

Record Number:**Author, Monographic:** Campbell, P. G. C.//Bougie, R.//Tessier, A.**Author Role:****Title, Monographic:** Comportement géochimique de l'aluminium dans les eaux de la rivière
Cassette (bassin de la rivière des Escoumins) au cours de la fonte printanière
1984**Translated Title:****Reprint Status:****Edition:****Author, Subsidiary:****Author Role:****Place of Publication:** Québec**Publisher Name:** INRS-Eau**Date of Publication:** 1984**Original Publication Date:** 5 novembre 1984**Volume Identification:****Extent of Work:** v, 38**Packaging Method:** pages**Series Editor:****Series Editor Role:****Series Title:** INRS-Eau, Rapport de recherche**Series Volume ID:** 174**Location/URL:****ISBN:** 2-89146-172-X**Notes:** Rapport annuel 1984-1985**Abstract:** Rapport rédigé pour le ministère des Pêches et Océans Canada
10.00\$**Call Number:** R000174**Keywords:** rapport/ ok/ dl

Comportement géochimique de l'aluminium
dans les eaux de la rivière Cassette
(bassin de la rivière des Escoumins)
au cours de la fonte printanière 1984

Rapport final
No de dossier MAS
14SD.FP715-4-0441

INRS-Eau, Rapport scientifique no 174

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

Le 5 novembre 1984

P.G.C. CAMPBELL
R. BOUGIE
A. TESSIER

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	iv
1. INTRODUCTION	1
1.1 Problématique générale	1
1.2 Problématique spécifique	2
1.3 Approche analytique	3
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	9
2.1 Échantillonnage	9
2.2 Généralités analytiques	9
2.3 Spéciation de l'aluminium	10
2.3.1 Dialyse	10
2.3.2 Chélation-extraction	10
2.4 Dosages de l'aluminium, du pH, des fluorures	11
2.5 Calcul de la spéciation de l'aluminium	11
3. RÉSULTATS	15
3.1 Variation temporelle de la spéciation de l'aluminium	15
3.2 Variation spatiale de la spéciation de l'aluminium	16
4. DISCUSSION	26
4.1 Aspects analytiques	26
4.2 Aspects géochimiques	27
RÉFÉRENCES	34

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1: Caractéristiques du bassin versant de la rivière Cassette (tiré de Brouard <u>et al.</u> , 1984)	8
Tableau 2: Conditions optimales d'opération du système d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (fournaise au graphite GTA-95)	14
Tableau 3: Qualité physico-chimique des eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984	20
Tableau 4: Spéciation de l'aluminium dans les eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984	21
Tableau 5: Spéciation calculée pour l'aluminium dialysable et extractible (Al_{DE}) dans les eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984	22
Tableau 6: Qualité physico-chimique des eaux de la rivière Cassette - échantillonnage longitudinal de l'amont vers l'aval le 16 avril 1984	23
Tableau 7: Spéciation de l'aluminium dans les eaux de la rivière Cassette - échantillonnage longitudinal de l'amont vers l'aval le 16 avril 1984	24
Tableau 8: Spéciation calculée pour l'aluminium dialysable et extractible (Al_{DE}) dans les eaux de la rivière Cassette - échantillonnage longitudinal de l'amont vers l'aval le 16 avril 1984	25
Tableau 9: Comportement géochimique de l'aluminium au printemps - comparaison avec des résultats de la littérature ..	33

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1: Situation géographique du bassin versant de la rivière Cassette	6
Figure 2: Schéma analytique pour la spéciation de l'aluminium (cf. LaZerte, 1984)	7
Figure 3: Carte du bassin versant de la rivière Cassette et localisation des stations d'échantillonnage	13
Figure 4: Évolution temporelle de la spéciation de l'aluminium dans les eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984	18
Figure 5: Évolution longitudinale de la spéciation de l'aluminium dans les eaux de la rivière Cassette - échantillonnage de l'amont vers l'aval le 16 avril 1984	19
Figure 6: Relation entre la concentration de l'aluminium organique ($[Al_E]$ - $[Al_{DE}]$) et la teneur en carbone organique dissous	31
Figure 7: Évolution temporelle du débit et du pH des eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984 .	32

RÉSUMÉ

Ce projet a porté sur le bassin versant de la rivière Casette, un affluent de la rivière des Escoumins qui se trouve à environ 260 km au nord-est de Québec dans la Haute Côte-Nord. L'étude avait pour but de suivre les changements de spéciation d'aluminium survenant dans l'eau de la rivière Casette au cours de la fonte des neiges. Du 1 avril au 27 mai 1984, des échantillons d'eau étaient prélevés deux fois par semaine à l'embouchure de la rivière Casette (16 prélèvements); de plus, à une occasion (le 16 avril) on a effectué un échantillonnage longitudinal de l'eau de la rivière (profil de l'amont vers l'aval: 5 prélèvements). Les échantillons ainsi prélevés étaient envoyés à Québec pour la détermination des paramètres suivants: pH, carbone organique, sulfate, fluorure, Al-total $[Al_T]$, Al-extractible $[Al_E]$, Al-dialysable et extractible $[Al_{DE}]$. La détermination de l'aluminium extractible, avant ou après dialyse, impliquait l'addition à l'échantillon aqueux d'un tampon (NH_4OAc , pH final 8,3) et de l'oxine, suivie d'une extraction immédiate avec le méthylisobutylcétone.

Au printemps 1984 la fonte des neiges dans le bassin versant de la rivière Casette s'est déroulée de manière progressive, sans épisodes hydrologiques extrêmes; la fréquence d'échantillonnage a permis de bien circonscrire la remontée des eaux et la décrue. La baisse printanière du pH dans les eaux à l'embouchure de la rivière Casette s'est avérée à peine perceptible; la valeur minimum de pH 6,45 fut notée le 6 mai lors de la remontée des eaux juste avant le pic de la crue. Quant aux concentrations totales en aluminium mesurées à cette station d'échantillonnage, elles ont fluctué relativement peu au cours de la période d'étude, à l'exception d'un pic de concentration qui s'est produit le 9 mai. À cette même date on a également observé un pic de turbidité très prononcé de même qu'un débit élevé. Ce pic de concentration en aluminium total semble donc correspondre en bonne partie à un apport accru de sédiments en suspension (c'est-à-dire, à un apport en Al particulaire), plutôt qu'à une mobilisation géochimique de l'aluminium dissous. Par ailleurs, l'observation que les teneurs en aluminium dissous se maintiennent ou même augmentent légèrement à cette période de l'année (c'est-à-dire, pas de phénomène de dilution) indique

qu'il doit y avoir un "réservoir" d'aluminium qui répond rapidement au cours de la crue. La couche superficielle du sol (contenant des eaux riches en Al et en matière organique) pourrait jouer ce rôle de "réservoir" d'aluminium, à condition que les eaux de fonte y pénétrèrent avant d'atteindre les eaux de ruisseau.

La spéciation de l'aluminium est également demeurée sensiblement constante au cours de la période printanière, les proportions relatives {Al-colloïdal + particulaire} : {Al-organique + adsorbé} : {Al-inorganique monomère} ayant peu varié. L'aluminium-organique + adsorbé s'avère la forme prédominante du métal tout au long de la période étudiée ($56 \pm 7\% \text{ Al}_T$; $88 \pm 8\% \text{ Al}_E$), alors que la contribution de l'aluminium inorganique monomère demeure toujours très faible. Ce comportement contraste nettement avec les quelques résultats rapportés dans la littérature pour la période de la fonte des neiges, notamment en ce qui concerne l'évolution des concentrations de l'aluminium inorganique monomère.

D'après les résultats de l'échantillonnage longitudinal de la rivière, les concentrations d'aluminium total les plus élevées se manifestent en amont du bassin, aux stations C-5 et C-6 où sont observées également les teneurs maximums en carbone organique (C-5, C-6) et en ions H^+ (C-5). La spéciation de l'aluminium varie peu de station à station; la forme {organique + adsorbé} prédomine partout et les concentrations en aluminium inorganique monomère sont toujours faibles.



1. INTRODUCTION

1.1 Problématique générale

La réponse globale d'un bassin versant à des précipitations acides, et sa capacité à neutraliser des apports atmosphériques acides sans effets dommageables, dépendent de plusieurs facteurs. Mentionnons, à titre d'exemple, le type de végétation, l'épaisseur et la perméabilité du sol, la nature des dépôts meubles et de la roche mère, de même que le cheminement de l'eau et son temps de séjour dans les sols et dans les plans d'eau. Malgré cette complexité, on peut dégager certains phénomènes généraux (Norton, 1977):

- déstabilisation et dissolution éventuelle des argiles (avec perte concomitante de leur capacité d'échange cationique);
- désorption de cations retenus par adsorption spécifique à la surface de phases solides;
- dissolution d'oxydes et d'hydroxydes illuviaux de Fe et de Al (avec libération concomitante des métaux traces associés à ces phases).

Il s'ensuit donc une mobilité accrue de plusieurs éléments (Campbell et al., 1983b), les cations trivalents (ex.: Al^{+3}) étant plus affectés que les cations bivalents. Une telle mobilisation de l'aluminium a été mise en évidence par des chercheurs nord-américains et européens (Dickson, 1978; Cronan et Schofield, 1979; Johnson, 1979; Johannessen, 1980; Johnson et al., 1981). Ce phénomène se manifeste surtout dans les bassins de faible pouvoir de neutralisation des apports acides comme ceux trouvés sur le Bouclier canadien.

Par ailleurs, superposées à cette tendance régionale de mobilité accrue de cations en fonction de précipitations plus acides, on trouve aussi, à l'intérieur d'une région donnée, d'importantes variations temporelles de la qualité de l'eau en fonction d'épisodes hydrologiques particuliers,

notamment lors de la fonte printanière des neiges. Des baisses de pH se manifestent dans les eaux de ruissellement au printemps dans plusieurs régions géographiques du monde, par exemple: Norvège (Johannessen et al., 1980); New York (Johannes et al., 1980); Ontario (Jeffries et al., 1979), Québec (Lachance et al., 1984). Cette augmentation d'acidité se produit généralement au début de la fonte (Johannessen et Henriksen, 1978; Johannessen et al., 1980) et elle peut s'accompagner d'une augmentation des concentrations totales en aluminium (Schofield et Trojnar, 1980). Plusieurs chercheurs ont suggéré que ces concentrations élevées en aluminium, agissant en combinaison avec l'acidité accrue des eaux de fonte, peuvent nuire à la faune ichtyologique (Baker et Schofield, 1980, 1982; Driscoll et al., 1980; Grahn, 1980; Muniz et Leivestad, 1980 a et b) et peut-être à d'autres organismes aquatiques (Driscoll, 1980; Herrmann et Baron, 1980).

1.2 Problématique spécifique

En fonction d'une analyse semblable à celle présentée plus haut, le ministère fédéral des Pêches et Océans a décidé de vérifier si de tels phénomènes se produisent dans les rivières à saumon de la Côte-Nord du fleuve St-Laurent. Une étude amorcée en 1983 par la firme G. Shooner Inc., pour le compte du ministère, vise à préciser la tolérance aux retombées acides d'un bassin hydrographique d'une rivière à saumon de cette région et à établir des relations entre les caractéristiques hydrobiologiques de ce sous-bassin et la survie du saumon de l'Atlantique. Cette étude porte sur le bassin versant de la rivière Casette, un affluent de la rivière des Escoumins. Localisé à environ 260 km au nord-est de Québec dans la Haute Côte-Nord (figure 1), ce bassin se caractérise par une géologie à prédominance gneissique typique du Bouclier canadien (province de Grenville); il est recouvert d'une faible épaisseur de sédiments meubles assez grossiers et par une végétation à caractère boréal. Brouard et al., (1984) ont fourni une description détaillée du bassin; certaines de ses caractéristiques importantes sont présentées dans le tableau 1.

Dans une partie de leur étude de la rivière Casette, l'équipe de la firme G. Shooner Inc. a suivi la qualité de l'eau à l'embouchure de la rivière en prélevant des échantillons d'eau à une fréquence généralement hebdomadaire (→ toutes les deux semaines en hiver) pendant les 12 mois de novembre 1983 à octobre 1984. Au cours de la fonte printanière de 1984 (avril-mai), des échantillons ont été prélevés à une fréquence plus élevée (2/semaine), afin de bien cerner les variations de la qualité de l'eau se produisant pendant cette période critique; au cours de cette période, on a également réalisé une étude de la variation longitudinale de la composition de l'eau de la rivière (profil de l'amont vers l'aval). Les paramètres physico-chimiques mesurés sur les échantillons d'eau ainsi prélevés comprenaient, entre autres, l'aluminium dissous et le pH, ce qui a permis d'évaluer l'importance de la baisse printanière du pH et de la mobilisation concomitante de l'aluminium (Brouard et al., en préparation). Cependant, les répercussions biologiques réelles d'une telle mobilisation dépendront non seulement de la concentration totale en Al dissous, mais également des formes d'aluminium présentes, c'est-à-dire de sa spéciation. En effet, la disponibilité biologique de l'aluminium mis en circulation varie en fonction de sa forme chimique et physique (Driscoll et al., 1980; Baker et Schofield, 1980; Van Coillie et al., 1983). C'est dans ce contexte que nous avons réalisé la présente étude.

L'objectif spécifique de la recherche décrite ici était de suivre les changements de spéciation d'aluminium survenant dans l'eau de la rivière Casette au cours de la fonte des neiges. Se greffant à l'étude globale menée par G. Shooner Inc., elle fournit des renseignements complémentaires en ce qui concerne le comportement géochimique de l'aluminium et sa disponibilité biologique.

1.3 Approche analytique

Pour déterminer la spéciation physique d'un métal présent dans les eaux naturelles, il faut séparer ses différentes formes en fonction de leur dimensions physiques; cette séparation peut s'effectuer par filtration (Hunt, 1979) ou encore par dialyse (Benes et Steinnes, 1974; Weber, 1983).

Souvent cette étape de séparation physique précède la détermination de la spéciation chimique du métal. De telles déterminations impliquent généralement une évaluation de la disponibilité "chimique" du métal (ex.: dans des réactions avec certains agents complexants ou avec des résines échangeuses) ou encore de son comportement sa disponibilité "électrochimique" (ex.: dosages polarographiques ou potentiométriques).

Dans le cas de l'aluminium plusieurs approches analytiques s'offrent pour déterminer sa spéciation (Campbell et al., 1983a; Driscoll, 1984; Hendershot et al., 1984; LaZerte, 1984). Initialement, nous comptons employer dans cette étude la méthode impliquant l'échange ionique qui a été mise au point dans notre laboratoire (Campbell et al., 1982; 1983b). Cependant, cette procédure a été développée pour des eaux acides (pH < 6,5) et elle s'avère inapplicable dans les eaux à peu près neutres ou alcalines (pH > 6.5). En effet, des essais préliminaires avec des solutions synthétiques, ainsi qu'avec de l'eau de la rivière Cassette, ont démontré qu'à des pH > 6,5 l'aluminium inorganique monomère ne s'échange plus avec la résine échangeuse Chelex (dans cette gamme de pH, l'aluminium inorganique existe surtout sous forme anionique, $Al(OH)_4^-$). Il s'ensuit que pour de tels échantillons la méthode ne permet plus de différencier entre les formes inorganiques d'aluminium (échangeables) et les formes organiques liées aux acides fulviques et humiques (non-échangeables).

Après considération des autres méthodes analytiques disponibles, nous avons décidé d'employer celle proposée récemment par LaZerte (1984). Cette procédure implique l'addition à l'échantillon aqueux d'un tampon (pH final ~ 8,3) et d'un agent complexant (en l'occurrence, l'oxine); après un temps de réaction court (< 10s) on procède à une extraction avec un solvant immiscible dans l'eau (la méthyl-isobutylcétone, MIBK); on dose ensuite l'aluminium qui demeure dans la phase aqueuse (Al non-extractible). Connaissant la concentration initiale en aluminium (Al total), on peut déterminer la concentration d'aluminium extractible par différence (on peut également doser l'aluminium extractible directement dans la phase organique).

L'aluminium extractible à court terme par l'oxine/MIBK à pH 8,3 comprend l'aluminium inorganique monomère (Al^{+3} , $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$, AlF^{+2} , AlF_2^+) ainsi que des complexes organiques de l'aluminium; en d'autres termes, cette extraction permet de distinguer entre l'aluminium monomère (complexé ou non) et l'aluminium polynucléaire (Turner, 1969; 1976), mais elle ne différencie pas entre l'aluminium inorganique monomère et l'aluminium organique. En effet, les complexes organiques simples (ex.: avec l'acide salicylique), ainsi que les formes d'aluminium associées aux acides fulviques, se dissocient rapidement lorsque soumis aux conditions expérimentales employées pour l'extraction (LaZerte, 1984; Campbell et Bougie, données non publiées), permettant ainsi la complexation rapide de l'aluminium avec l'oxine et son extraction subséquente dans le MIBK. Pour palier à cette faiblesse, LaZerte a suggéré d'effectuer la détermination de l'aluminium extractible avant et après dialyse. L'étape de dialyse sert à exclure les formes d'aluminium ayant un poids moléculaire effectif > 1000 ; le dosage de l'aluminium extractible dans l'échantillon dialysé donne alors une mesure de l'aluminium inorganique monomère. Le schéma analytique intégral est présenté dans la figure 2.

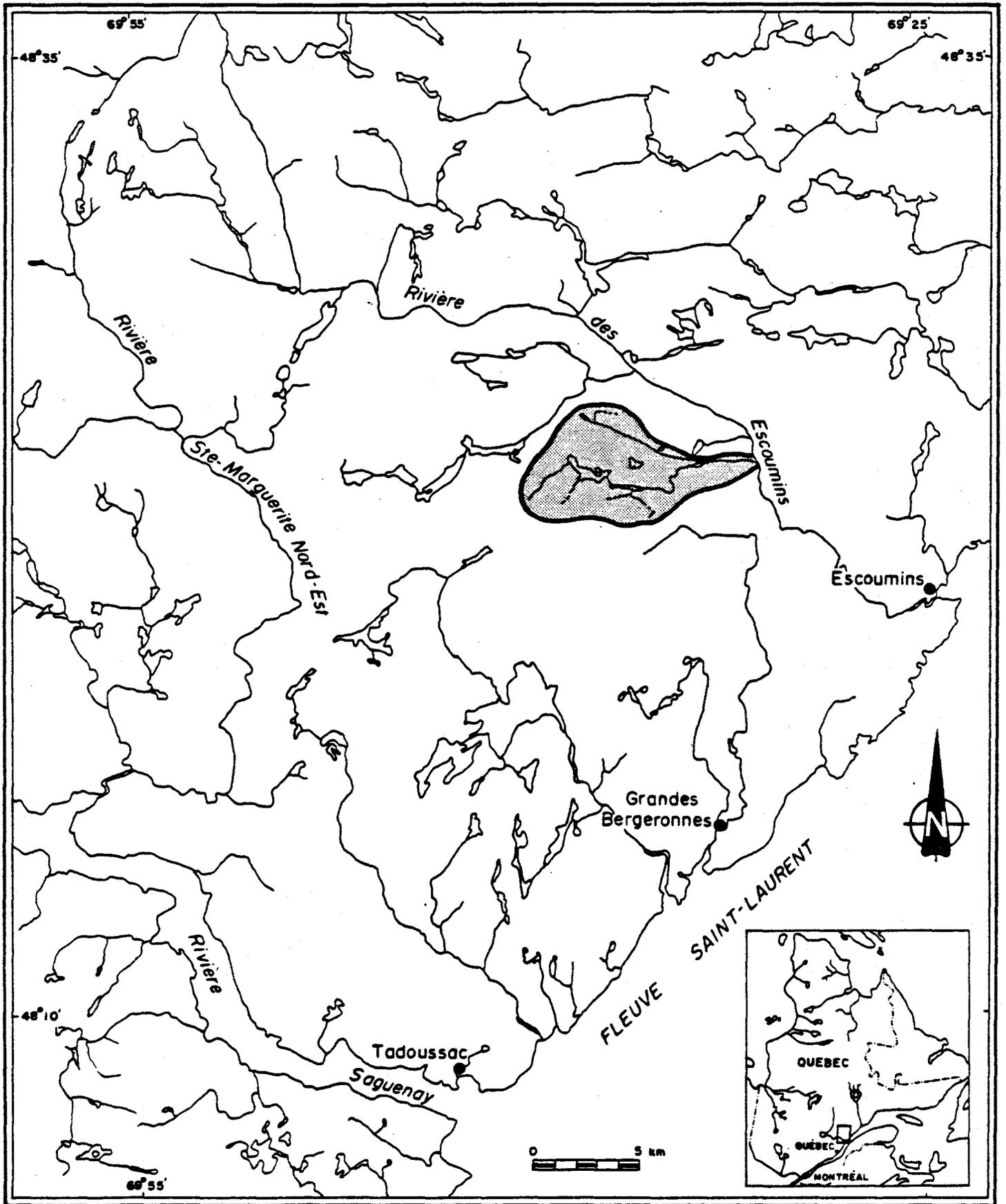
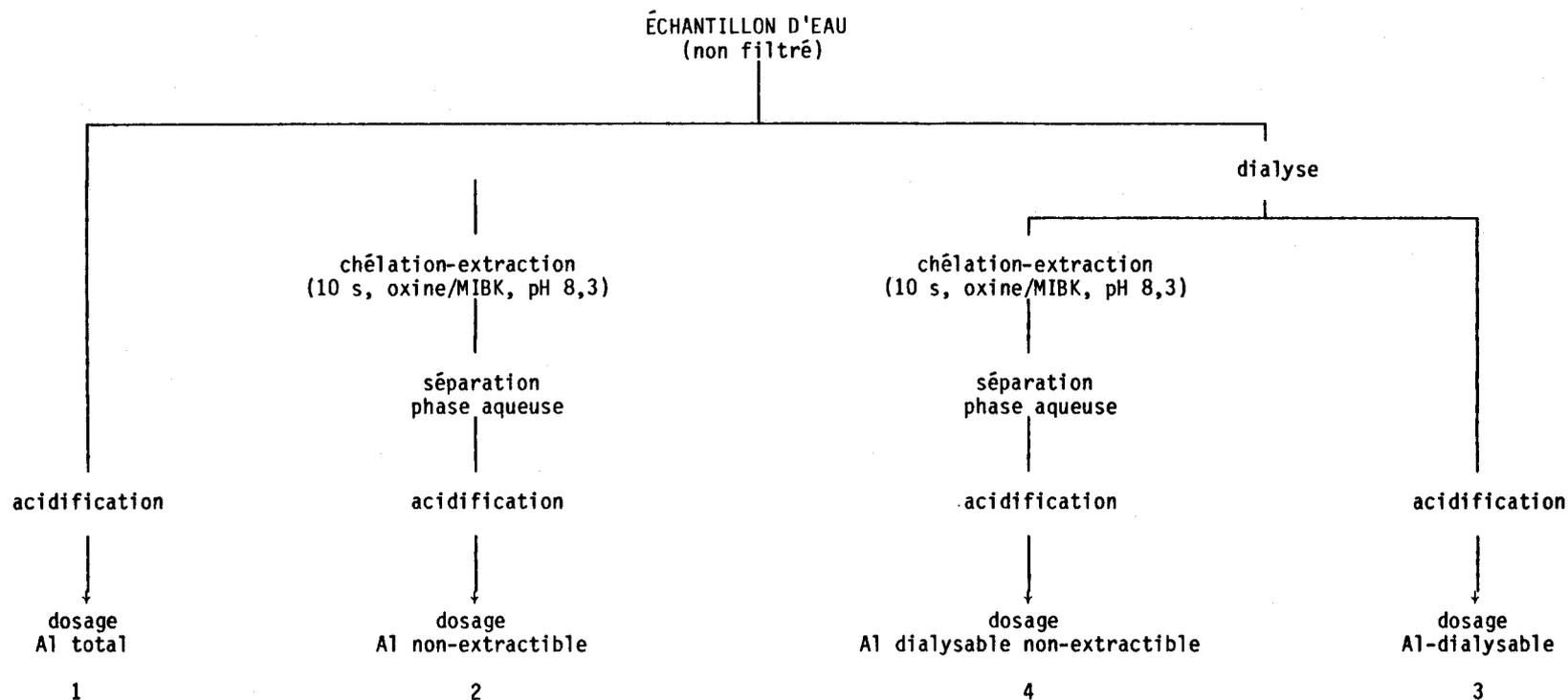


Figure 1: Situation géographique du bassin versant de la rivière Cassette.



Déductions possibles

2	:	Al _{NE}	= Al inorganique polynucléaire + Al colloïdal + Al particulaire
1-2	:	Al _E	= Al inorganique monomère + Al organique + Al adsorbé
3	:	Al _D	= Al inorganique monomère + Al polynucléaire
* 3-4	:	Al _{DE}	= Al inorganique monomère
* 4	:	Al _{DNE}	= Al inorganique polynucléaire
* 2-4	:	Al _{NDNE}	= Al colloïdal + Al particulaire
* (1-2)-(3-4)	:	Al _{NDE}	= Al organique + Al adsorbé

Figure 2: Schéma analytique pour la spéciation de l'aluminium.
(cf. LaZerte, 1984)

Tableau 1: Caractéristiques du bassin versant de la rivière Cassette (tiré de Brouard et al., 1984).

superficie	:	sous-bassin nord 12,4 km ² sous-bassin sud 27,4 km ²
altitude	:	maximum 328 m minimum 150 m
hydrologie	:	débit spécifique 22 L/s/km ²
géologie	:	Bouclier canadien, province de Grenville . gneiss gris migmatisé . complexe gneissique (gneiss gris à quartz et à plagioclases; gneiss riche en hornblende et/ou en biotite et amphibolite) . quartzite . paragneiss . amphibolites
sols	:	podzol / brunisol / folisol / régosol
végétation	:	pessières à épinette noire (32,4%) sapinières (11,5%) forêts feuillues (10,4%) forêts mixtes (24,3%) forêts ouvertes (12,4%) tourbières (3,9%) coupe forestière (5,1%)

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Échantillonnage

Des échantillons d'eau étaient prélevés deux fois par semaine (normalement le dimanche et le mercredi, du 1 avril au 27 mai 1984) à l'embouchure de la rivière Cassette (station C-1 : figure 3). À une occasion (le 16 avril) on a également réalisé une étude de la variation longitudinale de la composition de l'eau de la rivière (profil de l'amont vers l'aval: stations C-2 à C-6; figure 3). À chaque prélèvement le technicien de terrain mettait l'échantillon dans une bouteille de polyéthylène (capacité 1 L; lavée au préalable à l'acide nitrique; rincée à l'eau désionisée et à l'eau de la rivière) et l'envoyait dans une glacière à ~ 0°C par autobus au laboratoire de l'INRS-Eau à Québec. Dès leur arrivée à Québec ces échantillons étaient entreposés dans une chambre froide (~ 4°C); normalement l'analyse débutait dans les 24 h suivant leur arrivée.

2.2 Généralités analytiques

Les réactifs utilisés dans la présente étude étaient généralement de qualité analytique (ACS), sinon de grade ultrapur (acide nitrique; oxine). L'eau ultrapure employée pour la préparation des solutions de réactifs ou d'étalons analytiques provenait d'un système commercial qui effectuait d'abord de l'osmose renversée suivie de l'échange ionique, un traitement au charbon actif et une filtration (Millipore Milli Q3-RO/Milli-Q2).

Afin d'éviter la contamination en aluminium par la verrerie, on n'utilisait que de la vaisselle en polyéthylène ou en polypropylène. Avant son utilisation elle trempait dans de l'acide nitrique dilué (20% v/v; ~ 24 h) et était ensuite rincée à l'eau désionisée puis finalement à l'eau ultrapure. Les sacs à dialyse (voir ci-dessous) subissaient eux-aussi une décontamination (LaZerte, 1984): rinçage dans de l'eau désionisée; trempage dans de l'acide nitrique dilué (1% v/v; > 24 h); rinçage dans de l'eau désionisée; trempage dans de l'eau ultrapure (2 x 12 h); dernier rinçage à l'eau ultrapure juste avant leur usage. La manipulation de ces sacs se faisait toujours avec des gants de polyéthylène.

2.3 Spéciation de l'aluminium

2.3.1 Dialyse

L'échantillon d'eau non-filtrée (1000 mL) était transféré dans un cylindre gradué en polypropylène et des sous-échantillons (3 x 10 mL ou 3 x 20 mL) étaient prélevés pour déterminer l'aluminium extractible et non-extractible (voir section 2.3.2). On suspendait ensuite un sac à dialyse (Spectrapor 6; limite d'exclusion 1000 amu) dans le cylindre gradué; ayant un diamètre de 11,5 mm, une longueur totale de 50 cm et une longueur effective de 40 cm, ce sac contenait de l'eau ultrapure (40 mL). Après 24 h de dialyse passive le sac était récupéré, manipulé pour homogénéiser son contenu, rincé (paroi extérieure) avec de l'eau ultrapure, et ouvert. On prélevait de l'eau (20 mL) à l'intérieur du sac ainsi que dans la solution à l'extérieur du sac (3 x 20 mL). Une portion de l'échantillon provenant de l'intérieur du sac était extraite avec l'oxine/MIBK selon la procédure décrite ci-dessous; le reste de cet échantillon, ainsi que ceux provenant de l'extérieur du sac, étaient analysés pour l'aluminium total. Les sacs à dialyse étaient réutilisés après avoir été trempés dans l'acide nitrique dilué et rincés à l'eau ultrapure, selon la procédure de décontamination préconisée pour les nouveaux sacs (voir section 2.2).

2.3.2 Chélation-extraction

À l'échantillon d'eau non-filtrée ou dialysée (10 ou 20 mL, dépendant du volume du départ), contenu dans un tube à centrifugation disposable (40 mL), on ajoutait rapidement et successivement le tampon d'acétate d'ammonium (A: 400 μ L), la solution d'oxine (B: 400 μ L) et le solvant organique (MIBK: 6,0 mL). Le tube était fermé, agité vigoureusement pendant 10 ± 1 s, puis ouvert; on enlevait la phase organique à l'aide d'une pipette et on prélevait un aliquot (10 mL) de la phase aqueuse en prenant soin d'éviter la contamination par des gouttelettes du solvant organique. Cet échantillon aqueux était acidifié (HNO_3 concentré; 50 μ L) et gardé au froid ($1-4^\circ\text{C}$) jusqu'à son analyse pour l'aluminium non-extractible. La phase organique était également gardée au froid (-20°C) jusqu'à l'analyse pour l'aluminium extractible.

Pour préparer l'agent chélateur (solution B ci-haut), on faisait dissoudre de l'oxine (8-hydroxyquinoline: 2,5 g) dans de l'acide acétique anhydride (5 mL) puis on diluait la solution jusqu'à 100 mL avec de l'eau ultrapure. Le tampon (solution A ci-haut) comprenait de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH , 15N : 149 mL) et de l'acide acétique anhydride (115 mL). Après dilution de ce mélange jusqu'à 500 mL avec de l'eau ultrapure, on ajustait le pH à 9,75 en ajoutant un léger excès d'hydroxyde d'ammonium. La combinaison du tampon et de la solution d'oxine, à parts égales, donnait une solution de pH 8,3.

2.4 Dosages de l'aluminium, du pH, des fluorures

Les dosages de l'aluminium étaient réalisés avec une fournaise au graphite fermée (Varian Techtron modèle GTA-95) couplée à un spectrophotomètre d'absorption atomique (Varian Techtron modèle 1275). Les conditions optimales d'opération de ce système sont présentées dans le tableau 2. Pour éviter des pertes du métal durant l'entreposage des aliquotes de solution destinées au dosage de l'aluminium (soit "total", soit "non-extractible") on y ajoutait de l'acide nitrique (HNO_3 , 0,5% v/v); ceci avait également pour effet de fournir une matrice analytique à peu près constante renfermant un excès d'oxy-anions (nitrates). Lors d'analyses en série on dosait à tous les cinq échantillons un étalon et un blanc pour vérifier des changements possibles de sensibilité de l'appareil. La courbe de calibration pour l'aluminium s'avère linéaire entre 0 et 100 $\mu\text{g Al/L}$ (Campbell et al., 1982); à des concentrations d'aluminium supérieures à cette gamme, les échantillons étaient dilués par l'échantillonneur automatique lors de leur injection dans la fournaise au graphite.

Les déterminations du pH étaient réalisées à l'aide d'un potentiomètre (Radiomètre modèle PHM 26) et d'une électrode combinée; la calibration se faisait dans des solutions tampon de pH = 4,0 et de pH = 7,0 (Fisher Scientifique Ltée). Le dosage des fluorures totaux s'effectuait par potentiométrie avec l'électrode sélective appropriée (Orion modèle 94-09), après ajout d'un tampon "TISAB", selon une procédure standard (US EPA, 1979). Ce tampon contenait des agents complexants de même que des phosphates et il servait à libérer les fluorures de leurs complexes ainsi qu'à ajuster le pH et la force ionique de la solution à analyser.

2.5 Calcul de la spéciation de l'aluminium

En tenant compte de la composition physico-chimique des échantillons (pH et teneurs en Al-extractible, F et SO_4) nous avons calculé la spéciation théorique de l'aluminium à l'aide d'un modèle mathématique d'équilibres chimiques (MINEQL: Westall et al., 1976). Parmi les données d'entrée utilisées dans ces calculs, les valeurs du pH et les concentrations d'aluminium extractible et de fluorures ont été déterminées au cours de la présente étude; les teneurs en sulfates ont été mesurées dans le cadre de l'étude globale de la rivière Cassette menée par la firme G. Shooner Inc.

Le modèle mathématique tenait compte des formes d'aluminium suivantes:

aquo ion	Al^{+3}
hydroxo-complexes	AlOH^{+2} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
fluoro-complexes	AlF^{+2} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{-2} , AlF_6^{-3}
sulfato-complexes	AlSO_4^+ , $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$

Notons que cette liste ne comprend pas de complexes polynucléaires ni de complexes organiques. Nous avons donc employé la valeur d'aluminium extractible après dialyse comme donnée d'entrée pour le modèle mathématique, en supposant que seules les formes inorganiques monomères d'aluminium pénètrent à l'intérieur du sac à dialyse (voir section 1.3). Ajoutons enfin que même si ces calculs donnent des résultats numériques apparemment très précis, ils sont néanmoins entachés d'une imprécision irréductible liée à la qualité parfois douteuse des données thermodynamiques de base.

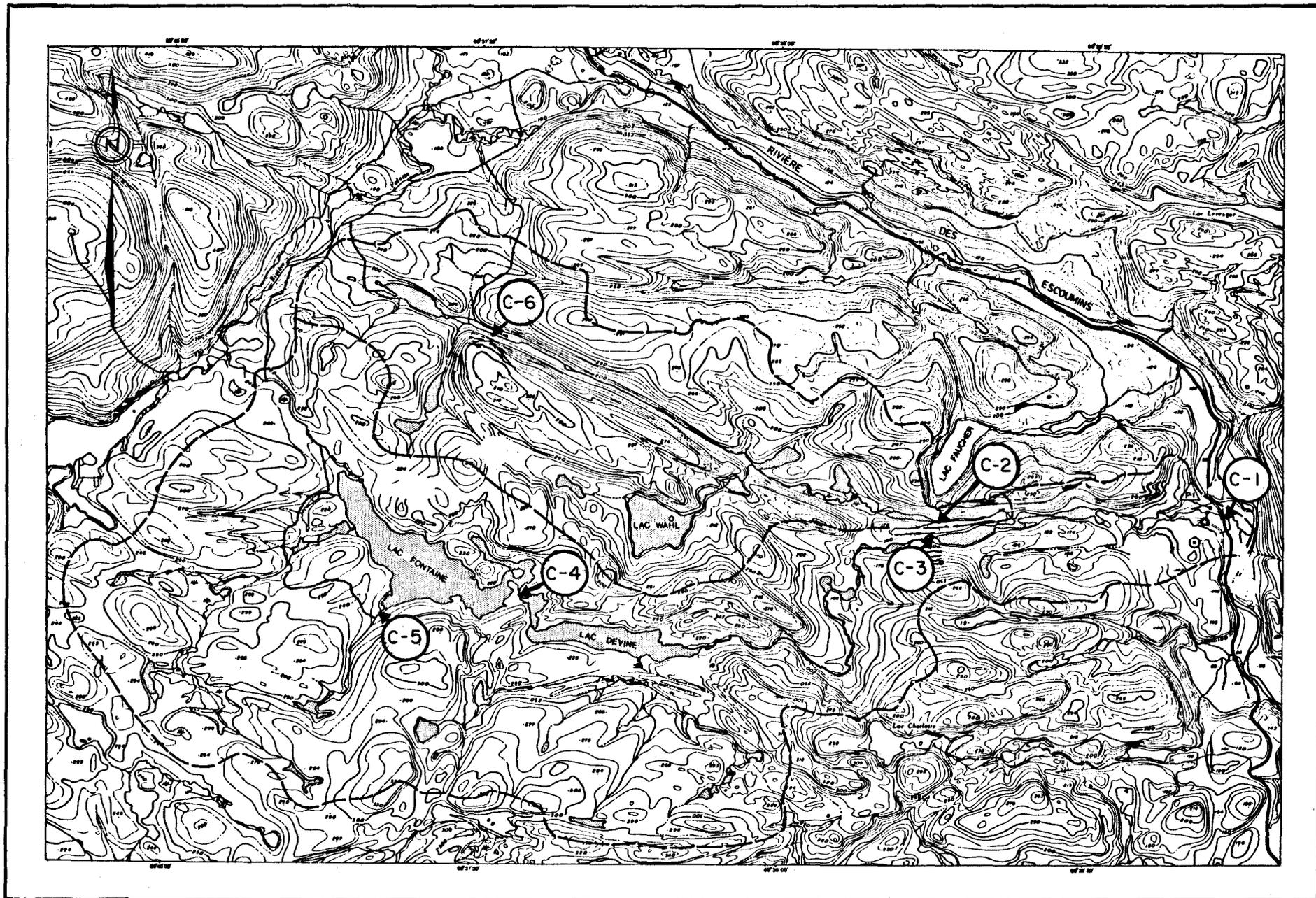


Figure 3: Carte du bassin versant de la rivière Cassette et localisation des stations d'échantillonnage.

Tableau 2: Conditions optimales d'opération du système d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique (fournaise au graphite GTA-95).

lampe : Al (cathode creuse, Varian Techtron)
courant : 10 mA
fente : 0,5 nm
 λ : 309 nm
injection : variable (2 à 10 μ L, par échantillonneur automatique)

	<u>étape</u>	<u>T (°C)</u>	<u>Durée (s)</u>	<u>Débit gaz (L/min)</u>
séchage	1	75	5	3,0
	2	120	40	3,0

carbonisation	3	1300	0	3,0
	4	1300	5	3,0
	5	1300	2	0

atomisation	7	2800	0	0
	8	2800	2	0
	9	2800	3	3,0

gaz : argon
lecture : absorbance (imprimante Hewlett Packard 82905 A)

3. RÉSULTATS

3.1 Variation temporelle de la spéciation de l'aluminium

Pendant la période du 1 avril au 27 mai 1984, seize prélèvements ont été effectués à la station d'échantillonnage C-1, située à l'exutoire du bassin versant. Les résultats d'analyse pour quelques paramètres physico-chimiques sont présentés dans le tableau 3; il ne s'agit pas de la gamme complète de paramètres déterminés (ceux-ci sont présentés par Brouard et al., en préparation) mais uniquement de ceux qui sont susceptibles d'influencer la spéciation de l'aluminium (pH, F, SO_4 , C-organique). Les données relatives à la spéciation de l'aluminium figurent dans le tableau 4; elles sont reprises dans la figure 4, qui permet de mieux visualiser l'évolution temporelle des différentes formes d'aluminium.

L'examen des résultats fait ressortir les points suivants:

- Les concentrations d'aluminium total sont assez faibles ($[Al_T^o]$: 55 - 110 $\mu\text{g/L}$), à l'exception d'une seule journée (9 mai: $[Al_T^o] = 176 \mu\text{g/L}$).
- Les concentrations en aluminium extractible suivent de très près celles en aluminium total ($[Al_E] = 0.64 [Al_T^o] + 0,05$; $r^2 = 0,94$; $n = 16$), le pourcentage d'aluminium extractible étant peu variable ($64 \pm 5\%$).
- Les teneurs en aluminium dialysable sont faibles et varient peu au cours de l'étude ($[Al_D] = 12 \pm 4 \mu\text{g/L}$). Le pourcentage d'aluminium dialysable s'avère un peu plus variable ($16 \pm 6\%$ Al_T^o), démontrant une tendance à diminuer du début à la fin de la fonte.
- Les concentrations en aluminium dialysable et extractible, $[Al_{DE}]$, sont encore plus faibles ($7 \pm 4 \mu\text{g/L}$); un léger maximum, se manifestant les 9 et 13 mai, est suivi de valeurs très basses à la fin de la crue.

- La différence entre Al_E et Al_{DE} fournit un estimé de la concentration en aluminium organique (LaZerte, 1984). Les valeurs calculées de cette manière sont assez constantes (figure 4), exception faite du pic apparent qui se produit le 9 mai; en excluant cette valeur on arrive à une moyenne de $47 \pm 11 \mu\text{g/L}$ ($n = 15$). L'aluminium organique s'avère la forme prédominante du métal tout au long de la période étudiée ($56 \pm 7\% Al_T^0$; $88 \pm 8\% Al_E$).

À partir des concentrations en aluminium dialysable et extractible ($[Al_{DE}]$, qui correspond à l'aluminium inorganique monomère), et en tenant compte des données physicochimiques complémentaires (pH, F, SO_4), on a calculé la spéciation théorique de l'aluminium (tableau 5). Les résultats indiquent que les concentrations mesurées d'aluminium inorganique monomère ne dépassent jamais la limite de solubilité de $Al(OH)_3(s)$, les solutions étant toujours sous-saturées par rapport à la gibbsite microcristalline. En ce qui concerne les proportions relatives des différentes formes d'aluminium inorganique monomère en solution, la forme anionique, $Al(OH)_4^-$, prédomine nettement sur le dihydroxy-complexe, $Al(OH)_2^+$. Le sulfato-complexe, $AlSO_4^-$, ainsi que les fluoro-complexes, AlF^{+2} et AlF_2^+ , sont négligeables; il en va de même pour l'aquo-complexe, $Al(H_2O)_n^{+3}$, et pour le premier hydroxo-complexe, $AlOH^{+2}$. La distribution de l'aluminium parmi ses hydroxo-complexes étant déterminée par le pH, il est normal de constater une légère augmentation de la contribution de la forme $Al(OH)_2^+$ durant la période du 2 au 13 mai, une période où le pH a atteint ses valeurs les plus faibles.

3.2 Variation spatiale de la spéciation de l'aluminium

Le 16 avril 1984, on a effectué six prélèvements d'eau en procédant de l'amont vers l'aval du bassin de la rivière Casette (figure 2, stations C-6 → C-1). Les résultats analytiques pour les paramètres physico-chimiques complémentaires se trouvent dans le tableau 6, alors que les données relatives à la spéciation de l'aluminium sont présentées dans le tableau 7 et à la figure 5.

L'analyse de ces données permet de dégager quelques tendances spatiales:

- Les concentrations d'aluminium total les plus élevées se manifestent en amont du bassin, aux stations C-5 et C-6. Soulignons que ces stations se caractérisent également par des teneurs maximums en carbone organique (C-5, C-6), et en ions H^+ (C-5). La concentration minimum en Al_T^0 se rencontre dans le sous-bassin sud à la sortie du lac Fontaine (station C-4).
- Les proportions relatives Al-colloïdal + particulaire: Al-organique + adsorbé: Al-inorganique monomère varient peu de station à station (35 : 59 : 6). Seul l'échantillon prélevé à la station C-3, où les trois formes se répartissent dans la proportion 4 : 89 : 7 (figure 5), se différencie des autres.
- Les concentrations en aluminium dialysable et extractible sont plutôt faibles ($[Al_{DE}] < 12 \mu g/L$; $< 10\% [Al_T^0]$), les teneurs maximums étant de nouveau observées en amont du bassin aux stations C-5 et C-6.

Selon les résultats du calcul de la spéciation théorique de l'aluminium (tableau 8), c'est la forme anionique, $Al(OH)_4^-$, qui domine à toutes les stations. La contribution du dihydroxy-complexe, $Al(OH)_2^+$, s'avère légèrement plus importante vers l'amont du bassin (notamment aux stations C-4, 5 et 6) qu'à l'embouchure (station C-1). À la station C-5 d'autres formes d'aluminium inorganique commencent à se manifester ($AlOH^{+2}$, AlF^{+2} , AlF_2^+) mais leur importance relative demeure faible. À toutes les stations les concentrations en Al_{DE} sont inférieures à la limite de solubilité imposée par la gibbsite microcristalline.

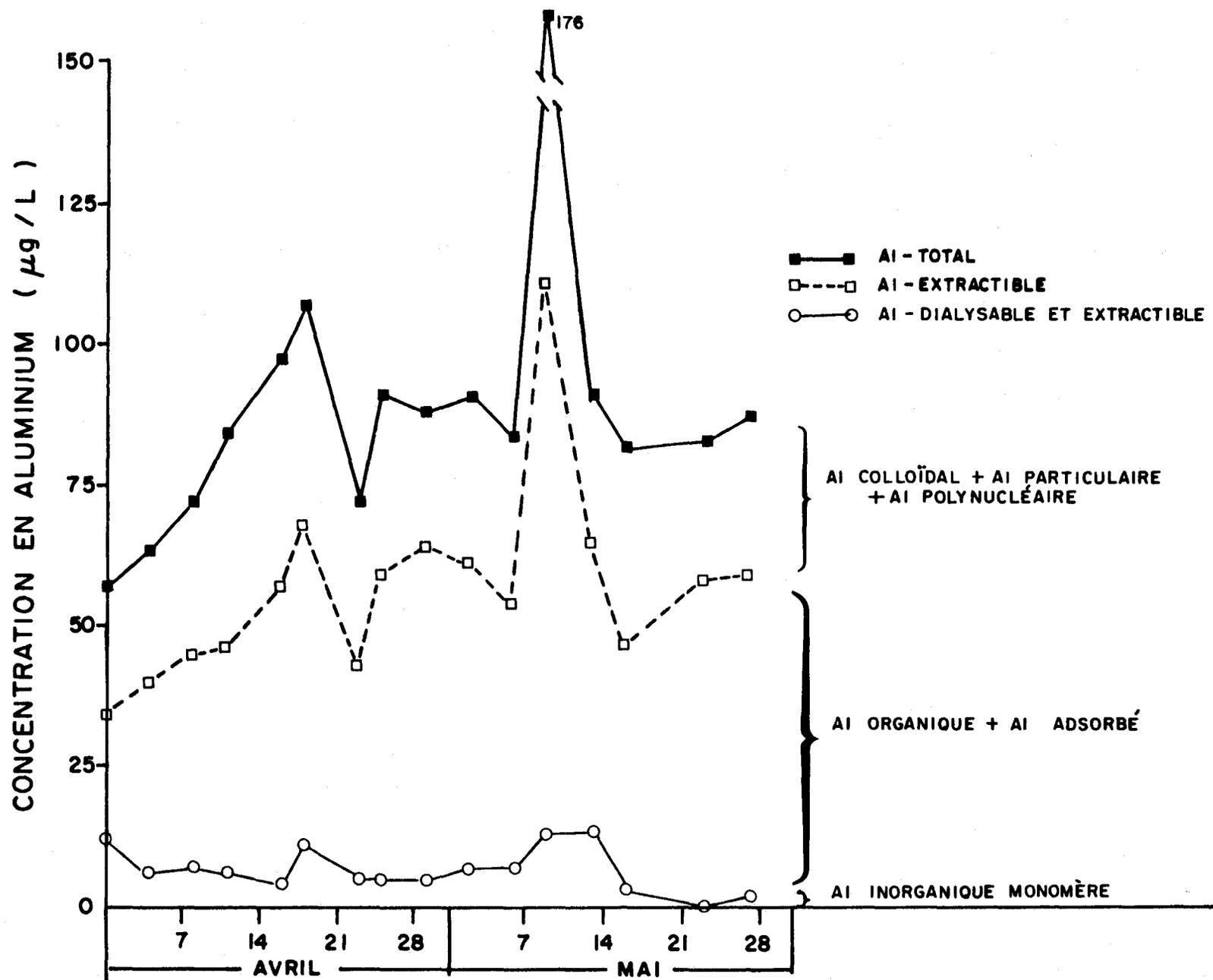


Figure 4: Evolution temporelle de la spéciation de l'aluminium dans les eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984.

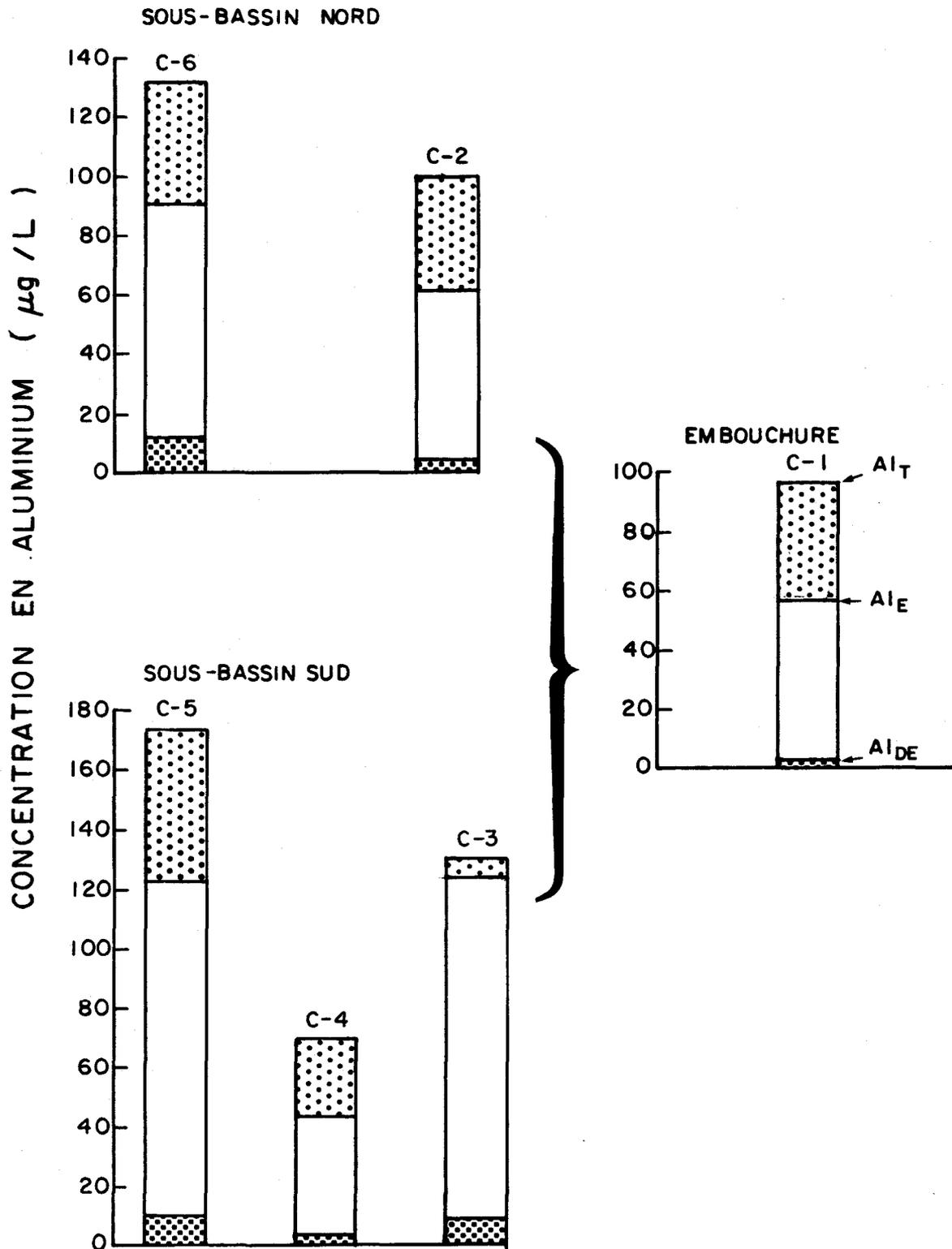


Figure 5: Évolution longitudinale de la spéciation de l'aluminium dans les eaux de la rivière Cassette - échantillonnage de l'amont vers l'aval le 16 avril 1984.

Tableau 3: Qualité physico-chimique des eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984.

Date de prélèvement	pH	[H ⁺] (x 10 ⁻⁸)	[C-organique] (mg C/L)	[F] (x 10 ⁻⁶ M)	[SO ₄] (x 10 ⁻⁵ M)	Turbidité (unités NTU)	Débit (m ³ /s)
01/04/84	6,96	11	5,2	1,3	3,0	0,38	0,3
04/04/84	7,04	9	5,4	1,2	3,1	0,34	0,3
08/04/84	7,04	9	5,3	1,1	3,2	0,46	0,9
11/04/84	6,91	12	6,7	2,3	3,6	0,37	1,0
16/04/84	7,02	10	6,2	2,6	3,8	0,42	1,7
18/04/84	6,75	18	6,8	3,0	3,2	0,52	3,1
23/04/84	6,81	15	6,8	1,3	3,2	0,54	2,8
25/04/84	6,71	19	7,2	2,1	2,9	0,53	4,3
29/04/84	6,73	19	6,7	2,0	2,6	0,61	4,8
02/05/84	6,59	26	6,6	2,2	2,5	0,60	5,1
06/05/84	6,45	35	6,0	0,7	2,8	0,50	3,9
09/05/84	6,56	28	6,9	0,8	2,5	1,70	6,5
13/05/84	6,55	28	1,8	1,1	2,5	0,41	5,5
16/05/84	6,63	23	1,6	2,4	2,5	0,04	3,8
23/05/84	6,73	19	1,8	2,3	2,6	0,61	2,6
27/05/84	6,80	16	6,5	-	2,5	0,48	2,5
moyenne		19	5,5	1,7	2,9	0,53	3,1
écart type		8	1,9	0,8	0,4	0,34	1,9
coeff. de variation		42%	36%	49%	14%	64%	62%

Tableau 4: Spéciation de l'aluminium dans les eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984.

Date de prélèvement	Concentrations d'aluminium ($\mu\text{g/L}$) ¹						
	Sans dialyse				Avec dialyse		
	Al_T°	Al_T^{24}	Al_{NE}	Al_E	Al_D	Al_{DNE}	Al_{DE}
01/04/84	56 ± 0 ²	55 ± 1	22 ± 1	34	17	5	12
04/04/84	63 ± 3	58 ± 2	23 ± 2	40	11	5	6
08/04/84	72 ± 3	68 ± 3	27 ± 1	45	15	8	7
11/04/84	84 ± 1	83 ± 3	38 ± 5	46	10	4	6
16/04/84	97	88	40	57	15	11	4
18/04/84	107 ± 19	85 ± 1	39 ± 7	68	16	5	11
23/04/84	72 ± 3	73 ± 3	29 ± 2	43	9	4	5
25/04/84	91 ± 2	83 ± 2	32 ± 5	59	10	5	5
29/04/84	88 ± 2	82 ± 2	24 ± 2	64	9	4	5
02/05/84	91 ± 4	83 ± 3	30 ± 4	61	12	5	7
06/05/84	83 ± 1	82 ± 2	29 ± 1	54	11	4	7
09/05/84	176 ± 2	126 ± 3	65 ± 11	111	19	6	13
13/05/84	91 ± 2	87 ± 2	26 ± 1	65	21	8	13
16/05/84	82 ± 1	79 ± 3	35 ± 1	47	11	8	3
23/05/84	83 ± 1	70 ± 4	25 ± 1	58	6	6	<1
27/05/84	87 ± 4	82 ± 3	28 ± 1	59	6	4	2
moyenne	89	80	32	57	12	6	7
écart type	26	16	10	17	4	2	4
coeff. de variation	29%	20%	31%	31%	33%	33%	58%

¹ Définitions:

- Al_T° = concentration totale à l'extérieur du sac à dialyse au début de la dialyse
- Al_T^{24} = concentration totale à l'extérieur du sac à dialyse à la fin de la dialyse
- Al_{NE} = concentration d'aluminium non-extractible avec oxine/MIBK
- Al_E = concentration d'aluminium extractible = $\text{Al}_T^\circ - \text{Al}_{NE}$ (c'est-à-dire: obtenu par différence)
- Al_D = concentration totale à l'intérieur du sac à dialyse à la fin de la dialyse
- Al_{DE} = concentration d'aluminium extractible à l'intérieur du sac à dialyse à la fin de la dialyse
- Al_{DNE} = concentration d'aluminium non-extractible à l'intérieur du sac à dialyse à la fin de la dialyse

² Moyenne ± écart type (n=3).

Tableau 5: Spéciation calculée pour l'aluminium dialysable et extractible (Al_{DE}) dans les eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984.

Date de prélèvement	$[Al_{DE}]$ ($\mu g/L$)	Formes d'aluminium (%)						
		Al^{+3}	$AlOH^{+2}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_4^-$	AlF^{+2}	AlF_2^+	$AlSO_4^+$
01/04/84	12	-	-	1	99	-	-	-
04/04/84	6	-	-	1	99	-	-	-
08/04/84	7	-	-	1	99	-	-	-
11/04/84	6	-	-	2	98	-	-	-
16/04/84	4	-	-	1	99	-	-	-
18/04/84	11	-	-	3	97	-	-	-
23/04/84	5	-	-	2	98	-	-	-
25/04/84	5	-	-	4	96	-	-	-
29/04/84	5	-	-	3	96	-	-	-
02/05/84	7	-	-	6	93	-	-	-
06/05/84	7	-	1	11	88	-	-	-
09/05/84	13	-	-	7	92	-	-	-
13/05/84	13	-	-	8	92	-	-	-
16/05/84	3	-	-	5	94	-	-	-
23/05/84	<1	-	-	3	96	-	-	-
27/05/84	2	-	-	3	97	-	-	-

Tableau 6: Qualité physico-chimique des eaux de la rivière Cassette - échantillonnage longitudinal de l'amont vers l'aval le 16 avril 1984.

Sous-bassin	Station d'échantillonnage ¹	pH	[H ⁺] (x 10 ⁻⁸ M)	[C-organique] (mg C/L)	[F] _T (x 10 ⁻⁶ M)	[SO ₄] (x 10 ⁻⁵ M)	Turbidité (unités NTU)
nord	C-6	6,48	33	10,1	1,4	3,2	1,70
	C-2	6,61	25	5,9	2,4	3,7	0,50
sud	C-5	6,23	59	8,0	1,7	4,2	0,35
	C-4	6,42	37	7,1	2,2	2,9	0,24
	C-3	6,57	27	6,7	2,3	3,3	0,44
-	C-1	6,85	14	6,2	2,6	3,8	0,42

¹ Pour la localisation des stations d'échantillonnage, voir la figure 2.

Tableau 7: Spéciation de l'aluminium dans les eaux de la rivière Cassette - échantillonnage longitudinal de l'amont vers l'aval le 16 avril 1984.

Sous-bassin	Station d'échantillonnage ²	Concentrations d'aluminium ($\mu\text{g/L}$) ¹						
		Sans dialyse				Avec dialyse		
		Al_T°	Al_T^{24}	Al_{NE}	Al_E	Al_D	Al_{DNE}	Al_{DE}
nord	C-6	132	88	41	91	21	9	12
	C-2	100	86	38	62	14	9	5
sud	C-5	174	182	51	123	21	11	10
	C-4	69	70	26	43	10	6	4
	C-3	130	116	5	125	15	6	9
-	C-1	97	88	40	57	15	11	4

¹ Définitions:

Al_T° = concentration totale à l'extérieur du sac à dialyse au début de la dialyse

Al_T^{24} = concentration totale à l'extérieur du sac à dialyse à la fin de la dialyse

Al_{NE} = concentration d'aluminium non-extractible avec oxine/MIBK

Al_E = concentration d'aluminium extractible = $\text{Al}_T^\circ - \text{Al}_{NE}$ (c'est-à-dire: obtenu par différence)

Al_D = concentration totale à l'intérieur du sac à dialyse à la fin de la dialyse

Al_{DE} = concentration d'aluminium extractible à l'intérieur du sac à dialyse à la fin de la dialyse

Al_{DNE} = concentration d'aluminium non-extractible à l'intérieur du sac à dialyse à la fin de la dialyse

² Pour la localisation des stations d'échantillonnage, voir la figure 2.

Tableau 8: Spéciation calculée pour l'aluminium dialysable et extractible (Al_{DE}) dans les eaux de la rivière Cassette - échantillonnage longitudinal de l'amont vers l'aval le 16 avril 1984.

Sous-bassin	Station d'échantillonnage	$[Al_{DE}]$ ($\mu g/L$)	Formes d'aluminium (%)						
			Al^{+3}	$AlOH^{+2}$	$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_4^-$	AlF^{+2}	AlF_2^+	$AlSO_4^+$
nord	C-6	12	-	-	10	89	-	-	-
	C-2	5	-	-	6	94	-	-	-
sud	C-5	10	-	2	24	69	2	3	-
	C-4	4	-	-	12	86	-	1	1
	C-3	9	-	-	7	92	-	-	-
-	C-1	4	-	-	1	99	-	-	-

4. DISCUSSION

4.1 Aspects analytiques

Considérant d'abord la spéciation de l'aluminium dans les eaux à l'embouchure de la rivière Cassette (tableau 5), signalons que les deux valeurs pour l'aluminium total sont généralement très similaires, $[Al_T^{\circ}]$ étant légèrement supérieure à $[Al_T^{2+}]$ comme on s'y attendrait s'il n'y avait que de légères diminutions par adsorption ou par dilution lors de la dialyse (LaZerte, 1984). À une occasion, cependant, l'écart entre $[Al_T^{\circ}]$ et $[Al_T^{2+}]$ est beaucoup plus important; il s'agit de l'échantillon prélevé le 9 mai, date à laquelle s'est également produit un pic de turbidité très prononcé (tableau 4). La différence entre $[Al_T^{\circ}]$ et $[Al_T^{2+}]$ pourrait s'expliquer alors par une sédimentation de l'aluminium particulaire au cours de la dialyse. Il s'ensuit que le pic de concentration en Al_T° noté à cette date correspondrait en bonne partie à un apport accru de sédiments en suspension.

Pour les échantillons prélevés lors de l'étude longitudinale de la rivière le 16 avril (tableau 7), les écarts entre $[Al_T^{\circ}]$ et $[Al_T^{2+}]$ sont généralement du même ordre de grandeur que ceux notés pour les échantillons prélevés à la station C-1 tout au long de l'étude; ce n'est qu'à la station C-6 que l'on constate une perte apparente plus importante (33%). Cet échantillon avait une turbidité beaucoup plus forte que les autres (tableau 6), ce qui suggère de nouveau que la différence entre $[Al_T^{\circ}]$ et $[Al_T^{2+}]$ résulte d'une sédimentation de l'aluminium particulaire.

Les concentrations d'aluminium extractible suivent de très près celles de l'aluminium total (figure 4). Même le pic en aluminium total du 9 mai s'accompagne d'un pic en aluminium extractible, suggérant à première vue que $[Al_E]$ comprend une partie associée aux solides en suspension (Al-adsorbé)*.

* Signalons que les valeurs de $[Al_E]$ sont obtenues par différence. Pendant l'extraction avec le MIBK, si l'aluminium particulaire était enlevé de la phase aqueuse sans passer en phase organique (par exemple, en se localisant à l'interface des deux phases), on l'estimerait par différence comme Al_E , même s'il n'était pas réellement "extractible".

Selon LaZerte (1984), la différence entre Al_E et Al_{DE} pour un échantillon d'eau donné permet d'estimer la concentration de l'aluminium lié à des molécules organiques polymères (poids moléculaire > 1000, c'est-à-dire exclues du sac à dialyse). Dans cette optique, nous avons cherché une relation entre ($[Al_E] - [Al_{DE}]$) et la concentration en carbone organique dans l'échantillon. En effet, de telles relations ont déjà été rapportées dans la littérature scientifique (Johnson et al., 1981; Campbell et al., 1984). Dans le cas présent, cependant, aucune relation ne semble exister (figure 6). L'absence de relation pourrait s'expliquer tout simplement par la petite taille de l'échantillon statistique ($n = 21$). Par ailleurs, le fait que les eaux de la rivière Casette soient nettement moins acides et moins chargées en aluminium que celles étudiées antérieurement (Johnson et al., 1981; Campbell et al., 1984), et qu'elles soient nettement sous-saturées par rapport à la gibbsite microcristalline, pourrait également expliquer cette observation. En effet, une relation directe entre $[Al\text{-"organique"}]$ et $[C\text{-organique}]$ ne peut être observée que s'il existe, aux teneurs les plus faibles de carbone organique, des quantités appréciables d'aluminium inorganique disponibles pour s'associer à des apports additionnels en carbone organique dissous, ce qui n'est pas le cas pour la rivière Casette.

4.2 Aspects géochimiques

Au printemps 1984, la fonte des neiges dans le bassin versant de la rivière Casette s'est déroulée de manière progressive, sans épisodes hydrologiques extrêmes, du 14 avril au 28 mai (figure 7b). Partant de valeurs inférieures à $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$ au début de la période d'étude, le débit a augmenté graduellement au cours des semaines suivantes pour atteindre son maximum ($6,9 \text{ m}^3/\text{s}$) le 10 mai. Une décrue progressive a suivi, le débit ayant diminué à environ $2 \text{ m}^3/\text{s}$ à la date du dernier prélèvement. À l'examen de la figure 7b, on constate que la fréquence d'échantillonnage a permis de bien circonscrire la crue.

La baisse printanière du pH dans les eaux à l'embouchure de la rivière Casette s'est avérée à peine perceptible; la valeur minimum de pH 6,45 fut notée le 6 mai lors de la remontée des eaux juste avant le pic de la crue (figure 7a). Quant aux concentrations totales en aluminium mesurées à cette station d'échantillonnage, elles ont fluctué relativement peu au cours de la période d'étude (figure 4). Seul le pic de concentration du 9 mai fait exception à cette généralisation. À cette même date, on a également observé un pic de turbidité très prononcé de même qu'un débit élevé. Tel que mentionné auparavant (section 4.1), ce pic de concentration en aluminium total semble correspondre en bonne partie à un apport accru de sédiments en suspension (c'est-à-dire, à un apport en Al particulaire). De tels pics en aluminium total ont été observés au printemps pour d'autres rivières de la Côte Nord, toujours dans des échantillons d'eau non filtrés (Brouard, 1984). Les résultats de la présente étude suggèrent que ces augmentations de concentration seraient imputables non pas à une mobilisation géochimique de l'aluminium dissous, mais plutôt à une érosion physique.

La spéciation de l'aluminium est également demeurée sensiblement constante au cours de la période printanière, les proportions relatives {Al-colloïdal + particulaire} : {Al-organique + adsorbé} : {Al-inorganique monomère} ayant peu varié (figure 4). Ce comportement contraste nettement avec les quelques résultats rapportés dans la littérature pour la période de la fonte des neiges, notamment en ce qui concerne l'évolution des concentrations de l'aluminium inorganique monomère (tableau 9). Ainsi, Driscoll et al. (1980) ont noté une augmentation de la concentration en aluminium total au printemps dans les eaux de Canachagala Creek, New York; c'était l'aluminium inorganique monomère qui contribuait le plus à cette augmentation. Dans le cas de deux ruisseaux situés sur le Bouclier canadien dans la région de Muskoka-Haliburton en Ontario, LaZerte (1984) a également observé des augmentations importantes des concentrations en aluminium inorganique monomère au printemps. Des résultats semblables ont aussi été rapportés pour la zone littorale du lac Whitepine, un lac situé à 90 km au nord de Sudbury, Ontario (Gunn et Keller, 1984). Par ailleurs, signalons qu'à chacun de ces sites les eaux avant la fonte des neiges étaient déjà beaucoup plus acides que celles de la rivière Casette; de plus, des baisses additionnelles de pH se sont produites lors de la fonte (tableau 9).

Étant donné que les apports atmosphériques en aluminium sont négligeables par rapport aux apports géologiques, on aurait peut-être anticipé que les concentrations totales en aluminium ($[Al]_T$) baissent au cours de la crue de printemps (phénomène de dilution, comme pour les cations majeurs: Ca^{+2} , Mg^{+2}). L'observation que les teneurs en aluminium dissous se maintiennent ou même augmentent légèrement à cette période de l'année indique qu'il doit y avoir un "réservoir" d'aluminium qui répond rapidement au cours de la crue. Différentes hypothèses pourraient, à priori, expliquer ce phénomène:

- (1) sans avoir de contact intime avec le sol, les eaux de fonte atteignent les eaux de ruisseau et y provoquent une baisse sensible de pH, ce qui amène une libération d'aluminium inorganique du fond même du ruisseau (sédiments récents; surfaces de roches avec revêtement d'hydroxydes d'aluminium récemment formé) - cf. Hall et al. (1980);
- (2a) les eaux de fonte pénètrent dans la couche superficielle du sol (organique, acide) et déplacent les eaux initialement présentes (riches en Al) vers le cours d'eau;
- (2b) les eaux de fonte (acides) pénètrent dans la couche superficielle du sol, s'équilibrent rapidement avec les phases solides présentes et acquièrent ainsi une charge appréciable en Al avant d'atteindre le cours d'eau.

Dans le cas présent, l'hypothèse (1) nous semble peu probable, la baisse de pH dans les eaux de la rivière Cassette étant si modeste. En ce qui concerne les deux autres explications, le maintien du fort pourcentage d'aluminium organique tout au long de la crue, même lors de la décrue

lorsque les teneurs en carbone organique dissous ont chuté de manière remarquable (tableau 3: 13, 16 et 23 mai), appuierait l'hypothèse (2a). Il en va de même pour l'observation que les formes organiques d'aluminium prédominent déjà aux stations d'échantillonnage situées les plus en amont (C-5,6). Signalons, par ailleurs, que cette stabilité apparente de la spéciation de l'aluminium contraste nettement avec la tendance rapportée par Johnson et al. (1981) pour les eaux de tête du ruisseau Falls Brook (New Hampshire); en étudiant l'évolution longitudinale de la spéciation de l'aluminium, ces derniers auteurs ont mis en évidence un changement progressif de formes inorganiques d'aluminium vers des formes organiques.

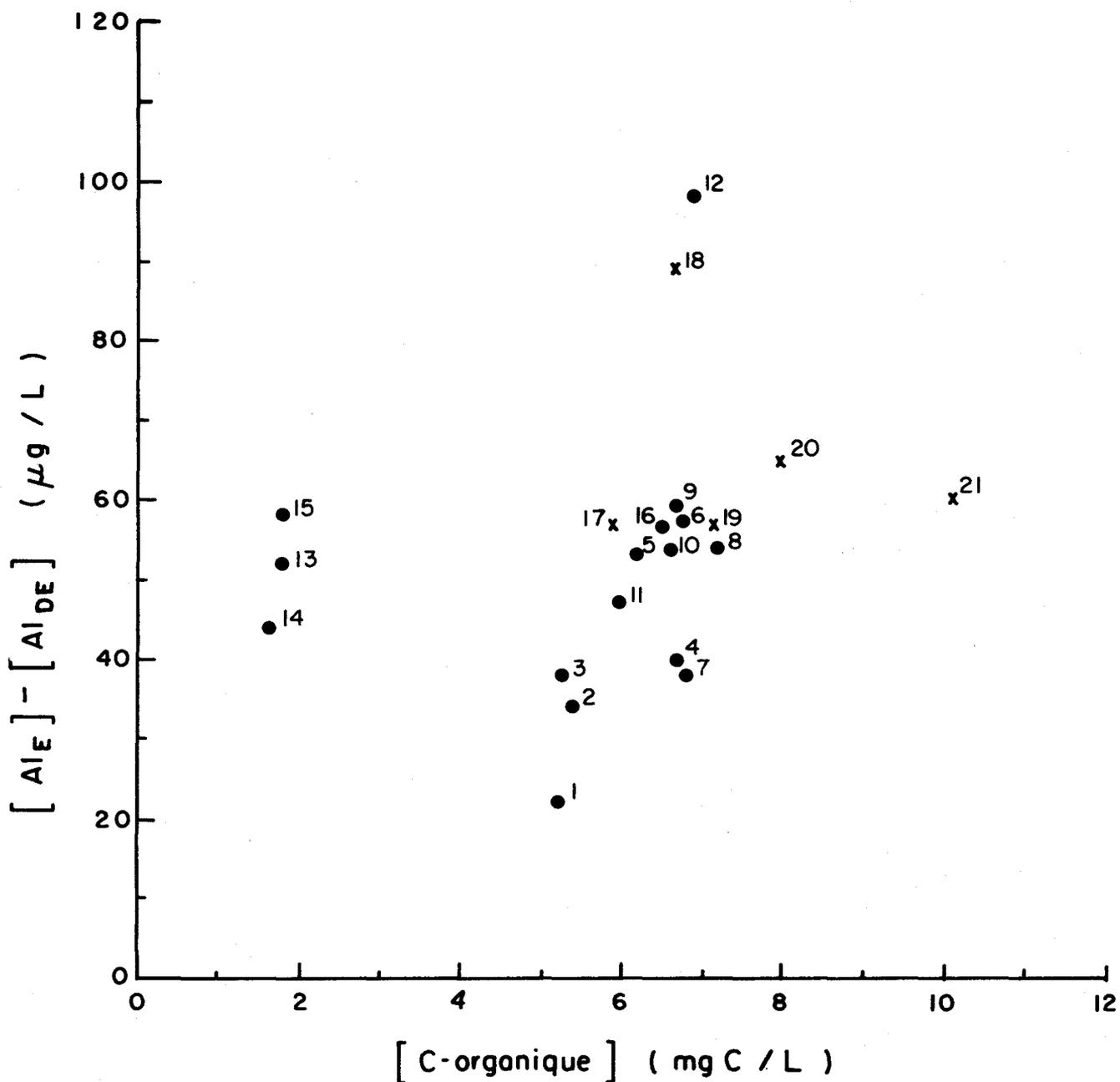


Figure 6: Relation entre la concentration de l'aluminium organique ($[Al_E] - [Al_{DE}]$) et la teneur en carbone organique dissous.

Les points 1 → 16 correspondent aux échantillons prélevés à l'embouchure de la rivière Cassette (station C-1); les points 17 → 21 représentent les échantillons prélevés aux stations C-2 à C-5.

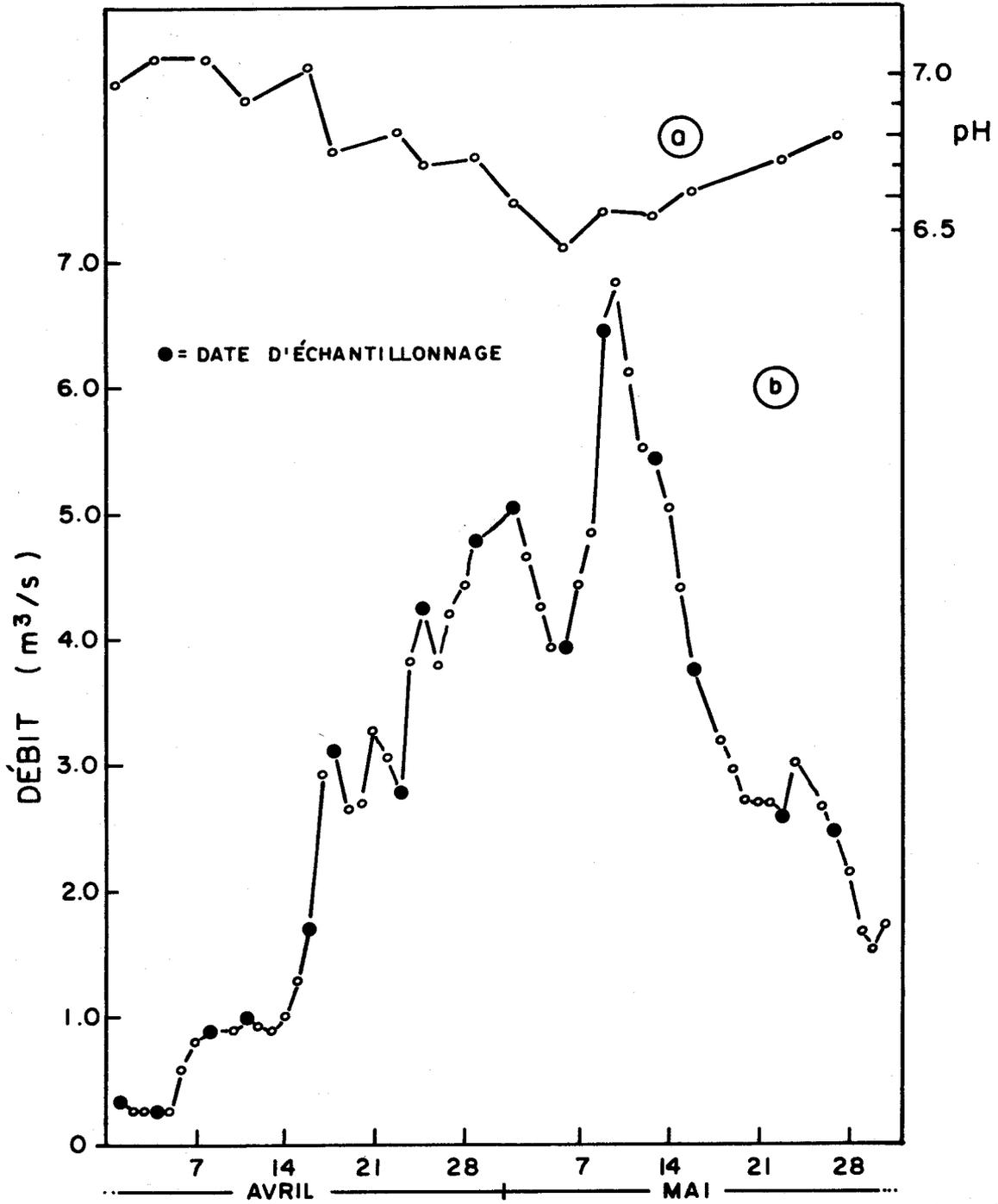


Figure 7: Évolution temporelle du débit et du pH des eaux à l'embouchure de la rivière Cassette au printemps 1984.

Tableau 9: Comportement géochimique de l'aluminium au printemps - comparaison avec des résultats de la littérature.

Endroit	pH	Comportement géochimique ¹				Référence
		Al T	Al inorg. monomère ²	Al organique	Al particulaire	
Canachagala Creek	4,7	+	++ (130 → 470)	0	0	Driscoll <u>et al.</u> 1980
Plastic Lake	4,3	±	+ (100 → 180)	- -		LaZerte (1984)
Paint Lake inflow	5,25	+	++ (40 → 145)	-		LaZerte (1984)
Whitepine Lake	4,5		+ (7 → 50)			Gunn et Keller (1984)
Rivière Cassette	6,45	+	0 (7 → 13)	0	0	cette étude

¹ Explication des symboles: augmentation marquée (++) ou modérée (+); concentration à peu près constante (0); diminution marquée (- -) ou modérée (-); concentration variable mais sans tendance générale (±).

² La gamme de variation des concentrations en Al inorganique monomère est indiquée entre parenthèses (concentrations initiales et maximums exprimées en µg Al/L).

5. RÉFÉRENCES

BAKER, J.P. et C.L. SCHOFIELD. (1980).

"Aluminium toxicity to fish as related to acid precipitation and Adirondack surface water quality". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 292-293.

BAKER, J.P. et C.L. SCHOFIELD. (1982).

"Aluminum toxicity to fish in acidic waters". Water Air Soil Pollut. 18: 289-310.

BENES, P. et E. STEINNES. (1974).

"In-situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters". Water Res. 8: 947-953.

BROUARD, D. (1984).

"Échantillonnage périodique de rivières à saumons de la Côte-Nord du Saint-Laurent (1982-1983)". Rapport de Gilles Shooner inc. au ministère des Pêches et des Océans du Canada. 22 p. et annexes.

BROUARD, D., LALUMIÈRE, R. et A. BOUDREAU. (1984).

"Les précipitations acides et la survie du saumon atlantique: essai de modélisation pour un bassin versant de la Côte-Nord du Saint-Laurent. Rapport sectoriel 1: Description du bassin expérimental et caractérisation des propriétés édaphiques". Rapport de Gilles Shooner inc. au ministère des Pêches et Océans du Canada. 53 p. et annexes.

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 No 145, 113 p., 1 annexe. (Pour Environnement Canada).

CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., BOUGIE, R., TESSIER, A. et J.P. VILLENEUVE. (1983a).

"Speciation of aluminum in acidic freshwaters". Anal. Chem. 55: 2246-2252.

CAMPBELL, P.G.C., STOKES, P.M. et J.N. GALLOWAY. (1983b).

"Effects of atmospheric deposition on the geochemical cycling and biological availability of metals". Proceedings, International Conference on Heavy Metals in the Environment, Heidelberg, 6-9 September, 1983, pp. 760-763.

CAMPBELL, P.G.C., BOUGIE, R., TESSIER, A. et J.P. VILLENEUVE. (1984).

"Aluminium speciation in surface waters on the Canadian Pre-Cambrian Shield". Verh. Internat. Verein. Limnol. 22: 371-375.

CRONAN, C.S. et C.L. SCHOFIELD. (1979).

"Aluminum leaching in response to acid precipitation: effects on high-elevation watersheds in the northeast". Science 204: 304-306.

DICKSON, W. (1978).

"Some effects of the acidification of Swedish lakes". Verh. Internat. Verein. Limnol. 20: 851-856.

DRISCOLL, C.T. (1980).

"Aqueous speciation of aluminum in the Adirondack region of New York State, USA". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 214-215.

DRISCOLL, C.T., BAKER, J.P., BISOGNI, J.J. et C.L. SCHOFIELD. (1980).

"Aluminum toxicity to fish in acidic waters". Nature 284: 161-164.

DRISCOLL, C.T. (1984).

"A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters". Intern. J. Environ. Anal. Chem. 16: 267-283.

GRAHN, O. (1980).

"Fishkills in two moderately acid lakes due to high aluminum concentrations". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 310-311.

HALL, R.J., LIKENS, G.E., FIANCE, S.B. et G.R. HENDRY. (1980).

"Experimental acidification of a stream in the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire". *Ecology* 61: 976-989.

HENDERSHOT, W.H., LALANDE, H. et A. DUFRESNE. (1984).

"Aluminum speciation and movement in three small watersheds in the southern Laurentians". *Water Pollut. Res. J. Can.* 19: 11-26.

HERRMANN, R. et J. BARON (1980).

"Aluminum mobilization in acid stream environments, Great Smoky Mountains National Park, USA". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 218-219.

HUNT, D.T.E. (1979).

"Filtration of water samples for trace metal determinations". Water Research Centre, Medmenham, U.K., Technical Report no TR104, 17 p.

JEFFRIES, D.S., COX, C.M. et P.J. DILLON. (1979).

"Depression of pH in lakes and streams in central Ontario during snowmelt". *J. Fish. Res. Board Can.* 36: 640-646.

JOHANNES, A.H., GALLOWAY, J.N. et D.E. TROUTMAN. (1980).

"Snow pack storage and ion release". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation". Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 260-261

JOHANNESEN, M. (1980).

"Aluminum, a buffer in acidic waters?". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 222-223.

JOHANNESEN, M. et A. HENRIKSEN. (1978).

"Chemistry of snow meltwater: changes in concentration during melting". *Water Resour. Res.* 14: 615-619.

JOHANNESSEN, M., SKARTVEIT, A. et R.F. WRIGHT. (1980).

"Streamwater chemistry before, during and after snowmelt". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 224-225.

JOHNSON, N.M. (1979).

"Acid rain: neutralization within the Hubbard Brook ecosystem and regional implications". Science 204: 497-499.

JOHNSON, N.M., DRISCOLL, C.T., EATON, J.S., LIKENS, G.E. et W.H. McDOWELL. (1981).

"Acid rain, dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire". Geochim. Cosmochim. Acta 45: 1421-1437.

LACHANCE, M., BROUARD, D., VAN COILLIE, R. et J.D. DUTIL. (1984).

"Composition chimique des eaux de la rivière Sainte-Marguerite en période de fonte". Water Pollut. Res. J. Can. (sous presse).

LAZERTE, B.D. (1984).

"Forms of aqueous aluminum in acidified catchments of central Ontario: a methodological analysis". Can. J. Fish. Aq. Sci. 41: 766-776.

MUNIZ, J.P. et H. LEIVESTAD. (1980a).

"Acidification-effects on freshwater fish". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 84-92.

MUNIZ, I.P. et H. LEIVESTAD. (1980b).

"Toxic effects of aluminum on the brown trout, Salmo trutta L". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos & A. Tollan (eds), SNSF Project, p. 320-321.

NORTON, S.A. (1977).

"Changes in chemical processes in soils caused by acid precipitation". Water Air Soil Pollut. 7: 389-400.

SCHOFIELD, C.L. et J.R. TROJNAR. (1980).

"Aluminum toxicity to brook trout (Salvelinus fontinalis) in acidified waters". Dans: "Polluted Rain", T.Y. Toribara, M.W. Miller & P.E. Morrow (eds), Plenum Press, New York, p. 341-366.

TURNER, R.C. (1969).

"Three forms of aluminum in aqueous systems determined by 8-quinolinolate extraction methods". Can. J. Chem. 47: 2521-2527.

TURNER, R.C. (1976).

"Effect of aging on properties of polynuclear hydroxyaluminum cations". Can. J. Chem. 54: 1528-1534.

U S EPA. (1979).

U.S. Environmental Protection Agency, "Methods for chemical analysis of water and wastes", rapport no EPA-600/4-79-020, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio.

VAN COILLIE, R., THELLEN, C. et Y. VIGNEAULT. (1983).

"Effets toxiques de l'aluminium chez les salmonidés en relation avec des conditions physico-chimiques acides". Rapport technique canadien des sciences halieutiques et aquatiques, No 1237, 88 p.

WEBER, J.H. (1983).

"Metal ion speciation studies in the presence of humic materials". Dans: "Aquatic and terrestrial humic materials", R.F. Christman et E.T. Gjessing (eds), Ann Arbor Sci. Publishers, Ann Arbor, pp. 315-331.

WESTALL, J.C., ZACHARY, J.L. et F.M.M. MOREL. (1976).

MINEQL, a computer program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous systems. Massachusetts Institute of Technology, Dept. Civil Eng., Tech. Report No 18, 91 pp.