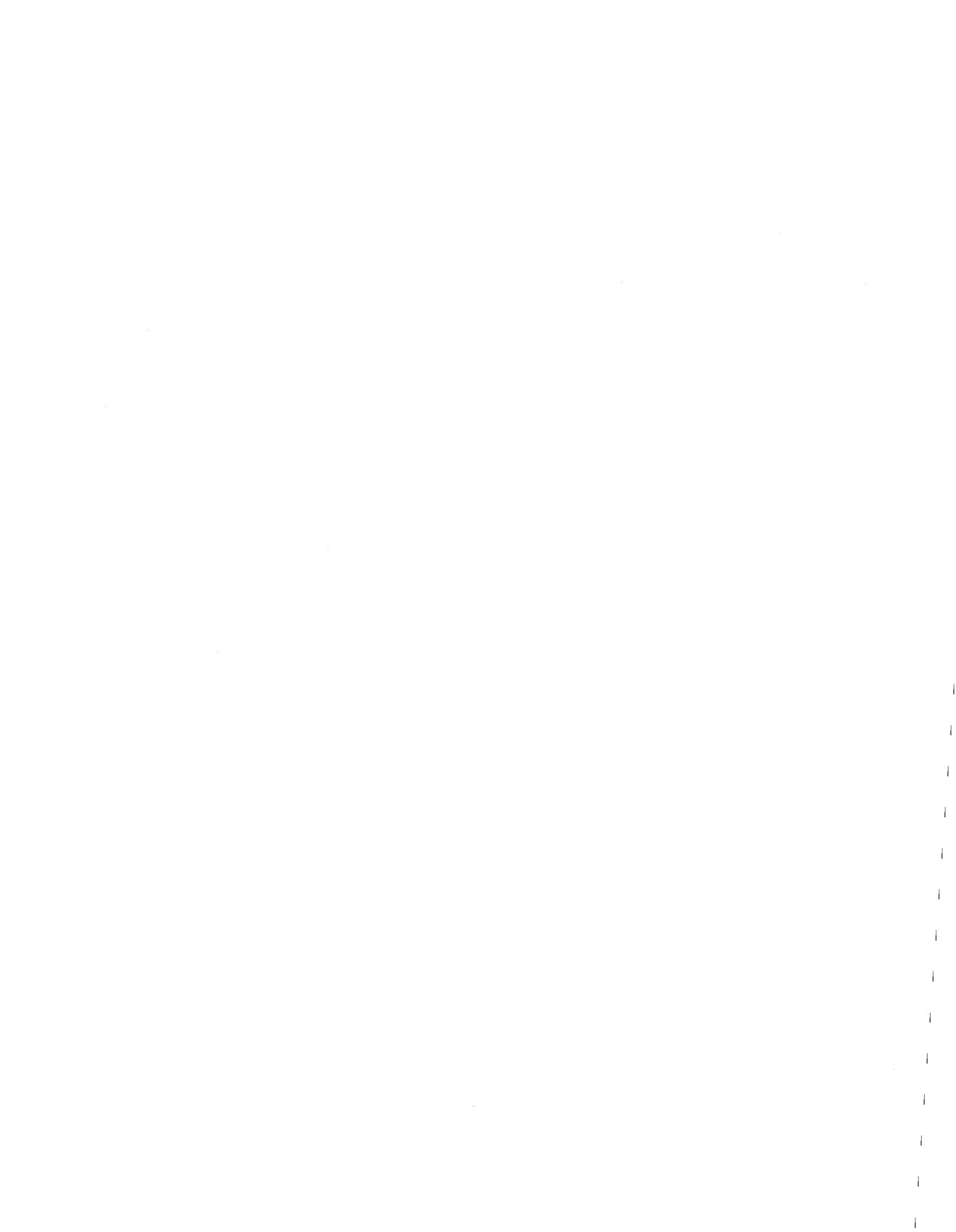


Tableau D.1 : Ensemble des scénarios pour un prélèvement par année par station spatiale (s = 1)

$\pi$	$\tau$	1	2	3	4	6	8
0,5	y	0,5	0,2	0,13			
	z	0,5	0,6	0,63			
	K	50,0	20,0	13,0			
	L	50,0	60,0	63,0			
1	y	-	0,33	0,20	0,14		
	z	-	0,33	0,40	0,43		
	K	-	0,33	20,0	14,0		
	L	-	0,33	40,0	43,0		
2	y	-	-	-	0,20	0,13	
	z	-	-	-	0,20	0,25	
	K	-	-	-	20,0	13,0	
	L	-	-	-	10,0	25,0	
3	y	-	-	-	-	-	-
	z	-	-	-	-	-	-
	K	-	-	-	-	-	-
	L	-	-	-	-	-	-
4	y	-	-	-	-	-	-
	z	-	-	-	-	-	-
	K	-	-	-	-	-	-
	L	-	-	-	-	-	-
6	y	-	-	-	-	-	-
	z	-	-	-	-	-	-
	K	-	-	-	-	-	-
	L	-	-	-	-	-	-

- : scénarios qui ne respectent pas toutes les contraintes  
 $\pi$  : rapport des poids respectivement alloués à l'échantillonnage temporel et spatial  
 $\tau$  : rapport des fréquences respectivement allouées à l'échantillonnage temporel et spatial

$$y = \frac{\pi}{\tau + \pi (\tau - 1)}$$

$$z = \frac{\tau - \pi}{\tau + \pi (\tau - 1)}$$

- K : nombre total de stations temporelles considérées  
L : nombre total de stations spatiales considérées

Tableau D.2 : Ensemble des scénarios pour deux prélèvements par année par station spatiale (s = 2).

$\pi$	* $\tau$	1	2	3	4	6	8
0,5	K	25,0	10,0				
	L	25,0	30,0				
1	K	-	17,0	10,0			
	L	-	17,0	20,0			
2	K	-	-	-	-		
	L	-	-	-	-		
3	K	-	-	-	-	-	
	L	-	-	-	-	-	
4	K	-	-	-	-	-	-
	L	-	-	-	-	-	-
6	K	-	-	-	-	-	-
	L	-	-	-	-	-	-

- \* : les valeurs de y et z sont les mêmes que pour s = 1  
 □ : scénarios qui ne respectent pas toutes les contraintes  
 $\pi$  : rapport des poids respectivement alloués à l'échantillonnage temporel et spatial  
 $\tau$  : rapport des fréquences respectivement allouées à l'échantillonnage temporel et spatial
- $$y = \frac{\pi}{\tau + \pi (\tau - 1)}$$
- $$z = \frac{\tau - \pi}{\tau + \pi (\tau - 1)}$$
- K : nombre total de stations temporelles considérées  
 L : nombre total de stations spatiales considérées

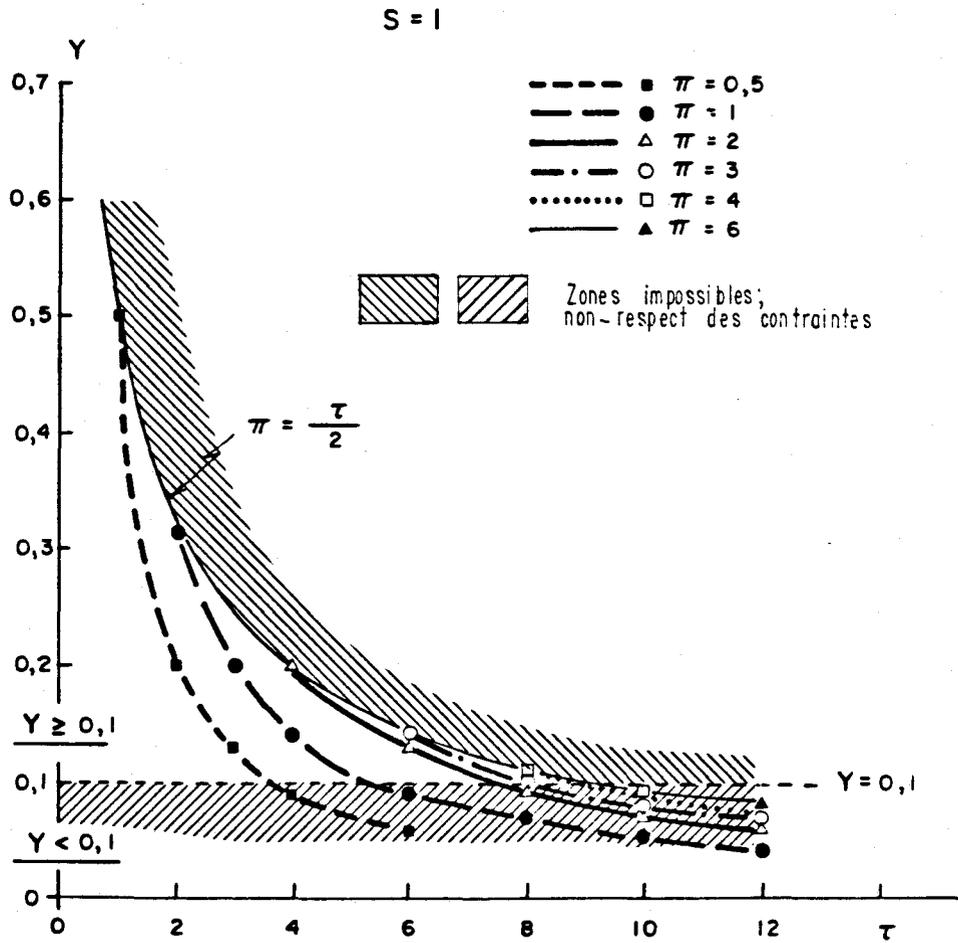


Figure D.1 : Contraintes sur y pour  $s = 1$

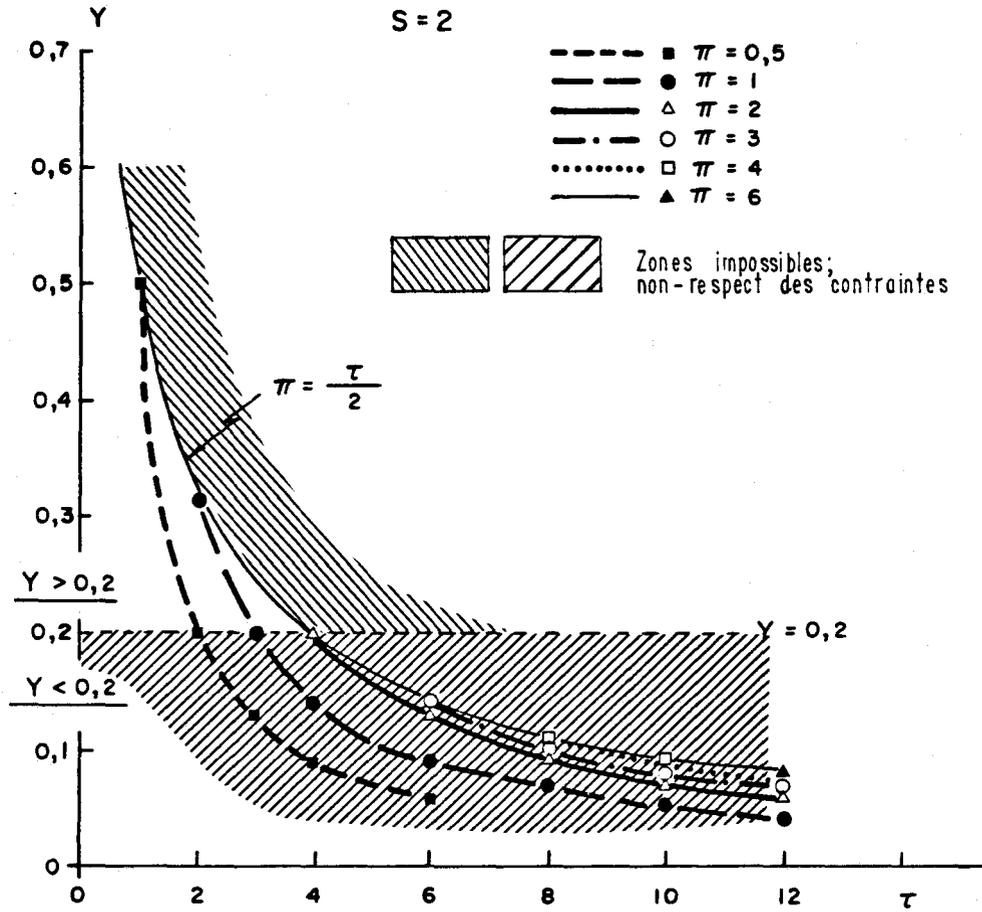


Figure D.2 : Contraintes sur y pour s=2

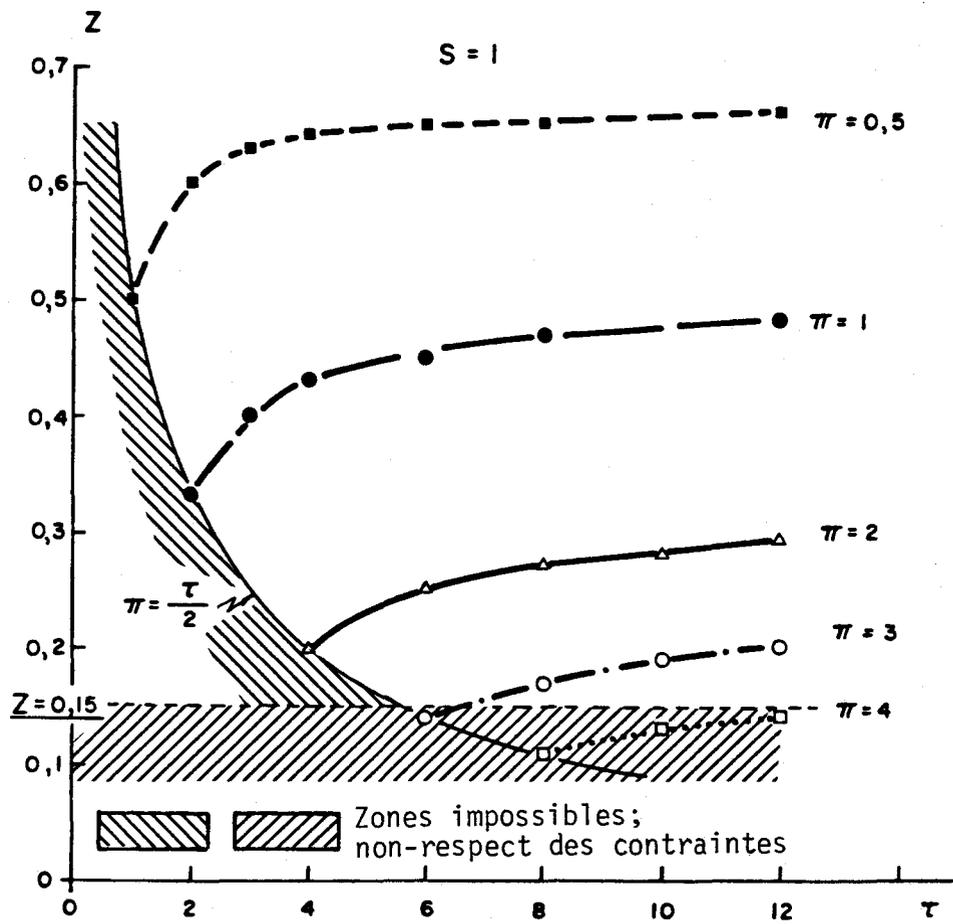


Figure D.3: Contraintes sur  $z$  pour  $s = 1$

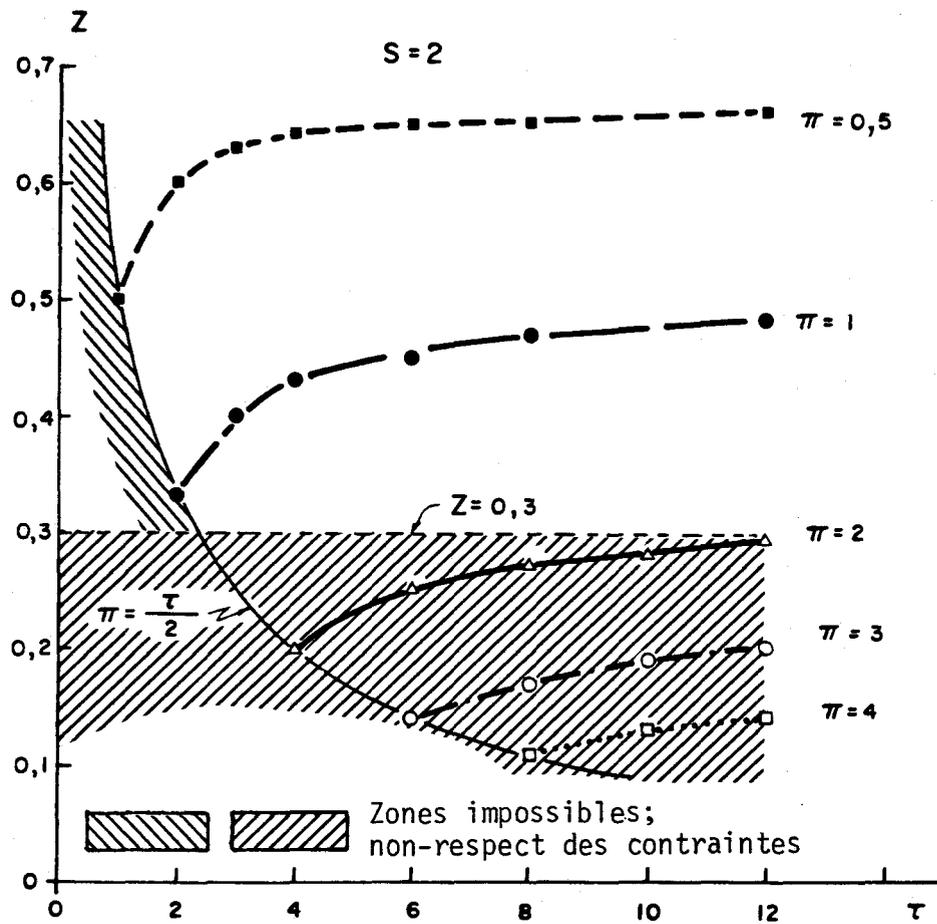


Figure D.4 : Contraintes sur  $z$  pour  $s = 2$

## APPENDICE

Méthodes statistiques : compléments sur l'échantillonnage aléatoire



## A.1 ASPECTS GÉNÉRAUX DE L'ÉCHANTILLONNAGE ALÉATOIRE

### A.1.1 CARACTÉRISTIQUES STATISTIQUES D'UNE SÉRIE D'OBSERVATIONS

On appelle population l'ensemble de toutes les valeurs possibles d'une caractéristique donnée, par exemple d'une variable de qualité. On ne dispose pour l'étude de cette population que d'un échantillon qui est une série comprenant un nombre fini d'observations. Les caractéristiques statistiques de la population sont estimées à partir de celles de l'échantillon; c'est ce qui conduit à des erreurs d'échantillonnage et à la nécessité de déterminer la précision atteinte dans l'estimation d'une caractéristique statistique de la population. On suppose dans la suite (sauf spécification précise dans le texte) que l'échantillon des valeurs observées est aléatoire, c'est-à-dire que ces observations sont tirées au hasard, de façon indépendante, dans la population.

#### Moyenne, écart type, coefficient de variation

Soit  $(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_N)$  un échantillon aléatoire de  $N$  observations. La moyenne de la population  $\mu$  est estimée par la moyenne de l'échantillon  $\bar{x}$  telle que :

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N x_i / N \quad (\text{A.1})$$

L'écart type de la population  $\sigma$  est estimé par la quantité :

$$S = \left[ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (N - 1) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.2})$$

Le coefficient de variation de la population  $C_v = \sigma/\mu$  est estimé par :

$$\overline{C_v} = \frac{S}{\bar{x}} \quad (\text{A.3})$$

L'écart type de la moyenne de l'échantillon est  $\sqrt{\frac{\sigma^2}{N}}$ ; il est estimé par la quantité  $\sqrt{\frac{S^2}{N}}$ .

#### A.1.2 INTERVALLE DE CONFIANCE SUR LA MOYENNE

Dans le cas de grands échantillons ou dans le cas de petits échantillons, lorsque les observations proviennent d'une population normale, on montre que la quantité :

$$t_{N-1} = \frac{\bar{x} - \mu}{\sqrt{S^2/N}}$$

suit une loi de Student à  $(N - 1)$  degrés de liberté.

L'intervalle de confiance de la moyenne au niveau de confiance  $(1 - \alpha)$  est alors :

$$\bar{x} - t_{N-1} (\alpha/2) \sqrt{S^2/N} < \mu < \bar{x} + t_{N-1} (\alpha/2) \sqrt{S^2/N} \quad (\text{A.4})$$

où  $t_{N-1} (\alpha/2)$  est la variable de Student de probabilité au dépassement  $\alpha/2$ .

On remarque que l'intervalle de confiance est fonction de la taille de l'échantillon, de la variabilité exprimée par  $S$ , et du niveau de confiance choisi.

#### A.1.3. PRÉCISION SUR LA MOYENNE

L'erreur d'échantillonnage commise dans l'estimation de la moyenne de la population à partir de l'échantillon est :

$$L = |\bar{x} - \mu| \quad (\text{A.5})$$

D'après (A.4), il vient que l'erreur d'échantillonnage pour un niveau de signification  $(1 - \alpha)$  fixé est :

$$L = t_{N-1} (\alpha/2) \sqrt{S^2/N} \quad (\text{A.6})$$

Le nombre minimal de mesures  $N_0$  à effectuer pour commettre une erreur au plus égale à une valeur fixée  $L_0$  avec un niveau de confiance  $(1 - \alpha)$  est, d'après (A.6), donnée par :

$$N_0 = \left( \frac{t_{N-1} (\alpha/2) \cdot S}{L_0} \right)^2 \quad (\text{A.7})$$

La précision relative  $\epsilon$  obtenue sur la moyenne est donnée par :

$$\epsilon = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\bar{x}} \quad (\text{A.8})$$

Le nombre de mesures  $N_0$  permettant d'obtenir la précision  $\epsilon_0 = \frac{L_0}{\bar{x}}$  est :

$$N_0 = \left( \frac{t_{N-1} (\alpha/2) \cdot \overline{C_V}}{\epsilon_0} \right)^2 \quad (\text{A.9})$$

Remarquons que l'on peut exprimer l'intervalle de confiance de la moyenne au niveau de confiance  $(1 - \alpha)$  en fonction de la précision  $\epsilon$  atteinte sur la moyenne; d'après (A.4, (A.6) et (A.8), on a :

$$\bar{x} (1 - \epsilon) \leq \mu \leq \bar{x} (1 + \epsilon) \quad (\text{A.10})$$

La détermination de la taille de l'échantillon, dans le cas d'une série de valeurs complètement aléatoires, s'effectue au moyen des équations (A.7) ou (A.9). Alors, l'erreur  $L_0$  sur  $\mu$  est dépassée dans  $\alpha$  % des cas. Les mêmes concepts peuvent s'appliquer dans le cas de la détermination d'une

proportion ou d'un quantile. Les équations appropriées se retrouvent dans Bobée (1978) et Cazaillet (1977).

## A.2 ÉCHANTILLONNAGE ALÉATOIRE STRATIFIÉ

### A.2.1 DÉFINITIONS

Dans le cas où on désire des informations plus précises sur des sous-populations ou simplement séparer des unités de la population, on a recours à l'échantillonnage aléatoire stratifié.

Dans l'échantillonnage stratifié la population de taille  $N$  est divisée en  $L$  sous-populations de tailles respectives  $N_1, N_2, \dots, N_r$ , ces sous-populations sont disjointes, et l'on a :

$$N_1 + N_2 + \dots + N_r = N.$$

Les sous-populations sont les strates; dans chaque strate, on tire des échantillons de manière indépendante, dont les tailles sont  $n_1, n_2, \dots, n_r$ . Si l'échantillon de chaque strate est aléatoire, on a un échantillon stratifié aléatoire.

De manière générale la stratification est intéressante si l'on peut rapidement identifier des strates assez homogènes; en effet plus les classes

sont homogènes, plus il y a hétérogénéité entre les classes.

Estimation de la moyenne et de la somme des éléments d'une population

Les notations utilisées sont les suivantes :

$N_i$  : taille de la strate (population)

$n_i$  : taille de l'échantillon tiré de la strate

$y_{ij}$  : élément  $j$  de la strate  $i$

Moyenne de la strate  $i$  :

$$\bar{y}_i = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} y_{ij} \quad (\text{A.11})$$

Moyenne de l'échantillon tiré de la strate  $i$  :

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij} \quad (\text{A.12})$$

Variance non biaisée de la strate  $L$  (population) :

$$\sigma_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{N_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{N_i} \quad (\text{A.13})$$

Nous distinguons alors deux types d'échantillonnage stratifié : l'échantillonnage stratifié proportionnel et l'échantillonnage stratifié optimum.

### A.2.2 ÉCHANTILLONNAGE STRATIFIÉ PROPORTIONNEL

Dans chaque strate l'échantillon est proportionnel à la taille de la strate; on a alors :

$$\frac{n_1}{N_1} = \frac{n_2}{N_2} = \dots = \frac{n_i}{N_i} = \dots = \frac{n_r}{N_r} = \frac{n}{N} \quad (\text{A.14})$$

Si  $n$ ,  $N$ ,  $N_i$  sont connus, on en déduit  $n_i$ , quel que soit  $i$  variant de 1 à  $r$ .

La moyenne de la population  $Y$  donnée par  $\bar{Y} = \frac{\sum N_i \bar{Y}_i}{N}$  est estimée par :

$$\bar{y}_{st} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^r N_i \bar{y}_i \quad (\text{A.15})$$

En général, on a :

$$\text{var } \bar{y}_{st} = \sum \left( \frac{N_i}{N} \right) \left( 1 - \frac{n_i}{N_i} \right) \frac{s_i^2}{n_i} \quad (\text{A.16})$$

REMARQUE

En général dans un échantillonnage stratifié la moyenne de l'échantillon global définie par

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^r n_i \bar{y}_i}{n} \quad (\text{A.17})$$

n'est pas une estimation de la moyenne de la population  $\bar{Y}$  car le nombre d'éléments de l'échantillon  $i$  n'est pas proportionnel à l'effectif de la strate  $i$ . Par contre,  $\bar{y}_{st}$  est un estimateur non biaisé de  $\bar{Y}$ . Mais pour un échantillonnage proportionnel  $\frac{n_i}{n} = \frac{N_i}{N}$  et l'on a  $\bar{y}_{st} = \bar{y}$ .

D'autre part, on a pour un échantillonnage stratifié proportionnel :

$$\text{var}(\bar{y}_{st}) = \left(1 - \frac{n}{N}\right) \cdot \frac{1}{nN} \sum_{i=1}^r N_i s_i^2 \quad (\text{A.18})$$

où

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1}$$

variance non biaisée de l'échantillon tiré de la strate.

### Intervalles de confiance

On peut admettre en première approximation que :

$$u = \frac{\bar{y}_{st} - \bar{Y}}{\sqrt{\text{var}(\bar{y}_{st})}}$$

suit une loi normale  $N(0,1)$ .

### A.2.3 ÉCHANTILLONNAGE STRATIFIÉ À RÉPARTITION OPTIMUM

On suppose que le "coût total" d'échantillonnage  $C$  est de la forme :

$$C = C_0 + \sum_{i=1}^r n_i c_i$$

$c_i$  étant le coût d'échantillonnage d'une unité de la strate; les coûts peuvent par exemple être des temps.

Pour un coût donné on veut minimiser  $\text{Var}(\bar{y}_{st})$ , on peut alors montrer que  $n_i$  est donné par :

$$n_i = \frac{(C - C_0) N_i \sigma_i}{\sqrt{c_i} \sum_{i=1}^r N_i \sigma_i \sqrt{c_i}} \quad (\text{A.19})$$

Par sommation, on en déduit  $n = \sum_{i=1}^r n_i$

$$n = \frac{(C - C_0) \sum_{i=1}^r (N_i \sigma_i / \sqrt{c_i})}{\sum_{i=1}^r (N_i \sigma_i \sqrt{c_i})} \quad (\text{A.20})$$

La variance de  $\bar{y}_{st}$  est minimisée, le minimum peut être obtenu en reportant les valeurs de  $n$  dans l'expression de  $\text{var}(\bar{y}_{st})$  :

$$\text{Var}(\bar{y}_{st}) = \sum_{i=1}^r \left( \frac{N_i}{N} \right)^2 \frac{\sigma_i^2}{N_i} \left( 1 - \frac{n_i}{N_i} \right) \quad (\text{A.21})$$

Un cas particulier important est celui où les coûts d'échantillonnage des différentes strates sont égaux :

$$c_1 = \dots = c_j = \dots = c_r = k$$

On a alors :

$$C = C_0 + kn$$

d'où :

$$n_i = n \frac{N_i \sigma_i}{\sum_{i=1}^r N_i \sigma_i} \quad (\text{A.22})$$

et la forme générale de la variance :

$$\text{var} (\bar{y}_{st}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^r \frac{N_i^2 \sigma_i^2}{n_i} \left( 1 - \frac{n_i}{N_i} \right) \quad (\text{A.23})$$

atteint une valeur minimale telle que :

$$\text{var} (\bar{y}_{st})_{\min} = \frac{1}{N^2} \left[ \frac{1}{n} (\sum N_i \sigma_i)^2 - \sum N_i \sigma_i^2 \right] \quad (\text{A.24})$$

En pratique, on prend pour  $n_i$  des valeurs entières et l'on a :

$$\text{var} (\bar{y}_{st}) > \text{var} (\bar{y}_{st})_{\min} \quad (\text{A.25})$$

Pour pouvoir appliquer ces formules on doit estimer ou connaître à priori  $\sigma_i^2$ . On l'estime en général par  $S_i^2$  variance de l'échantillon résultant d'un pré-échantillonnage ou déduit de l'information existante.

#### A.2.4 ÉCHANTILLONNAGE ALÉATOIRE STRATIFIÉ DANS LE CAS DE PLUSIEURS VARIABLES

En général la répartition optimale de l'échantillon pour une variable n'est pas optimale pour une autre variable. En pratique on essaie de réduire le nombre de variables de manière à ne conserver que les plus importantes; le calcul de la répartition optimale pour chaque variable est ensuite effectué séparément et l'on tente de trouver un compromis entre les tailles d'échantillons de chaque strate relative à chacune des variables. Lorsque les variables sont corrélées, les répartitions optimales peuvent différer assez peu.

Un compromis peut en général être trouvé en faisant la moyenne des tailles d'échantillonnage à prélever dans chaque strate pour chacune des variables. Les tailles d'échantillons obtenues ne sont optimales pour aucune variable mais sont en général satisfaisantes.

#### A.2.5 INTÉRÊT DE LA STRATIFICATION

La stratification bien utilisée donne une variance plus petite que celle que l'on obtiendrait avec un échantillonnage aléatoire simple. Cependant, si les valeurs de  $n_j$  sont éloignées de l'optimum, l'échantillonnage stratifié peut conduire à une variance élevée.

On peut démontrer qu'en général :

$$(\text{var})_{\text{opt}} \leq (\text{var})_{\text{prop}} \leq (\text{var})_{\text{aléat.}}$$

Idéalement, la stratification donne des gains de précision appréciables si elle est effectuée par rapport à la variable mesurée. En pratique, on peut se rapprocher de cette situation idéale lorsqu'il y a une bonne corrélation entre la variable que l'on veut mesurer et la variable qui permet la classification des strates, car alors il y a une assez bonne homogénéité à l'intérieur de chaque strate.

La stratification apporte un gain de précision important si la variable à mesurer fluctue beaucoup dans la population car on peut généralement se ramener à des strates dans lesquelles la variation est plus faible.

En pratique, l'échantillonnage optimum est nettement meilleur que l'échantillonnage proportionnel dans les deux cas suivants :

- les strates de plus faibles effectifs ont les variances les plus élevées; dans ce cas, l'échantillonnage proportionnel conduira à des échantillons de faible taille pour les strates de plus grande variance et il sera nettement moins adéquat que l'échantillonnage optimum qui tient compte de la variance des strates dans la détermination de la taille des échantillons.
- certaines strates sont nettement plus coûteuses à échantillonner que d'autres; l'échantillonnage proportionnel qui ne tient pas compte des coûts d'échantillonnage peut être inapproprié.

RÉFÉRENCES

BOBÉE, B. (1979).

Technique d'échantillonnage. INRS-Eau, notes de cours.

CAZAILLET, O. (1977).

Contribution à la rationalisation d'un réseau de mesure de qualité de l'eau : application au réseau de mesure du bassin de la rivière Yamaska. Thèse de maîtrise ès sciences, INRS-Eau, Université du Québec, 252 p.