

Record Number:

Author, Monographic: Campbell, P. G. C.//Dubreuil, B.//Hansen, H. J.

Author Role:

Title, Monographic: Comportement géochimique de l'aluminium dans quelques rivières à saumons de la Côte-Nord (golfe du Saint-Laurent)

Translated Title:

Reprint Status:

Edition:

Author, Subsidiary:

Author Role:

Place of Publication: Québec

Publisher Name: INRS-Eau

Date of Publication: 1988

Original Publication Date: Janvier 1988

Volume Identification:

Extent of Work: ix, 80

Packaging Method: pages

Series Editor:

Series Editor Role:

Series Title: INRS-Eau, Rapport de recherche

Series Volume ID: 214

Location/URL:

ISBN: 2-89146-212-2

Notes: Rapport annuel 1987-1988

Abstract: Rapport rédigé pour Pêches et Océans Canada
15.00\$

Call Number: R000214

Keywords: rapport/ ok/ dl

Comportement géochimique de
l'aluminium dans quelques
rivières à saumons de la Côte-Nord
(golfe du Saint-Laurent)

Rapport final

No de dossier MAS
16SD.FP707-6-3070
11SD.FP715-5-5286

INRS-Eau
Rapport scientifique no 214

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

Janvier 1988

P.G.C. Campbell
B. Dubreuil
H.J. Hansen

TABLE DES MATIÈRES

	<u>Page</u>
Résumé	vi
Abstract	viii
 1. Introduction	 1
2. Cadre et objectifs de l'étude	3
3. Description du territoire	3
4. Méthodologie	6
4.1 Échantillonnage	6
4.2 Analyse	9
5. Résultats	14
5.1 Étude intensive	14
5.2 Étude extensive	35
6. Discussion	44
6.1 Géochimie printanière des rivières de la Côte-Nord: ion H ⁺	44
6.2 Géochimie printanière des rivières de la Côte-Nord: aluminium .	49
6.2.1 Contrôle des concentrations de l'aluminium	49
6.2.2 Spéciation de l'aluminium dissous	52
7. Remerciements	57
8. Références bibliographiques	58
 ANNEXE A	 66
ANNEXE B	70
ANNEXE C	74

Liste des tableaux

	<u>Page</u>
Tableau 1: Échantillonnage intensif des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité - dates; types d'échantillon	7
Tableau 2: Échantillonnage extensif des rivières à saumons de la Côte-Nord du Golfe St-Laurent - noms des rivières et dates de prélèvements	8
Tableau 3: Résumé des méthodes analytiques employées dans les laboratoires de l'INRS-Eau et Ministère des Pêches et des Océans du Canada	13
Tableau 4: Qualité physico-chimique des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité - données statistiques sommaires	29
Tableau 5: Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - rivières de la Côte-Nord (rivière McDonald)	30
Tableau 6: Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - rivières de la Côte-Nord (rivière aux Rochers)	31
Tableau 7: Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - rivières de la Côte-Nord (rivière de la Trinité)	32
Tableau 8: Comparaison globale des eaux interstitielles et des eaux surnageantes - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	34
Tableau 9: Résultats analytiques pour l'échantillonnage extensif: autres rivières à saumons de la Côte-Nord (1986)	39
Tableau 10: Étude extensive - résultats de l'analyse de variance (1 critère: date d'échantillonnage)	41
Tableau 11: Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - rivières de la Côte-Nord (autres rivières)	42

Annexe

	<u>Page</u>
Tableau A.1: Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière McDonald (1986)	67
Tableau A.2: Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivières aux Rochers (1986)	68
Tableau A.3: Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière de la Trinité (1986)	69
Tableau B.1: Bilan ionique ($\mu\text{eq/L}$) de la rivière McDonald	71
Tableau B.2: Bilan ionique ($\mu\text{eq/L}$) de la rivière aux Rochers	72
Tableau B.3: Bilan ionique ($\mu\text{eq/L}$) de la rivière de la Trinité	73

Liste des figures

	<u>Page</u>
Fig. 1: Localisation géographique des rivières échantillonnées (Côte-Nord, Golfe du Saint-Laurent, Québec)	5
Fig. 2: Schéma analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium	12
Fig. 3: Débits journaliers moyens de la rivière Godbout (janvier - juin 1986)	19
Fig. 4: Étude intensive - variation temporelle du pH: (A) rivière McDonald, (B) rivière aux Rochers; (C) rivière de la Trinité	20
Fig. 5: Étude intensive - variation temporelle de la couleur: (A) rivière McDonald, (B) rivière aux Rochers; (C) rivière de la Trinité	21
Fig. 6: Étude intensive - variation temporelle du carbone organique (A) rivière McDonald, (B) rivière aux Rochers; (C) rivière de la Trinité	22
Fig. 7: Étude intensive - variation temporelle des sulfates: (A) rivière McDonald, (B) rivière aux Rochers; (C) rivière de la Trinité	23
Fig. 8: Étude intensive - variation temporelle des fluorures: (A) rivière McDonald, (B) rivière aux Rochers; (C) rivière de la Trinité	24
Fig. 9: Étude intensive - variation temporelle du calcium: (A) rivière McDonald, (B) rivière aux Rochers; (C) rivière de la Trinité	25
Fig. 10: Étude intensive - variation temporelle de l'aluminium dissous (o), de l'aluminium monomère non-échangeable (•) et de l'aluminium monomère échangeable (Δ): rivière McDonald	26
Fig. 11: Étude intensive - variation temporelle de l'aluminium dissous (o), de l'aluminium monomère non-échangeable (•) et de l'aluminium monomère échangeable (Δ): rivière aux Rochers	27
Fig. 12: Étude intensive - variation temporelle de l'aluminium dissous (o), de l'aluminium monomère non-échangeable (•) et de l'aluminium monomère échangeable (Δ): rivière de la Trinité	28

Fig. 13:	Relation entre pAl^{3+} et le pH - étude extensive. (A) gibbsite naturelle; (B) gibbsite microcristalline; (C) $Al(OH)_3(s)$ amorphe. Les points (■) correspondent aux rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité; les points (●) correspondent aux 13 autres rivières de la Côte-Nord	38
Fig. 14:	Relation entre le déficit anionique corrigé et les teneurs en carbone organique dissous, selon le modèle de LaZerte et Dillon (1984) - Rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.	48
Fig. 15:	Relation entre pAl^{3+} et le pH - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité. (A) = gibbsite naturelle; (B) = gibbsite microcristalline; (C) = $Al(OH)_3(s)$ amorphe	51
Fig. 16:	Relation entre l'aluminium organique monomère (Al_{CVR}) et le carbone organique dissous - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité	54

Résumé

Les rôles respectifs du carbone organique dissous (COD) et du pH, comme facteurs influençant la spéciation de l'aluminium, ont été évalués pour trois rivières à saumons de la Côte-Nord (rivières McDonald, aux Rochers, et de la Trinité) pendant l'hiver 1986 et la fonte printanière subséquente. La période initiale (début février à la mi-avril) s'est caractérisée par des valeurs de pH et de couleur relativement stables et des concentrations peu variables des autres paramètres (Ca^{+2} , F^- , NO_3^- , SO_4^{-2} , Al-dissous). Avec le début de la fonte printanière, plusieurs paramètres ont réagi: certains solutés ont démontré la dilution attendue (Ca^{+2} ; NO_3^- ; F^- ; SO_4^{-2}) alors que d'autres sont passés par des concentrations maximums (H^+ ; couleur, C-organique; Al-dissous). En effet, les trois rivières ont montré des baisses appréciables du pH pendant la période de fonte, ces pics d'acidité étant associés à des augmentations de la couleur d'eau et des concentrations en carbone organique; ceci suggère une implication importante des acides organiques dans la dépression printanière du pH.

Pendant la période de débits stables, avant la fonte printanière, la distribution de l'aluminium dissous parmi ses diverses formes est demeurée à-peu-près constante: Al-inorganique monomère, 10-15%; Al-organique monomère, 30-45%, Al-polynucléaire + Al-organique réfractaire, 40-60%. Cette distribution a été perturbée durant la période de crue: les deux formes d'aluminium monomères (inorganique + organique) ont contribué au pic d'aluminium dissous, alors que l'importance des formes non réactives de l'aluminium a diminué ($\rightarrow$ 20-30% de l'Al-filtrable).

En ce qui concerne les proportions relatives des différentes formes d'aluminium inorganique monomère en solution, la forme anionique, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, a prédominé nettement dans les trois rivières durant la période pré-fonte. Dès le début de la fonte, cependant, on a noté des changements importants dans la spéciation de l'aluminium. Signalons en particulier la contribution beaucoup plus importante des fluoro-complexes, AlF^{+2} et AlF_2^+ , et des hydroxo-complexes cationiques, AlOH^{+2} et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Après la fonte, la situation est retournée à la normale, une distribution dominée par $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$.

Des analyses de régression multiple furent réalisées séparément pour les deux périodes étudiées, à l'intérieur et à l'extérieur de la période de fonte, avec l'aluminium organique monomère comme variable dépendante. De cette analyse, il est ressorti clairement que les variables se comportaient de manière très différente pendant ces deux périodes. En dehors de la période printanière, le COD s'est avéré le prédicteur le plus utile; puisque les autres variables étaient toutes corrélées les unes aux autres, on ne pouvait les considérer comme variables indépendantes dans l'élaboration d'une équation prédictive. Par ailleurs, pendant la période de fonte les variables n'étaient plus inter-reliées, mais ensemble elles ne pouvaient expliquer que 50% de la variance des concentrations d'aluminium organique. Ces résultats laissent entendre que l'élaboration d'un modèle prédictif pour cette période critique sera difficile.

Comme complément à l'étude intensive des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité, on a aussi analysé, à quatre occasions en 1986 (février; mai; juillet; octobre), des échantillons d'eau prélevés aux embouchures des 13 autres rivières à saumons faisant partie du réseau de surveillance du Ministère des Pêches et des Océans. L'analyse de ces données a permis de classer les rivières selon divers paramètres physico-chimiques, en ordre de concentrations croissantes, mais elle n'a mis en évidence que relativement peu de différences significatives entre rivières.

Pour certains paramètres reliés à la spéciation de l'aluminium (Al monomère; Al monomère organique), les rivières Matamek et Pigou se distinguent des autres rivières (concentrations élevées). De même, pour la répartition de l'aluminium parmi ses différentes formes inorganiques monomères, calculée pour les différentes rivières, on a également noté des variations spatiales importantes. Deux grandes classes de rivières se sont distinguées. Dans la première on trouve plusieurs rivières dont le comportement géochimique ressemble à celui déjà décrit pour les trois rivières qui ont fait l'objet de l'échantillonnage intensif: en effet, ce sont les formes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et, à degré moindre, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ qui ont dominé la spéciation de l'aluminium inorganique dans les rivières des Escoumins, Laval, Mistassini, Washitshou, Etamamiou, au Tonnerre et du petit Mécatina. À celles-ci s'ajoute une seconde classe de rivières où les fluoro-complexes et les hydroxo-complexes cationiques ont assumé une importance appréciable, même pour les prélèvements hors printemps; il s'agit des rivières Matamek, Pigou, de la Corneille, Musquaro et du gros Mécatina.

Abstract

The roles of dissolved organic carbon (DOC) and ambient pH as factors determining aluminium speciation in three Atlantic salmon rivers (Quebec North Shore: McDonald, aux Rochers and de la Trinité rivers) have been evaluated for 1986 winter low flows and during the subsequent spring runoff. During the initial period (early February to mid-April) river flows were low and stable, and river water quality (pH, DOC, colour, Ca^{+2} , F^- , NO_3^- , SO_4^{-2} , filterable Al) showed little fluctuation between sampling dates. With the onset of snowmelt, most solutes exhibited the expected dilution behaviour, but several parameters demonstrated the opposite trend and attained maximum values during the peak flows ($[\text{H}^+]$; colour, DOC; filterable Al). In effect, all three rivers experienced a marked pH depression during the snowmelt period; the coincident peaks in acidity, water colour and dissolved organic carbon suggest an important contribution by organic acids to the spring pH minima.

During the period of stable river flows that preceded the spring thaw, the distribution of filterable Al among the various operationally defined forms was reasonably constant (monomeric inorganic Al 10-15%; monomeric organic Al 30-45%; non-reactive Al 40-60%). This distribution pattern was perturbed somewhat during the snowmelt period: both monomeric forms of aluminum contributed to the peak in filterable Al, whereas the non-reactive forms of aluminum (polynuclear species + non-reactive forms associated with fulvic or humic acids) declined in importance ($\rightarrow$ 20-30% filterable Al).

The distribution of aluminum among its various inorganic complexes, as calculated with a chemical equilibrium model, also showed marked fluctuations during the study period. The aluminate anion, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, dominated the calculated speciation of dissolved inorganic aluminum for all three rivers during the winter low flows. With the advent of spring runoff, however, the pH depression led to the virtual disappearance of this species; the fluoro-Al complexes (AlF^{+2} and AlF_2^+) together with the cationic hydroxy-Al complexes (AlOH^{+2} and $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) assumed much greater importance. Even during this period of low pH, however, the calculated proportion of the free Al^{+3} ion never exceeded 25%. As the pH rose after the spring flood, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ again became the dominant inorganic species in solution.

Multiple regression analyses were performed for the two study periods, before and during spring runoff, with monomeric organic aluminum as the dependent variable and DOC, filterable-Al, pH, and fluoride as predictors. Very different results were obtained within and outside the flood period: $[\text{organic Al}] = 0.48x[\text{Al}]_f - 0.89x\text{pH} + 4.57$ during the spring runoff; $[\text{organic Al}] = 0.34x[\text{DOC}] + 0.14$ outside the snowmelt period. In periods with stable water flow, DOC was the most important predictor; since the other variables were interrelated under these conditions, they could not be considered as independent variables in the development of a predictive equation. During spring runoff the predictors were not interrelated, but together they could only explain 50% of the variance, suggesting that a predictive model may not be not feasible for this critical period.

As a complement to the intensive study of the McDonald, aux Rochers and de la Trinité rivers, water samples were also collected on four occasions in 1986 (February; May; July; October) from the lower reaches of the 13 other rivers included in the monitoring network maintained by the Department of Fisheries and Oceans on the north shore of the Gulf of Saint Lawrence. Based on these limited analytical results (n=60), the rivers could be ranked in order of increasing concentrations for various physical-chemical parameters; however, relatively few differences proved to be statistically significant.

For certain parameters related to Al speciation (monomeric Al; monomeric organic Al), the Matamek and Pigou rivers exhibited significantly higher concentrations than the other rivers; no river-to-river differences were noted for the other measured Al speciation parameters. The calculated distribution of aluminum among its various inorganic complexes did, however, show apparent spatial differences. Two broad groups of rivers could be distinguished on this basis. The first comprised those rivers exhibiting temporal trends in Al speciation that correspond closely to those described for the three intensively studied rivers: in effect, the aluminate anion, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, and to a lesser degree $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, dominated the calculated Al speciation for the des Escoumins, Laval, Mistassini, Washitshou, Etamamiou, au Tonnerre and du petit Mécatina rivers. For the second group of rivers, the fluoro-Al complexes (AlF^{+2} and AlF_2^+) together with the cationic hydroxy-Al complexes (AlOH^{+2} and $\text{Al}(\text{OH})_2^+$) assumed much greater importance, even outside the snowmelt period: the Matamek, Pigou, de la Corneille, Musquaro and du gros Mécatina rivers made up this group.

1. Introduction

Pour un bassin versant situé sur le Bouclier canadien et soumis à des précipitations acides, on note souvent une mobilisation de métaux du milieu terrestre vers le milieu aquatique (Mn, Zn et surtout Al) - pour des revues récentes de la littérature, voir LaZerte (1986) et Campbell et al. (1985). En ce qui concerne l'habitat faunique, plusieurs conséquences biologiques de cette mobilisation peuvent être envisagées (ex.: influence directe sur les poissons à différents stades de vie; action sur des organismes inférieurs leur servant de proie). Pour un métal donné, les effets biologiques réels dépendront, entre autres, des formes de métal présentes dans le milieu, c'est-à-dire de sa "spéciation".

Soulignons que la mobilisation des métaux est généralement de nature épisodique, suite à des événements hydrologiques particuliers (ex.: fonte de la neige; crue automnale) qui font varier la qualité physico-chimique des eaux courantes. Il s'agit souvent de changements physico-chimiques assez brusques ($\Delta[H^+]$, $\Delta[M]_T$, $\Delta[\text{ligands}]$), se produisant pendant de courtes périodes de temps lors d'événements de forts débits (temps de parcours plutôt courts). Par exemple, des baisses de pH se manifestent dans les eaux de ruissellement au printemps dans plusieurs régions géographiques du monde: Norvège (Johannessen et al., 1980); New York (Johannes et al., 1980); Ontario (Jeffries et al., 1979), Québec (Lachance et al., 1983; Jones et al., 1986). 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 ichthyologique (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 tels le phytoplancton, le zooplancton, le benthos et les amphibiens (Driscoll, 1980; Herrmann et Baron, 1980; Clark et LaZerte, 1985).

En fonction d'une analyse semblable à celle énoncée plus haut, le ministère fédéral des Pêches et des Océans a voulu vérifier si de telles conditions se produisent dans les rivières à saumons de la Côte-Nord du golfe du fleuve St-Laurent. Dans ce cadre, comme projet complémentaire à l'étude globale de la rivière Cassette réalisée par la firme G. Shooner Inc. pour le compte du ministère (Brouard et Lachance, 1985), on a suivi les changements de spéciation de l'aluminium survenant dans l'eau de rivière Cassette au cours de la fonte des neiges au printemps 1984 (Campbell et Bougie, 1984). La baisse printanière du pH dans les eaux à l'embouchure de la rivière Cassette s'est avérée à peine perceptible (pH minimum 6.45) et les concentrations totales en aluminium ont fluctué relativement peu au cours de la période d'étude. Par ailleurs, la spéciation de l'aluminium est également demeurée sensiblement constante pendant la fonte des neiges, les proportions des différentes formes d'aluminium ayant peu varié. L'aluminium "organique + adsorbé" s'est avéré la forme prédominante du métal tout au long de l'étude, alors que la contribution de l'aluminium inorganique monomère est demeurée toujours très faible.

Ce comportement de la rivière Cassette contraste nettement avec les quelques résultats rapportés dans la littérature pour la période de la fonte des neiges (Driscoll et al., 1980; Gunn et Keller, 1984; LaZerte, 1984; Thomassin et Campbell, 1985, Thomassin et al., 1986), notamment en ce qui concerne l'évolution des concentrations de l'aluminium inorganique monomère. En effet, il nous a semblé prématuré de vouloir transposer ces résultats à d'autres rivières à saumons de la Côte-Nord. Des chutes de pH beaucoup plus importantes que celle subie par la rivière Cassette ont été notées au printemps pour d'autres rivières dans la région (G. Verreault, Ministère des Pêches et des Océans du Canada, communication personnelle, 1985); on s'attendrait à ce que le comportement géochimique de l'aluminium dans ces rivières au printemps soit également différent de celui noté dans la rivière Cassette.

2. Cadre et objectifs de l'étude

La présente étude avait pour objectif général de tester la généralité des résultats géochimiques obtenus sur la rivière Cassette au cours du printemps 1984, c'est-à-dire de vérifier si d'autres rivières de la Côte-Nord avaient des comportements printaniers semblables à celui mis en évidence dans le bassin de la rivière Cassette, notamment en ce qui concerne la géochimie de l'aluminium. Elle avait comme objectifs spécifiques (i) de suivre les changements de spéciation d'aluminium survenant dans l'eau des rivières de la Trinité, McDonald et aux Rochers au cours de la fonte des neiges (1986), et (ii) de fournir des données saisonnières de spéciation d'aluminium pour 2 de ces 3 cours d'eau ainsi que pour 13 autres rivières de la Côte-Nord.

Signalons que les trois rivières étudiées intensivement sur le plan géochimique (de la Trinité; McDonald; aux Rochers) ont également fait l'objet d'études biologiques au cours de l'hiver et du printemps 1986. Ces projets, menés par la Direction de l'Habitat du poisson du Ministère des Pêches et des Océans (MPO), ont impliqué l'étude de la survie et du développement d'oeufs de saumon incubés dans l'eau des rivières (frayères naturelles). La présente étude s'est greffée aux activités de recherche du ministère, afin de fournir des renseignements complémentaires relatifs à la spéciation de l'aluminium.

3. Description du territoire

Les 16 rivières échantillonnées coulent à travers le bouclier précambrien avant de se jeter dans le golfe Saint-Laurent (figure 1). Cette région appartient à la province géologique de Grenville (Sharma et Franconi, 1975) et est qualifiée de "sensible" aux dépôts acides (Shilts, 1981) en raison de sa constitution de granite et de gneiss. Plus précisément, on y retrouve des roches cristallophyliennes (gneiss gris et granitiques et roches charnockitiques), des anorthosites, des roches acides et des gabbros. La roche-mère est principalement recouverte de matériaux non-calcaires; on retrouve cependant des dépôts carbonatés le long de la côte bordant les îles

de la Minganie (près de Havre-Saint-Pierre). Le caractère peu altérable de l'assise rocheuse confère aux eaux de ce territoire une oligotrophie prononcée (Duthie et Ostrofsky, 1975).

Les isothermes de température moyenne annuelle traversent le territoire parallèlement au fleuve, celui de 1.5°C joignant Baie-Trinité et celui de 0°C Blanc-Sablon (Ferland et Gagnon, 1974). Les précipitations totales annuelles varient entre 102 et 132 cm. La fraction nivale se situe aux alentours de 35-40%.

L'aire d'étude est située vers l'aval du gradient des concentrations en sulfates observées dans les précipitations (CNRC, 1981) ainsi que dans les milieux lacustres (Langlois et al., 1983; 1985; Bobée et al., 1982). L'importance des retombées acides décroît du sud-ouest vers le nord-est, ce qui fait que les rivières de la Côte-Nord sont affectées à des degrés divers par les polluants aéroportés, selon leur localisation géographique. Ces rivières peuvent supporter diverses espèces de poissons dont, entre autres, l'anguille d'Amérique (Anguilla rostrata), l'épinoche à neuf épines (Pungitius pungitius), l'épinoche à trois épines (Gasterosteus aculeatus), le meunier rouge (Catostomus catostomus), l'omble de fontaine (Salvelinus fontinalis), et le saumon atlantique (Salmo salar) (Power et al., 1973).

Signalons que cette région a déjà fait l'objet d'un échantillonnage couvrant l'ensemble du territoire: échantillonnage mensuel de 23 rivières de la Haute et Moyenne Côte-Nord (juin 1981 - juillet 1982); échantillonnage périodique de 21 rivières de la Haute, Moyenne et Basse Côte-Nord (1982 - 1983). À partir de l'analyse de ces premiers résultats, le ministère des Pêches et Océans du Canada a établi un réseau de surveillance impliquant le suivi physico-chimique de 15 rivières à saumons, réparties entre Tadoussac et Blanc-Sablon (figure 1). La présente étude a porté sur ces mêmes rivières.

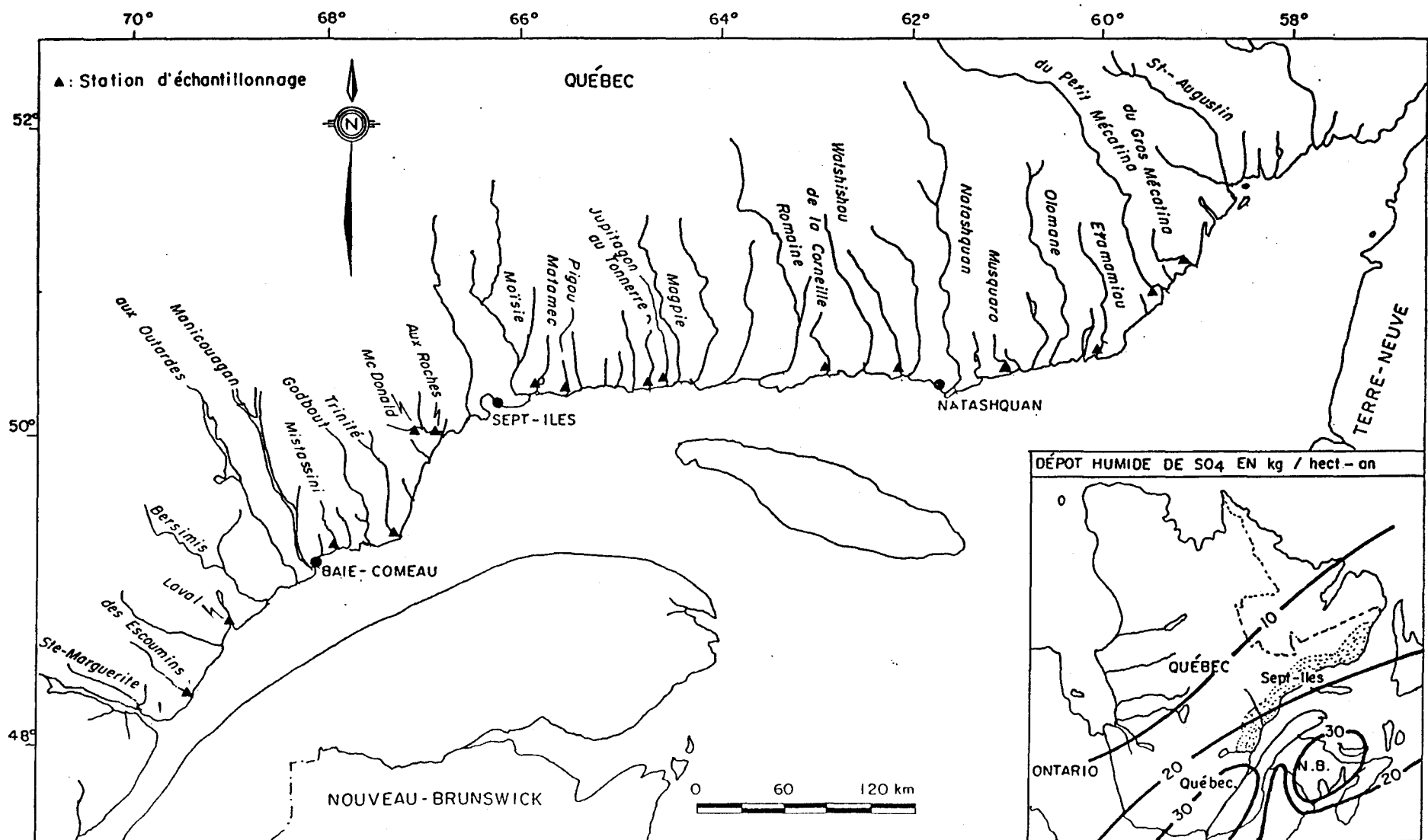


Figure 1: Localisation géographique des rivières échantillonnées (Côte-Nord, Golfe du Saint-Laurent, Québec).

4. Méthodologie

4.1 Échantillonnage

Au cours de l'hiver et du printemps 1986 (février → juin), aux frayères déjà choisies par le Ministère des Pêches et des Océans du Canada sur les rivières de la Trinité, aux Rochers et McDonald, des échantillons d'eau (1 L) étaient prélevés par le technicien du ministère et envoyés dans des glacières au laboratoire de l'INRS-Eau à Québec. D'autres échantillons (500 mL), prélevés en parallèle et aux mêmes sites, étaient acheminés au laboratoire du MPO. Les bouteilles en polyéthylène servant à l'échantillonnage étaient lavées au préalable à l'acide chlorhydrique (50% v/v), rincée à l'eau déminéralisée (ultrapure) au laboratoire, et rincées de nouveau sur le terrain avec de l'eau de la rivière. Tel qu'indiqué dans le tableau 1, la fréquence d'échantillonnage de ces trois rivières s'intensifiait au cours de la période critique de la fonte des neiges.

À chaque date d'échantillonnage on prélevait un échantillon de l'eau de la rivière au dessus de la frayère. De plus, à plusieurs occasions (voir tableau 1) on prélevait de l'eau interstitielle se trouvant dans la frayère elle-même. L'eau interstitielle était échantillonnée à l'aide d'une pompe en plastique reliée par un tuyau (en Tygon) à une bouteille en polyéthylène (capacité 1 L) à fond perforé, laquelle avait été enfouie dans le substrat à l'automne 1985. L'eau était donc prélevée à une profondeur d'environ 15-20 cm dans la frayère. En arrivant au site d'échantillonnage, le technicien actionnait la pompe, rejetait les premiers 50 mL d'eau sortant du tuyau, et ensuite prélevait un échantillon d'environ 900 mL d'eau interstitielle.

Comme complément à cette étude intensive, le personnel du ministère a également prélevé, à quatre occasions (février, mai, juillet et octobre 1986), des échantillons d'eau à l'embouchure de chacune des rivières de la Côte-Nord qui font partie du réseau de surveillance écologique du ministère. Les noms des rivières échantillonnées, ainsi que les dates de cet échantillonnage extensif, figurent dans le tableau 2.

Tableau 1: Échantillonnage^a intensif des rivières de la Trinité, aux Rochers et McDonald - dates; types d'échantillon.

<u>Prélèvement</u>	Date (1986)		
	<u>De la Trinité</u>	<u>Aux Rochers</u>	<u>McDonald</u>
1	4/2	4/2	5/2 (s)
2	20/2	20/2	19/2 (s)
3	6/3	5/3	5/3 (s)
4	25/3	25/3	26/3
5	2/4	2/4	1/4
6	7/4 (s)	7/4 (s)	7/4 (s)
7	15/4	-	-
8	17/4	17/4	-
9	19/4	18/4	18/4 (s)
10	21/4	21/4	-
11	24/4 (s)	24/4 (s)	23/4
12	25/4 (s)	25/4 (s)	25/4
13	-	28/4 (s)	-
14	29/4 (i)	29/4 (s)	29/4 (s)
15	3/5 (s)	3/5 (s)	3/5 (s)
16	-	6/5 (s)	5/5 (s)
17	14/5 (s)	14/5 (s)	-
18	4/6 (s)	4/6 (s)	5/6 (s)
19	17/10(s)	17/10(s)	-

Note:

- (a) Sauf indication contraire, deux échantillons d'eau furent prélevés à chaque date; s = échantillon d'eau surnageante seulement;
i = échantillon d'eau interstitielle seulement.

Tableau 2: Échantillonnage extensif des rivières à saumons de la Côte-Nord du St-Laurent - noms des rivières et dates de prélèvements.

Rivière	Bassin versant (km ²)	Dates d'échantillonnage (1986)			
au Tonnerre	694	}	4/2	13/5	15/7
de la Corneille	559				
du Gros Mécatina	992				
du Petit Mécatina	19580				
Etamamiou	3030				
Jupitagon	218				
Matamek	684				
Musquaro	3626				
Pigou	172	}	6/2	14/5	16/7
Watshishou	1065				
des Escoumins	798				
Laval	648	}	4/2	14/5	16/7
Mistassini	165				
aux Rochers	4170	}	4/2	14/5	16/7
de la Trinité	562				

4.2 Analyse

Généralités analytiques. Les réactifs utilisés dans la présente étude étaient généralement de qualité analytique (ACS), sinon de grade ultrapur (acide nitrique). L'eau ultrapure employée pour la préparation des solutions de réactifs ou d'étalons analytiques provenait d'un système commercial (Millipore Milli Q3-R0/Milli Q2) qui assurait d'abord de l'osmose renversée, suivie de l'échange ionique, d'un traitement au charbon actif et d'une filtration finale (0.2 μm).

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 ensuite elle était rincée à l'eau désionisée puis finalement à l'eau ultrapure.

Spéciation de l'aluminium. Pour déterminer la spéciation physique d'un métal présent dans les eaux naturelles, il faut séparer ses différentes formes en fonction de leurs dimensions physiques; cette séparation s'effectue généralement par filtration ou encore par dialyse. Dans le cas de l'aluminium, la filtration sur membranes en polycarbonate (0.4 μm ; Nuclepore; rincées au préalable à l'eau ultrapure) s'avère un moyen efficace pour réaliser cette séparation; lors de la mise au point de notre système de filtration, on n'a constaté ni de pertes d'aluminium (ex.: par adsorption) ni de contamination (Campbell et al., 1983). Cette approche fut donc adoptée pour le présent projet.

Normalement l'étape de séparation physique précède la détermination de la spéciation chimique d'un métal. Dans le cas de l'aluminium plusieurs approches analytiques s'offrent pour déterminer sa spéciation. La procédure que nous avons retenue s'inspire de celle proposée par Rogeberg et Henriksen (1985). Elle fait appel à l'échange cationique, qui permet de différencier entre l'aluminium inorganique et l'aluminium associé à la matière fulvique ou humique (Campbell et al., 1983; Driscoll, 1984). Les dosages de

l'aluminium se faisaient par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (Al total; Al filtrable) ainsi que par colorimétrie. Cette dernière étape impliquait la réaction de l'aluminium avec le catéchol violet, un réactif colorimétrique qui ne réagit qu'avec l'aluminium monomère (Dougan et Wilson, 1974). Cette approche analytique a permis de différencier entre l'aluminium particulaire, l'aluminium "dissous" ($< 0.4 \mu\text{m}$), et l'aluminium dissous monomère (inorganique ou organique); le schéma analytique intégral est présenté dans la figure 2.

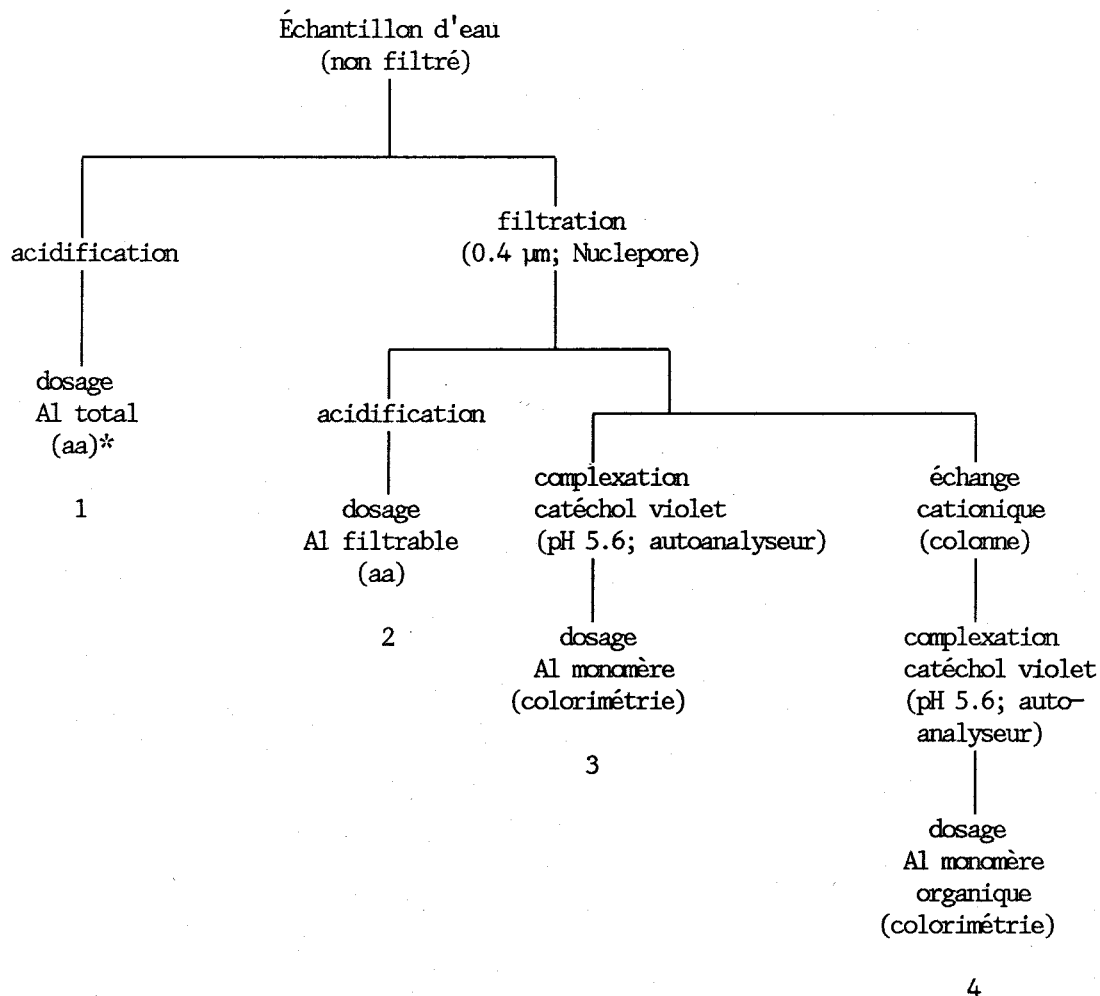
La distribution de l'aluminium parmi ses différentes formes inorganiques monomères était calculée à partir des valeurs de pH, de $[\text{F}]_{\text{T}}$ et de $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$, à l'aide d'un modèle mathématique rendant compte des équilibres chimiques impliqués (Westall et al., 1976; Campbell et al., 1982; 1984a,b). Le modèle mathématique tenait compte des formes d'aluminium suivantes:

aquo ion	Al^{3+}
hydroxo-complexes	AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_4^-
fluoro-complexes	AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-}
sulfato-complexes	AlSO_4^+ , $\text{Al(SO}_4)_2^-$
précipité d'hydroxyde d'aluminium	$\text{Al(OH)}_3(\text{s})$

Notons que cette liste ne comprend pas de complexes polynucléaires ni de complexes organiques. Nous avons donc employé les valeurs d'aluminium inorganique monomère (voir figure 2) comme données d'entrée pour le modèle mathématique. 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 insatisfaisante des données thermodynamiques de base (Nordstrom et al., 1979).

Dosages de paramètres complémentaires. Outre les mesures de spéciation de l'aluminium, on a également déterminé quelques paramètres complémentaires (exigés pour les calculs de la spéciation de l'aluminium inorganique monomère): pH, couleur, carbone organique dissous (laboratoire de l'INRS-Eau); fluorures totaux, sulfates totaux (laboratoire du MPO). Les méthodes analytiques employées dans les deux laboratoires sont résumées dans le tableau 3.

Figure 2: Schéma analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium (cf. Henriksen et Røgeberg, 1985).



Déductions possibles

- 1 Al_T = Al total
- 2 Al_F = Al filtrable = Al "dissous"
- 1-2 Al_P = Al particulaire
- 3 Al_{FCV} = Al monomère (inorganique + organique)
- 4 Al_{FCVR} = Al monomère organique
- 2-3 Al_{FP} = Al polynucléaire
- 3-4 $Al_{FCV-FCVR}$ = Al monomère inorganique

* Note: aa = spectrophotométrie d'absorption atomique (four au graphite).

Tableau 3: Résumé des méthodes analytiques employées dans les laboratoires de l'INRS-Eau et de Pêches et Océans Canada.

Labo	Paramètre	Approche analytique
INRS	Couleur	Filtration sur membrane de polycarbonate (0.40 µm; Nuclepore) et mesures par colorimétrie à 400 nm à l'aide d'un autoanalyseur.
	Carbone organique dissous	Conversion en CO ₂ par digestion humide en milieu oxydant et sous irradiation UV, puis mesure de conductivité après combinaison avec une solution de NaOH dans un autoanalyseur.
	pH	Mesure par électrode sélective aux ions H ⁺ après avoir ajouté 150 µL de NaCl 1M par 15 mL d'échantillon pour augmenter la force ionique. Étalonnage à l'aide de solutions tampon commerciales.
	Al total	Mesure par absorption atomique à four de graphite après acidification d'une portion d'échantillon à raison de 2 µL HNO ₃ par mL d'échantillon. Étalonnage externe à l'aide de dilutions d'une solution étalon commerciale d'aluminium.
	Al total filtré	Comme dans le cas précédent sauf que la portion d'échantillon est filtrée sur membrane de polycarbonate (0.40 µm; Nuclepore) avant l'acidification.
	Al monomère total	Filtration sur membrane de polycarbonate (0.40 µm; Nuclepore) et réaction avec le catéchol violet à pH 5.6, puis mesure de l'absorbance du complexe formé à 590 nm à l'aide d'un autoanalyseur.
	Al monomère	Comme dans le cas précédent sauf que l'échantillon est passé sur une colonne à échange de cations avant la réaction colorimétrique.
Ministère des Pêches et des Océans du Canada	Fluorures Sulfates	Mesure par chromatographie ionique après filtration sur membrane (0.45 µm; Millipore). Vérification périodique des résultats de la chromatographie par mesures électrochimiques (électrode sélective aux ions F ⁻) après décomplexation des fluoro-complexes (tampon TISAB).
	Calcium	Mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme, après acidification à raison de 2 µL HNO ₃ par mL d'échantillon.

5. Résultats

5.1 Étude intensive

Eaux de surface

La campagne d'échantillonnage intensif des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité, qui s'est déroulée du 4 février au 5 juin 1986, avait pour but de suivre la variation temporelle de la qualité de l'eau des trois rivières avant et pendant la fonte printanière des neiges. Aucune de ces rivières n'étant jaugée en 1986, on ne dispose pas de données hydrométriques pour la période d'étude. De telles données sont cependant disponibles pour la rivière Godbout, dont le bassin versant se trouve immédiatement à l'ouest de celui de la rivière de la Trinité. Alors, pour suivre la progression de la crue printanière dans les bassins versants qui nous intéressaient, nous nous sommes servis de la rivière Godbout comme "substitut" aux 3 rivières à l'étude.

À l'examen des débits journaliers présentés sur la figure 3, on note que la fonte des neiges dans le bassin versant de la rivière Godbout au printemps 1986 s'est produite en deux phases entre la mi-avril et la fin de mai. Lors de la montée initiale des eaux (29/4 - 3/5), le débit journalier de la rivière a atteint un maximum d'environ $250 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($159 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2}$); ce premier pic de la crue a été suivi d'un second (12/5 - 16/5), plus modeste ($200 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; $127 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2}$) mais d'une durée comparable.

Pendant la période s'étalant du 4 février au 5 juin 1986, de 13 à 16 prélèvements ont été effectués aux stations sur les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité. Partant d'un rythme d'échantillonnage plutôt lent (bihebdomadaire), on a progressivement augmenté la fréquence des prélèvements au cours de la crue printanière (jusqu'à 2 ou 3 prélèvements par semaine). Cette stratégie d'échantillonnage a permis de bien circonscrire la crue, en particulier la première montée des eaux (voir la figure 3, où se trouvent les dates d'échantillonnage juxtaposées à l'hydrogramme printanier de la rivière Godbout).

Les données brutes relatives à la variation temporelle de la spéciation de l'aluminium ($[Al-tot]$, $[Al-dis]$, $[Al-CV]$, ...) dans les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité figurent dans l'Annexe A, aux tableaux A.1 à A.3. Les résultats d'analyse pour d'autres paramètres physico-chimiques y sont également présentés; il ne s'agit pas de la gamme complète de paramètres déterminés (ceux-ci seront compilés et publiés par le Ministère des Pêches et des Océans du Canada), mais plutôt de ceux qui sont susceptibles d'influencer la spéciation de l'aluminium (pH, $[F^-]$, $[SO_4^{-2}]$, $[C-organique]$, couleur). Des statistiques sommaires pour ces divers paramètres sont présentés dans le tableau 4.

Certaines de ces données physico-chimiques sont reprises sur les figures 4 à 12, qui permettent de visualiser l'évolution temporelle de la qualité de l'eau des rivières au cours du printemps (eaux de surface). L'examen de ces graphiques fait ressortir quelques points saillants:

- La période s'étalant du début février au 10 avril, qui correspond à des débits décroissants (décrue suivant une petite fonte à la fin janvier) suivi d'une période d'étiage prolongée, se caractérise par des valeurs de pH et de couleur relativement stables et des concentrations peu variables en sulfates, en fluorures, en carbone organique ainsi qu'en aluminium dissous.
- Avec le début de la fonte printanière (15 avril), plusieurs paramètres réagissent: certains solutés sont sujets à la dilution attendue (Ca^{+2} ; F^- ; SO_4^{-2}) alors que d'autres passent par des concentrations maximums (H^+ ; couleur; C-organique, Al-dissous).
- Les trois rivières montrent des baisses appréciables du pH pendant la période de fonte (figure 4). Pour chaque rivière deux minimums de pH se succèdent, à des périodes qui correspondent de près aux deux pics de la crue (comparer figures 3 et 4). Les valeurs de pH les plus basses se manifestent à l'occasion de la première montée des eaux:

McDonald, pH 5.26; aux Rochers, pH 4.86;
De la Trinité, pH 5.21.

- À ces chutes de pH correspondent des augmentations appréciables de la couleur et des concentrations en **carbone organique** (figures 5 et 6).
- Les teneurs en **sulfates** diminuent du début à la fin de la crue pour les trois rivières. Dans deux cas, cependant, cette diminution se voit précédée d'une légère augmentation des concentrations de sulfates au tout début de la fonte (rivières aux Rochers et de la Trinité - figures 7B et 7C: 15-24 avril). Une telle augmentation se produit également dans le cas de la rivière McDonald, mais plus tôt (5-26 mars) et de manière plus étalée dans le temps (figure 7A). Le **calcium** et les **fluorures** sont également sujets à la dilution au cours de la fonte et leur comportement ressemble à celui des sulfates (figures 8 et 9).
- Parallèlement aux changements résumés jusqu'ici, les concentrations en **aluminium dissous** tendent à augmenter lors de la fonte, et ceci en dépit de l'augmentation appréciable (jusqu'à 25 fois) des débits (figures 10 à 12). Cette tendance se manifeste davantage dans le cas de la rivière de la Trinité (figure 12); pour les rivières McDonald et aux Rochers, les concentrations d'Al dissous s'avèrent plus variables que dans le cas de la Trinité (figures 10 et 11), mais néanmoins plus élevées que pendant la période d'étiage qui a précédé la fonte. Les valeurs moyennes observées pendant le premier pic de la crue (23/4 au 7/5) se rangent dans l'ordre:

aux Rochers	6.7 ± 1.5 µM (max. 9.5 µM)
	180 ± 40 µg/L (max. 256 µg/L)
> McDonald	5.9 ± 1.3 µM/L (max. 7.6 µM)
	160 ± 35 µg/L (max. 205 µg/L)
> de la Trinité	5.5 ± 0.4 µM (max. 6.2 µM)
	148 ± 11 µg/L (max. 167 µg/L)

- Les concentrations en **aluminium inorganique monomère** passent elles aussi par des valeurs maximums durant la fonte des neiges. Partant de valeurs plutôt faibles ($<0.8 \mu\text{M}$), les concentrations augmentent dès le début de la fonte et atteignent leur maximum à la même date (3/5) dans les trois rivières, ce qui correspond au premier pic de la crue:

McDonald, $2.3 \mu\text{M}$; aux Rochers, $2.4 \mu\text{M}$; de la Trinité, $2.4 \mu\text{M}$.

Les concentrations diminuent après cette première montée des eaux; tout en se maintenant à des niveaux supérieurs ($1.2 \mu\text{M}$) à ceux de la période pré-fonte, elles ne montrent pas de réponse évidente lors de la seconde phase de la crue (14/5).

- Les teneurs en **aluminium organique monomère** suivent de près celles en Al dissous et montrent elles aussi des valeurs maximums au printemps. Les valeurs moyennes observées durant la première phase de la fonte (23/4 au 7/5) sont semblables pour les trois rivières:

McDonald, $2.8 \pm 0.5 \mu\text{M}$; aux Rochers, $2.9 \pm 1.0 \mu\text{M}$; de la Trinité, $2.7 \pm 0.3 \mu\text{M}$

À partir des concentrations en aluminium inorganique monomère, et en tenant compte des données physico-chimiques complémentaires (pH, $[\text{F}^-]$, $[\text{SO}_4^{-2}]$), on a calculé la spéciation théorique de l'aluminium pour les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité (tableaux 5 à 7). Les calculs indiquent que les concentrations mesurées d'Al inorganique monomère dépassent parfois la limite de solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (voir section 6.2.1).

En ce qui concerne les proportions relatives des différentes formes d'aluminium inorganique monomère en solution, la forme anionique, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, prédomine nettement dans toutes les trois rivières durant la période pré-fonte. Le dihydroxo-complexe, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, est la seule autre forme dont la contribution relative dépasse 5%. Dès le début de la fonte, cependant,

on assiste à des changements très importants dans la spéciation de l'aluminium. Signalons en particulier la contribution beaucoup plus importante des fluoro-complexes, AlF^{2+} et AlF_2^+ , et des hydroxo-complexes cationiques, AlOH^{2+} et Al(OH)_2^+ , pendant la fonte. Tel qu'indiqué dans les tableaux 5 à 7, l'importance relative de ces formes d'aluminium croît au dépens de celle de l'ion aluminate, Al(OH)_4^- . Après la fonte, la situation retourne à la normale, c'est-à-dire à celle qui prévalait en hiver, une distribution dominée par Al(OH)_4^- et Al(OH)_2^+ .

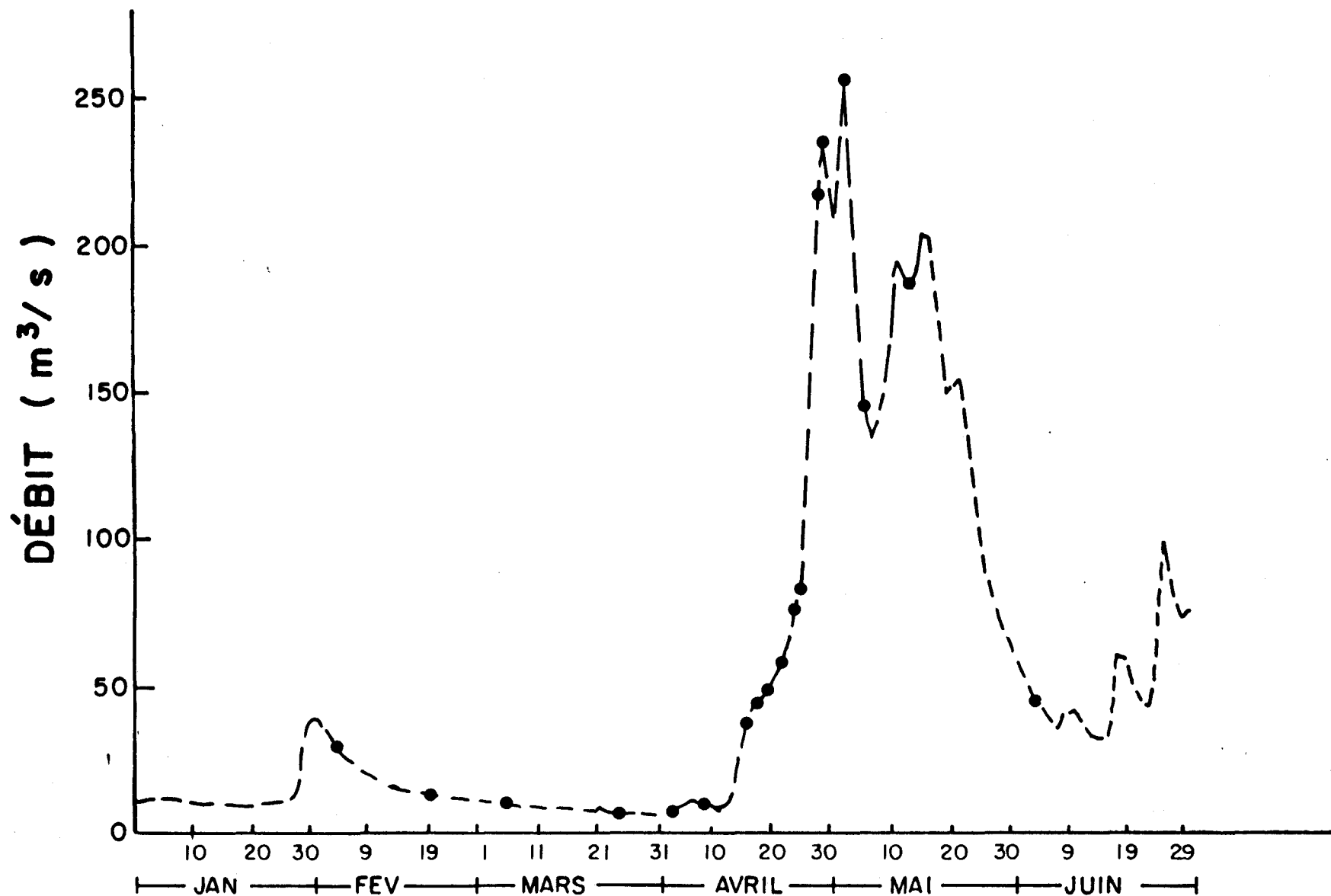


Figure 3: Débits journaliers moyens de la rivière Godbout (janvier - juin, 1986). Les dates d'échantillonnage des rivières Aux Rochers et/ou De la Trinité sont indiquées par le symbole (●) (cf. tableau 1).

ÉTUDE INTENSIVE pH

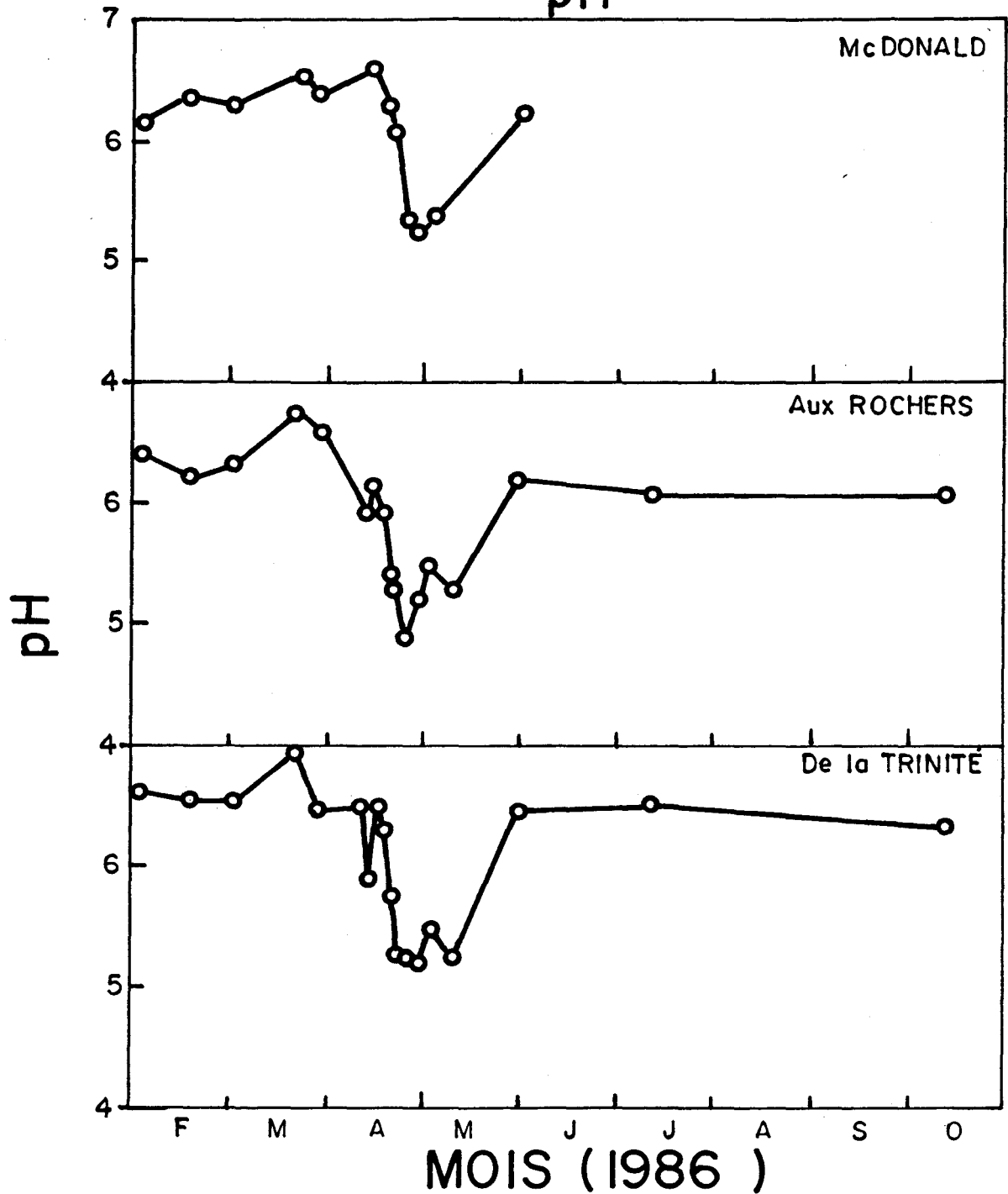


Fig. 4: Etude intensive - variation temporelle du pH: (A) rivière McDonald; (B) rivière aux Rochers; (C) rivière de la Trinité.

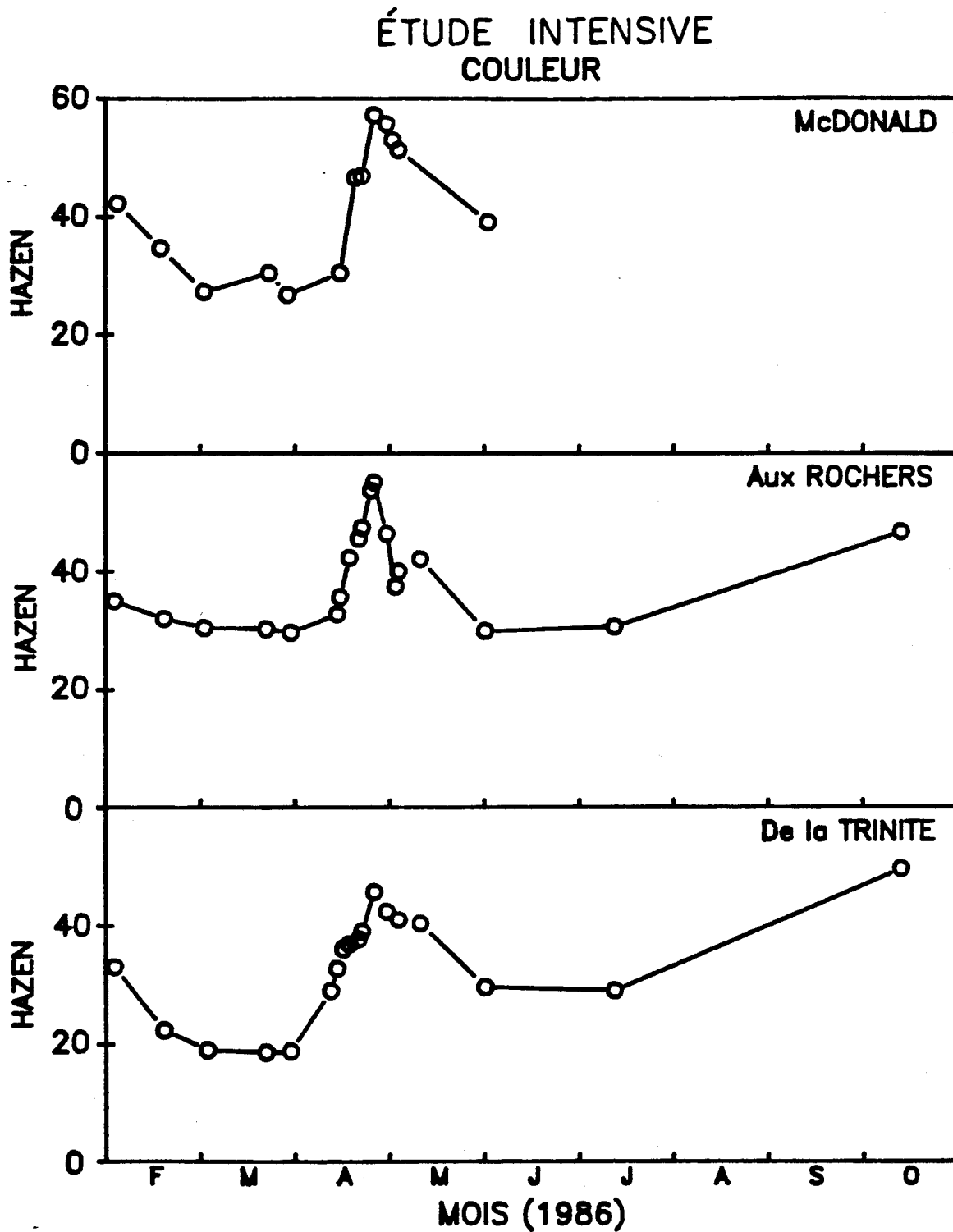


Fig. 5: Étude intensive - variation temporelle de la couleur: (A) rivière McDonald, (B) rivière Aux Rochers; (C) rivière De la Trinité.

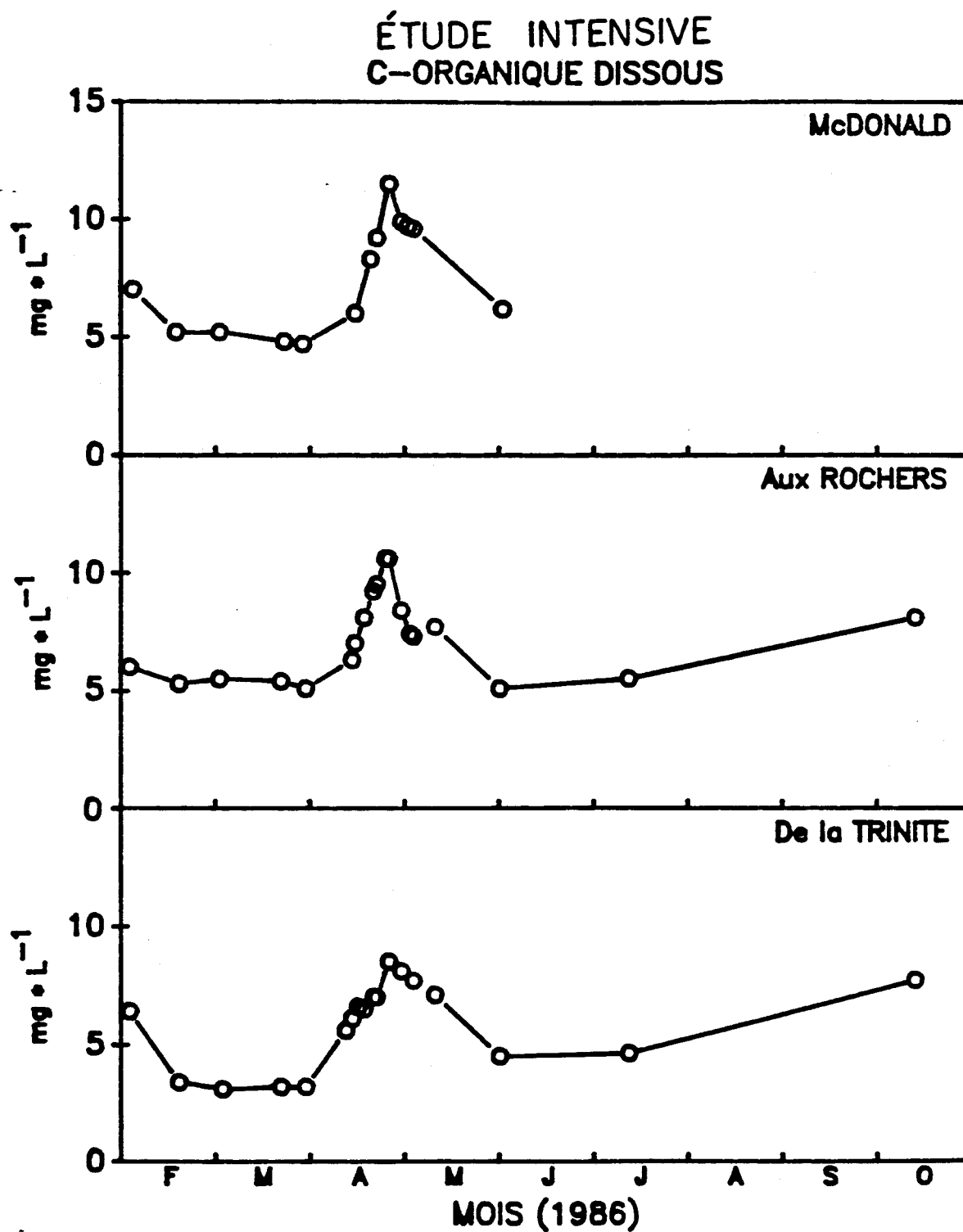


Fig. 6: Étude intensive - variation temporelle du carbone organique (A) rivière McDonald, (B) rivière Aux Rochers; (C) rivière De la Trinité.

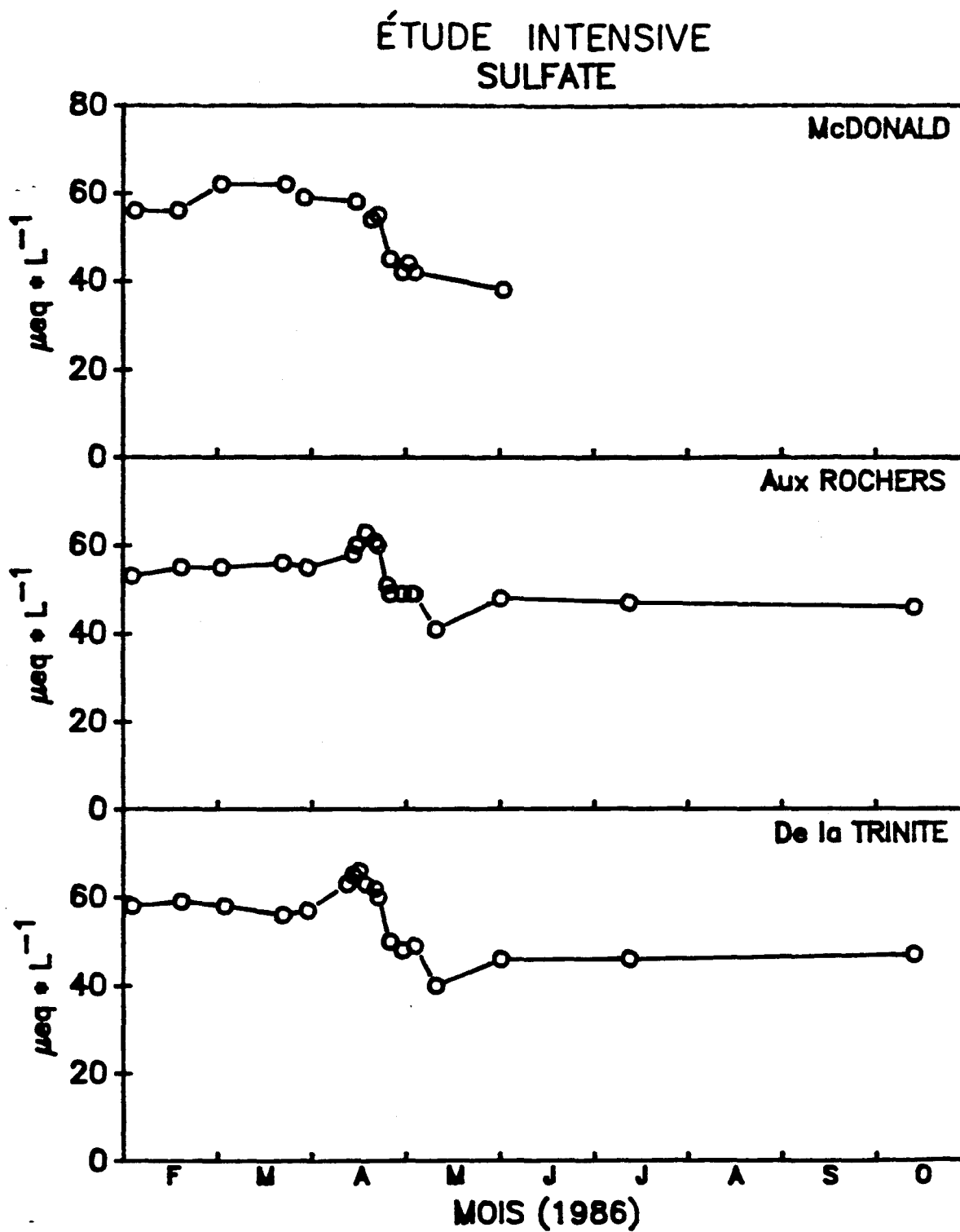


Fig. 7: Étude intensive - variation temporelle des sulfates: (A) rivière McDonald, (B) rivière Aux Rochers; (C) rivière De la Trinité.

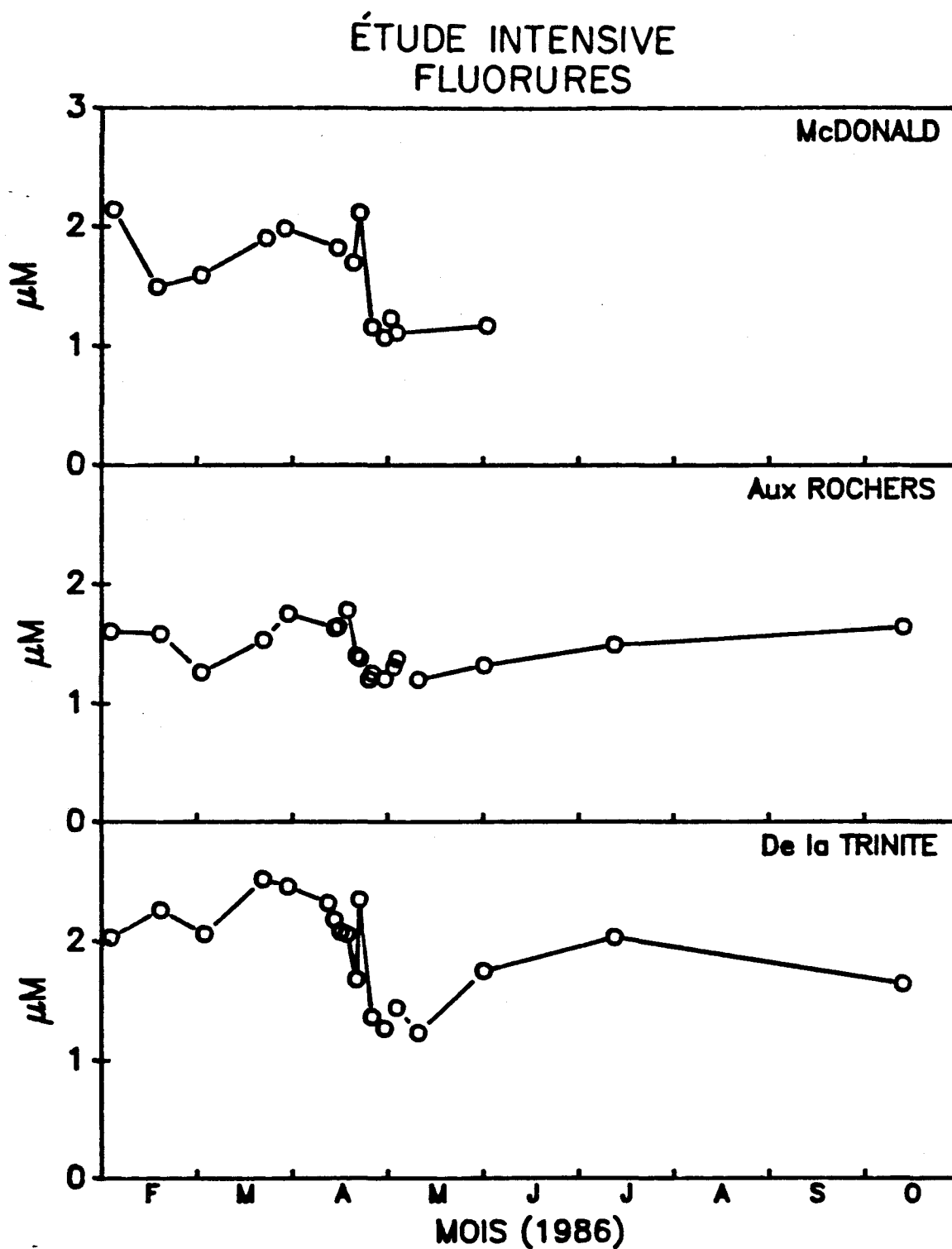


Fig. 8: Étude intensive - variation temporelle des fluorures: (A) rivière McDonald, (B) rivière Aux Rochers; (C) rivière De la Trinité.

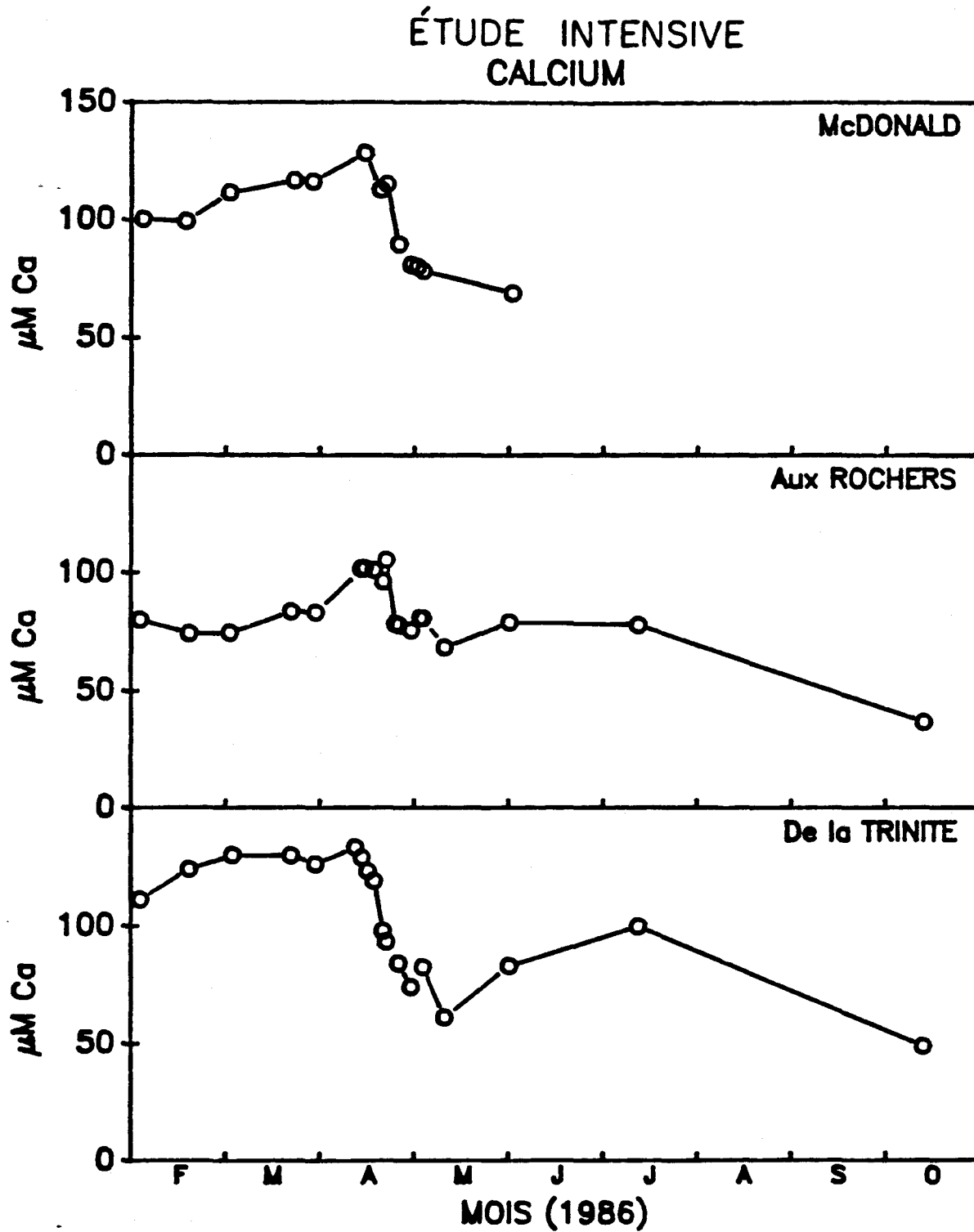


Fig. 9: Étude intensive - variation temporelle du calcium: (A) rivière McDonald, (B) rivière Aux Rochers; (C) rivière De la Trinité.

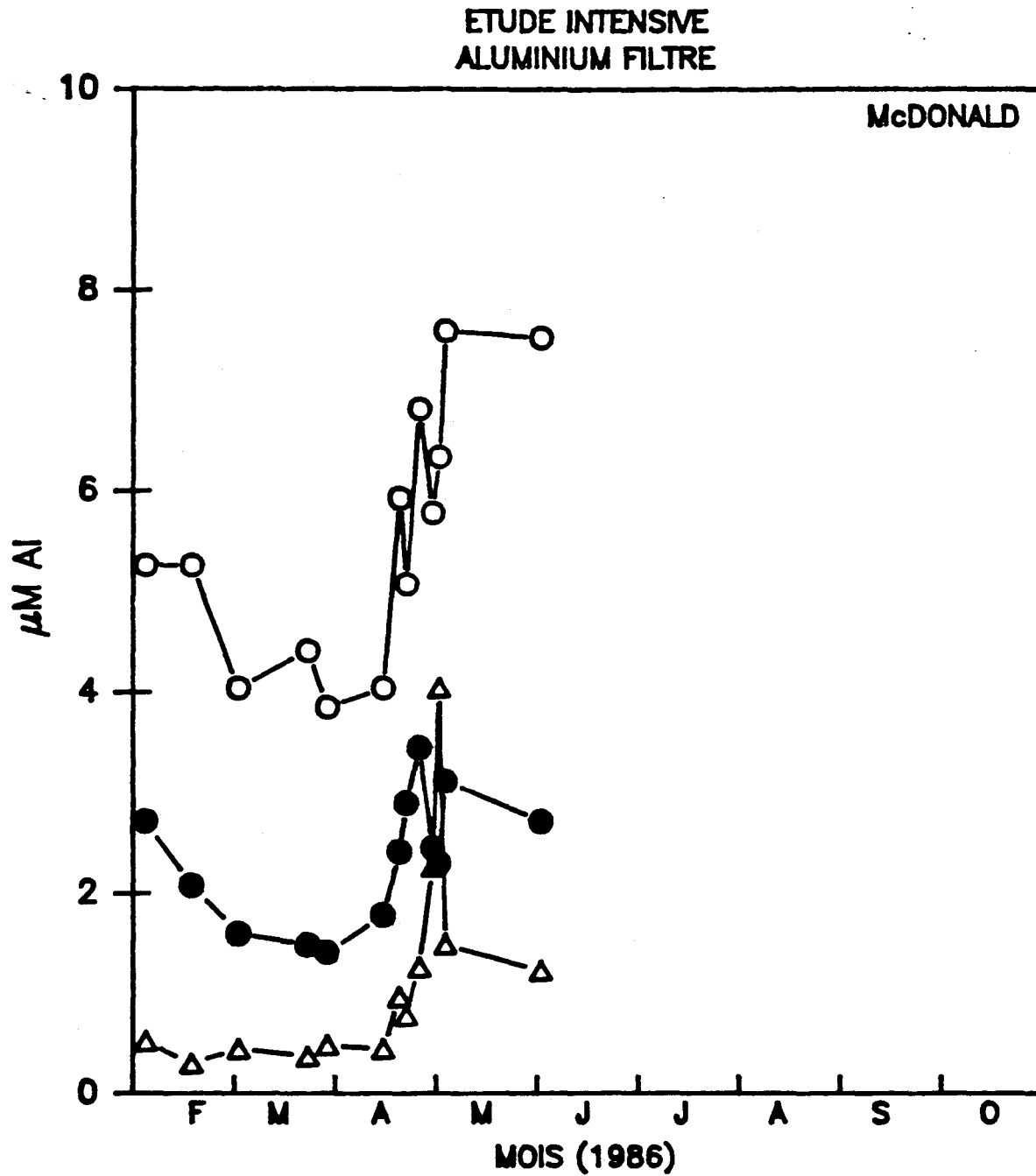


Fig. 10: Étude intensive - variation temporelle de l'aluminium-dissous ($\circ$), de l'aluminium monomère non-échangeable ($\bullet$) et de l'aluminium monomère échangeable (Δ): rivière McDonald.

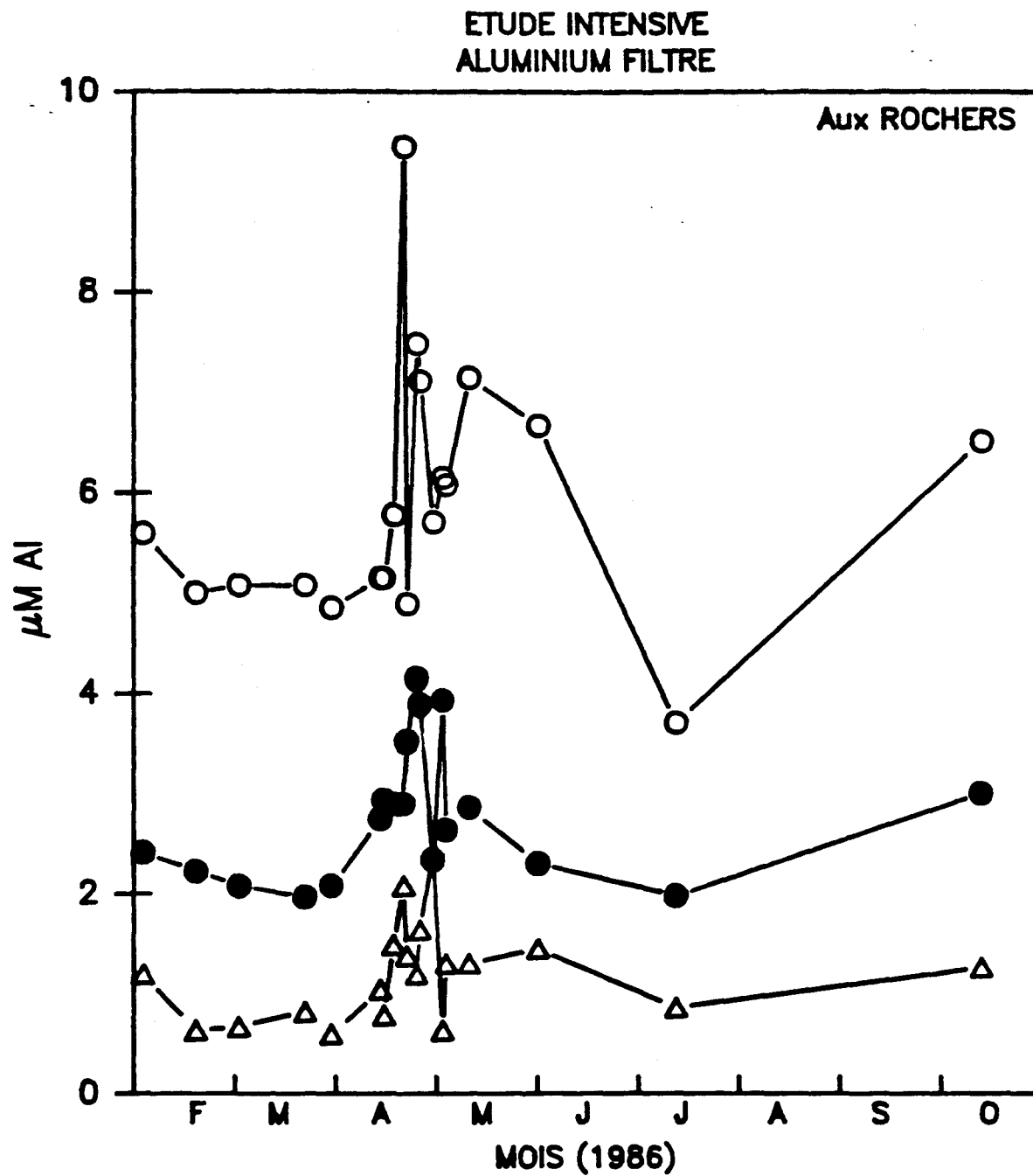


Fig. 11: Étude intensive - variation temporelle de l'aluminium dissous (o), de l'aluminium monomère non-échangeable (•) et de l'aluminium monomère échangeable (Δ): rivière Aux Rochers.

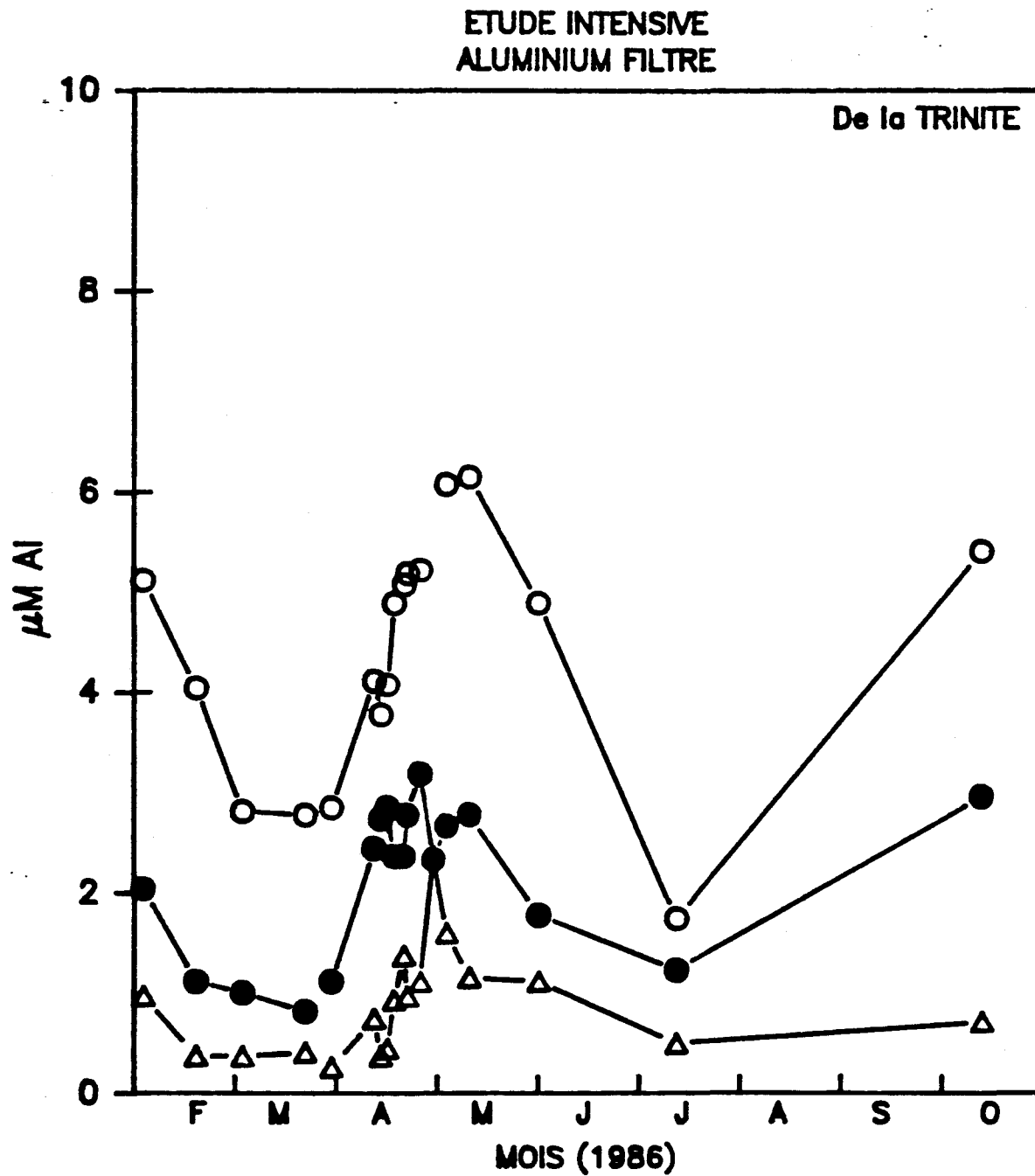


Fig. 12: Étude intensive - variation temporelle de l'aluminium dissous (○), de l'aluminium monomère non-échangeable (●) et de l'aluminium monomère échangeable (Δ): rivière De la Trinité.

Tableau 4: Qualité physico-chimique des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité - données statistiques sommaires.

Paramètre ^{a,b}	Rivière					
	McDonald		aux Rochers		de la Trinité	
	moyenne $\pm \sigma$	gamme	moyenne $\pm \sigma$	gamme	moyenne $\pm \sigma$	gamme
C-organique	7.5 $\pm$ 2.3	4.7 - 11.5	7.3 $\pm$ 1.8	5.1 - 10.6	5.9 $\pm$ 1.8	3.1 - 8.5
couleur	42 $\pm$ 11	27 - 57	39 $\pm$ 8	30 - 55	33 $\pm$ 9	19 - 50
fluorures	1.6 $\pm$ 0.4	1.1 - 2.1	1.5 $\pm$ 0.2	1.2 - 1.8	1.9 $\pm$ 0.4	1.2 - 2.5
sulfates	52 $\pm$ 8	38 - 62	52 $\pm$ 6	41 - 63	55 $\pm$ 8	40 - 66
pH	5.76	5.3 - 6.6	5.49	4.9 - 6.7	5.46	5.2 - 6.9
Al-TOT	6.4 $\pm$ 1.1	4.9 - 7.8	7.1 $\pm$ 1.8	4.0 - 10.5	5.7 $\pm$ 1.9	2.9 - 9.8
AL-DIS	5.5 $\pm$ 1.3	3.9 - 7.6	5.9 $\pm$ 1.3	3.7 - 9.5	4.4 $\pm$ 1.3	1.7 - 6.2
AL-CV	3.5 $\pm$ 1.4	1.9 - 6.3	4.0 $\pm$ 0.9	2.7 - 5.5	3.0 $\pm$ 1.1	1.2 - 4.7
AL-CVR	2.3 $\pm$ 0.6	1.4 - 3.5	2.8 $\pm$ 0.7	2.0 - 4.2	2.1 $\pm$ 0.8	0.8 - 3.2
Al-ECH	1.1 $\pm$ 1.0	0.3 - 4.0	1.2 $\pm$ 0.5	0.6 - 2.4	0.9 $\pm$ 0.5	0.3 - 2.4
Al-POLY	2.1 $\pm$ 0.9	0.0 - 3.6	2.0 $\pm$ 1.0	0.0 - 4.5	1.5 $\pm$ 0.6	0.0 - 2.6
(AlECH/AlDIS) x 100	19 $\pm$ 16	6 - 64	20 $\pm$ 7	10 - 42	18 $\pm$ 6	9 - 29
(AlECH/AlCV) x 100	28 $\pm$ 14	13 - 64	30 $\pm$ 8	14 - 51	28 $\pm$ 9	12 - 50
(AlPOLY/AlDIS) x 100	39 $\pm$ 16	0 - 58	32 $\pm$ 12	0 - 47	33 $\pm$ 16	1 - 63

Notes:

^a Toutes les concentrations sont exprimées en μ -moles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unités Hazen), le pH et les sulfates (μ -eq/L).

^b Explication du code: AlCV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet); AlCVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations; AlECH = aluminium monomère échangeable = AlCV - AlCVR; AlTOT = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré); AlDIS = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 μ m, puis acidifié); Al-POLY = aluminium polynucléaire + aluminium organique réfractaire = AlDIS - AlCV.

Tableau 5: Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - rivières de la Côte-Nord (rivière McDonald).

Date	Rivière ^a	[Al] ^b (μM)	Contribution relative (%)					
			Al ³⁺	AlOH ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH ₄) ⁻	AlF ₂ ⁺	AlF ₂ ⁺
05/02	McDonald(S)	0.51*	-	3	30	54	4	9
19/02	" (S)	0.29	-	1	17	81	-	-
05/03	" (S)	0.45*	-	1	20	78	-	1
26/03	" (S)	0.37	-	-	9	91	-	-
	" (I)	0.71*	-	1	10	89	-	-
01/04	" (S)	0.48*	-	2	16	81	-	1
	" (I)	0.37	-	1	13	85	-	1
18/04	" (S)	0.44	-	-	6	94	-	-
23/04	" (S)	0.96*	-	1	20	76	1	2
	" (I)	1.00*	-	2	22	73	1	2
25/04	" (S)	0.78*	-	4	33	47	5	11
	" (I)	1.37*	1	6	41	37	6	9
29/04	" (S)	1.26	9	18	30	2	27	14
03/05	" (S)	2.26	14	24	30	1	24	7
05/05	" (S)	2.18*	8	20	36	2	23	11
07/05	" (S)	1.49	9	20	34	2	24	11
05/06	" (S)	1.22*	-	2	26	69	1	2

^a Type d'échantillon : (S) = eau surnageante; (I) : eau interstitielle.

^b Un astérisque indique que la solution est sursaturée par rapport à la phase solide Al(OH)₃(s) (Gibbsite microcrystalline).

Tableau 6: Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - rivières de la Côte-Nord (rivière aux Rochers).

Date	Rivière ^a	[Al] ^b (μM)	Contribution relative (%)						
			Al^{3+}	AlOH^{2+}	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	AlF_2^{2+}	AlF_2^+	AlSO_4^+
04/02	aux Rochers(S)	1.19*	-	1	13	85	-	1	-
20/02	" (S)	0.63*	-	2	26	67	2	3	-
	" (I)	0.56*	-	2	26	68	2	2	-
05/03	" (S)	0.66*	-	1	18	79	1	1	-
	" (I)	0.26	-	2	22	70	2	4	-
25/03	" (S)	0.82	-	-	3	97	-	-	-
	" (I)	0.67	-	-	3	97	-	-	-
02/04	" (S)	0.59	-	-	7	93	-	-	-
	" (I)	0.41	-	1	13	85	-	1	-
17/04	" (S)	1.04*	-	8	41	25	10	16	-
	" (I)	0.60	2	9	39	15	14	21	-
18/04	" (S)	0.78*	-	3	31	58	3	5	-
	" (I)	0.56*	-	4	33	52	4	7	-
21/04	" (S)	1.48*	1	7	40	23	11	18	-
	" (I)	1.37*	2	10	36	8	19	25	-
24/04	" (S)	2.08*	8	19	34	2	25	12	-
25/04	" (S)	1.48*	10	18	25	1	30	16	-
28/04	" (S)	1.19	20	14	7	-	43	16	-
29/04	" (S)	1.63	24	16	8	-	40	11	1
03/05	" (S)	2.41	17	24	26	-	26	7	-
06/05	" (S)	0.63	5	13	28	2	27	25	-
07/05	" (S)	1.30	6	16	33	3	25	17	-
14/05	" (S)	1.30	11	19	25	-	30	15	-
04/06	" (S)	1.44*	-	3	28	64	2	3	-
16/07	" (S)	0.85*	-	4	35	51	4	6	-
17/10	" (S)	1.26*	1	4	35	49	4	7	-

^a Type d'échantillon: (S) = eau surnageante; (I) = eau interstitielle.

^b Un astérisque indique que la solution est sursaturée par rapport à la phase solide $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ (Gibbsite microcrystalline).

Tableau 7: Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - rivières de la Côte-Nord (rivière de la Trinité).

Date	Rivière ^a		[Al] ^b (μ M)	Contribution relative (%)					
				Al ³⁺	AlOH ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₄ ⁻	AlF ²⁺	AlF ₂ ⁺
04/02	Trinité	(S)	0.96*	-	-	6	94	-	-
		(I)	0.74	-	-	4	96	-	-
20/02	"	(S)	0.37	-	-	8	92	-	-
		(I)	0.33	-	-	8	92	-	-
06/03	"	(S)	0.37	-	-	8	92	-	-
		(I)	0.41	-	-	9	91	-	-
25/03	"	(S)	0.40	-	-	1	99	-	-
		(I)	0.52	-	-	1	99	-	-
02/04	"	(S)	0.26	-	-	11	87	-	-
		(I)	0.41	-	-	11	87	-	1
15/04	"	(S)	0.74*	-	-	10	89	-	1
		(I)	0.52	-	-	9	90	-	1
17/04	"	(S)	0.34	1	7	34	19	12	27
		(I)	0.56	1	7	34	16	14	28
19/04	"	(S)	0.45	-	-	10	89	-	1
		(I)	0.67*	-	-	12	87	-	1
21/04	"	(S)	0.93*	-	2	20	74	1	3
		(I)	0.97*	-	2	21	73	1	3
24/04	"	(S)	1.37*	2	10	39	12	15	22
25/04	"	(S)	0.96	2	8	32	9	18	31
29/04	"	(S)	1.11	10	16	18	-	36	20
03/05	"	(S)	2.38	15	23	26	1	27	8
07/05	"	(S)	1.59	6	17	35	3	24	15
14/05	"	(S)	1.15	11	17	21	1	33	17
04/06	"	(S)	1.11*	-	1	10	89	-	-
16/07	"	(S)	0.49	-	-	9	91	-	-
17/10	"	(S)	0.71*	-	-	20	77	1	2

^a Type d'échantillon: (S) = eau surnageante; (I) = eau interstitielle.

^b Un astérisque indique que la solution est sursaturée par rapport à la phase solide Al(OH)₃(s) (Gibbsite microcristalline).

Eaux interstitielles

Jusqu'ici seuls les résultats analytiques pour les eaux de surface ont été considérés. À plusieurs occasions pendant la période pré-fonte on a également prélevé de l'eau interstitielle à chaque site (voir les tableaux A.1 à A.3): rivière McDonald (4 éch.), rivière aux Rochers (7 éch.), rivière de la Trinité (9 éch.). Ces prélèvements avaient pour but de suivre l'évolution de la qualité de l'eau à l'intérieur même du gravier des frayères, là où le personnel du MPO avait introduit des oeufs de saumon fertilisés (dans des boîtes de Whitlock-Vibert) à l'automne 1985. Malheureusement il s'est avéré impraticable de poursuivre ces prélèvements au delà du 25 avril 1986, à cause de problèmes techniques d'échantillonnage durant la période de crue (difficultés à repérer le tuyau menant au dispositif d'échantillonnage enfoui dans le gravier). La comparaison entre les eaux interstitielles et les eaux surnageantes se limite alors à la période pré-fonte (4/2 au 25/4).

Pour chaque date de prélèvement, on a comparé la qualité de l'eau interstitielle à celle de l'eau de surface (test de Student sur des observations paires). Cette comparaison, menée sur l'ensemble des résultats pour les trois rivières ($N = 20$), a mis en évidence relativement peu de différences entre les deux types d'échantillon. En effet, pour plusieurs paramètres (C-organique, F^- , SO_4^{-2} , Ca^{+2}) les deux types d'eau se confondent ($P \leq 0.05$). Selon le même seuil statistique, la couleur de l'eau, le pH ainsi que [Al-monomère] sont plus élevés dans les eaux surnageantes que dans les eaux interstitielles, mais les différences absolues entre les deux types d'échantillon demeurent faibles pour ces trois paramètres (tableau 8). Il s'ensuit que l'évolution temporelle de tous ces paramètres dans les eaux interstitielles suit sensiblement les mêmes tendances que celles déjà décrites pour les eaux de surface. Seul l'aluminium total (dosé sur des échantillons non filtrés) démontre des écarts qui sont à la fois statistiquement significatifs et quantitativement importants, les concentrations en Al-total étant parfois beaucoup plus élevées dans les eaux interstitielles que dans les eaux surnageantes (tableau 8). Ceci refléterait la présence dans l'échantillon de particules fines, entraînées par l'action de la pompe employée pour l'échantillonnage.

Tableau 8: Comparaison globale des eaux interstitielles et des eaux surnageantes - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

<u>Paramètre</u>	Concentrations moyennes ^{a,b}		
	Eaux surnageantes (S)	Eaux interstitielles (I)	Ecart ^c (S-I)
C-organique	5.69	5.67	n.s.
couleur	31.5	30.4	+ 1.1**
fluorures	1.94	1.93	n.s.
sulfates	58.9	59.1	n.s.
H ⁺	0.53 (pH 6.28)	0.62 (pH 6.21)	- 0.09*
Al-TOT	5.54	7.54	- 2.0**
Al-DIS	4.49	4.62	n.s.
Al-CV	2.75	2.64	+ 0.11*
Al-CVR	2.08	1.99	+ 0.09*
Al-ECH	0.67	0.65	n.s.

Notes:

^a Toutes les concentrations sont exprimées en μ -moles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unités Hazen) et les sulfates (μ - eq/L).

^b Explication du code: AlCV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet); AlCVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations; AlECH = aluminium monomère échangeable = AlCV - AlCVR; AlTOT = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré); AlDIS = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 μm , puis acidifié).

^c Test de Student sur des observations paires: n.s. = écart non significatif ($P > 0.05$); * = écart significatif ($p < 0.05$); ** = écart très significatif ($p < 0.01$).

La composition physico-chimique des eaux interstitielles et celle des eaux surnageantes étant tout à fait comparables, il n'est pas surprenant de constater que la spéciation calculée pour l'aluminium inorganique monomère s'avère elle-aussi pratiquement identique dans les deux types d'échantillon (tableaux 5 à 7: comparer les lignes pairées, (S) et (I), pour chaque date de prélèvement). La forme anionique, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, et le dihydroxo-complexe, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, prédominent dans tous les échantillons d'eau interstitielle (> 85% dans 16 des 20 échantillons). Vers la fin d'avril (17/4 au 25/4), on note le début d'un changement vers les fluoro-complexes et les hydroxo-complexes cationiques, tout comme il s'en produit dans les eaux surnageantes.

En résumé, la qualité des eaux interstitielles semble suivre de très près celle des eaux surnageantes, sans décalage ni atténuation par rapport aux fluctuations qui se produisent dans ces dernières. Il s'agirait de lits de graviers bien irrigués par les eaux de rivière surnageantes, du moins dans leurs premiers 15 à 20 cm.

5.2 Étude extensive

Comme complément à l'étude intensive des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité, on a aussi prélevé, à quatre occasions (février; mai; juillet; et octobre), des échantillons d'eau aux embouchures de 13 autres rivières à saumons faisant partie du réseau de surveillance du Ministère des Pêches et des Océans (tableau 2). Les résultats analytiques de cette campagne d'échantillonnage extensif figurent dans le tableau 9, regroupés par rivière en passant de la Haute Côte-Nord vers la Basse Côte-Nord.

À ces 52 échantillons (13 rivières x 4 saisons), on a ajouté 8 autres échantillons provenant des rivières aux Rochers et de la Trinité (2 rivières x 4 saisons)*. En intégrant ces 2 dernières à l'étude extensive, on n'a considéré que les 4 dates d'échantillonnage "communes" aux autres rivières. Afin de vérifier si à l'intérieur de ce regroupement de 15 rivières il y en a qui se différencient les unes des autres, on a ensuite soumis l'ensemble

* La rivière McDonald n'ayant pas été échantillonnée à l'automne 1987, on n'a pas pu l'inclure dans l'analyse ($n = 13+2=15$).

des données physico-chimiques à une analyse de variance à un critère (critère = rivière). Le test de Scheffe a été retenu pour identifier les quelques rivières dont la qualité de l'eau les différencie des autres cours d'eau.

Cette analyse a permis de classer les rivières selon divers paramètres physico-chimiques, en ordre de concentrations croissantes. Cependant, partant de seulement 4 prélèvements par rivière et devant la géologie relativement homogène de la Côte-Nord, elle n'a mis en évidence que relativement peu de différences de comportement significatives ($P < 0.05$; test de Scheffe). Pour certains paramètres reliés à la spéciation de l'aluminium (**[Al-monomère]**, **[Al-monomère organique]**), les rivières Matamek et Pigou se distinguent des autres rivières (concentrations élevées); pour les autres paramètres relatifs à la spéciation de l'aluminium, aucune rivière ne se détache des autres. Pour les **sulfates**, c'est la rivière Mistassini qui se différencie clairement de plusieurs autres rivières de la Côte-Nord (concentrations élevées). Dans le cas des **fluorures**, deux regroupements se dessinent: les rivières Mistassini, Musquaro, Laval, Petit Mécatina et Des Escoumins ont des teneurs en fluorures significativement plus élevées que les rivières Au Tonnerre, Jupitagon, Watshishou et Etamamiou*.

Dans un deuxième temps, afin d'identifier des variations saisonnières de la composition physico-chimiques des 15 rivières, on a répété l'analyse de variance en considérant toutes les rivières ensemble et en cherchant l'influence du mois de prélèvement. Selon cette approche, chaque paramètre était examiné séparément (tableau 10): pour l'ion H^+ , les échantillons prélevés au mois de mai (printemps) sont statistiquement différents

* La variabilité intra-rivière (c'est-à-dire saisonnière) aurait pu masquer des différences entre rivières. Puisqu'il n'y avait qu'une seule donnée par rivière par saison, il n'était pas possible de faire une analyse de variance à deux critères (rivière; saison) pour élucider ce point. Comme autre approche, pour minimiser l'effet de la variation saisonnière, on a retranché les données du printemps (la saison la plus différente des autres) et répété l'analyse de variance à un critère ($n = 15$ rivières $\times$ 3 saisons = 45; critère = rivière, $P \leq 0.05$, test de Scheffe). Les résultats de cette deuxième analyse se sont avérés sensiblement identiques à ceux de la première (voir Annexe C).

(concentrations plus élevées) de ceux récoltés en février ou en juillet, alors que pour l'aluminium dissous c'est l'été qui se démarque par rapport à l'hiver et au printemps. Ce sont les 2 paramètres pour lesquels les différences saisonnières sont les plus évidentes.

Finalement, à partir des données physico-chimiques disponibles pour chaque rivière, on a calculé la spéciation théorique de l'aluminium inorganique monomère pour chaque prélèvement saisonnier (tableau 11). Les calculs indiquent que les concentrations en aluminium dépassent parfois la limite de solubilité de son hydroxyde, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Pour visualiser cette situation, on peut porter en graphique les valeurs calculées pour pAl ($= -\log[\text{Al}^{3+}]$) en fonction du pH (figure 13). Les limites théoriques de solubilité pour différentes formes de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ sont indiquées sur cette figure par les droites A, B et C; pour une droite donnée, les cas d'insaturation se trouvent au-dessus de la droite, et les cas de sursaturation au-dessous. L'ensemble des points se groupe autour de la droite B (gibbsite microcristalline), les cas de sursaturation apparente étant cependant plus nombreux que ceux s'insaturation (surtout dans la gamme intermédiaire de pH : 5.5 - 6.5). Dans le cas des rivières Au Tonnerre, Jupitagon, Mistassini et Du Gros Mécatina, tous les échantillons sont au moins légèrement sursaturés par rapport à la gibbsite microcristalline; pour les autres rivières le degré de saturation change d'une saison à l'autre. Seule la rivière Du Petit Mécatina ne montre jamais d'état de sursaturation par rapport à cette forme solide de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Pour plusieurs rivières la répartition de l'aluminium inorganique entre ses différentes formes monomères s'avère plutôt stable, c'est-à-dire qu'il semble y avoir relativement peu de variation saisonnière. Parmi celles qui font exception à cette généralisation, et qui montrent une spéciation d'aluminium variable dans le temps, mentionnons les rivières Matamek, Pigou, Au Tonnerre et Jupitagon (tableau 11). Comme on aurait pu s'y attendre, ce sont surtout les échantillons prélevés au printemps qui se différencient de ceux obtenus aux autres saisons.

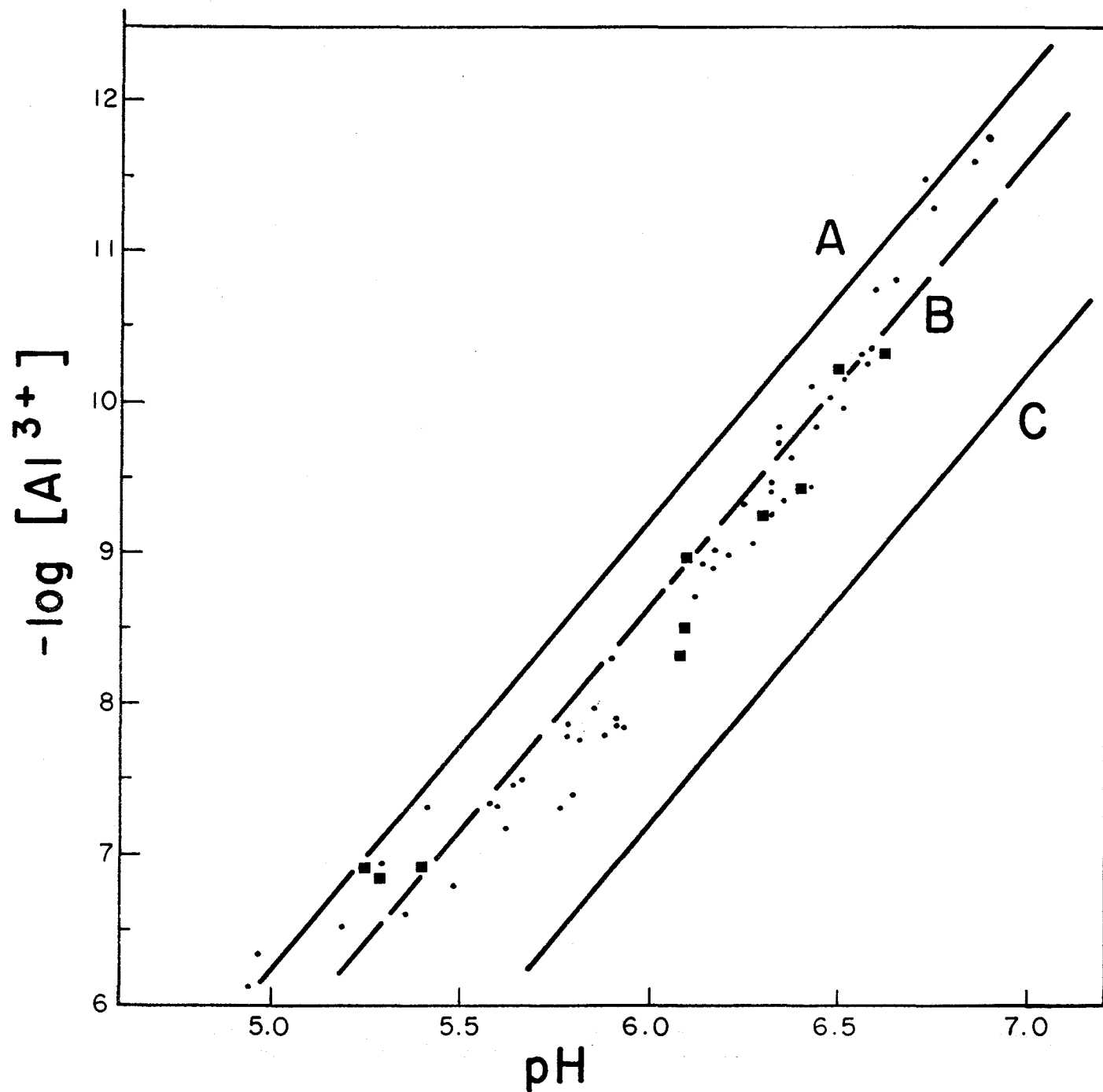


Figure 13: Relation entre pAl^{3+} et le pH - étude extensive. (A) gibbsite naturelle; (B) gibbsite microcristalline; (C) $Al(OH)_3(s)$ amorphe. Les points (●) correspondent aux rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité; les points (●) correspondent aux 13 autres rivières de la Côte-Nord.

Tableau 9: Résultats analytiques pour l'échantillonnage extensif: autres r
saumons de la Côte-Nord (1986)

Echantillon	Date	Concentrations ^{a,b}							pH	Couleur (Hazen)
		C org (mg/l)	F (µM)	Al CV (µM)	Al CVR (µM)	Al ech (µM)	Al tot (µM)	Al dis (µM)		
Des Escoumins	06/2	4.1	2.7	1.11	0.93	0.19	4.19	2.78	6.73	23
Des Escoumins	14/5	5.3	1.6	1.96	1.37	0.59	6.37	5.04	6.44	31
Des Escoumins	16/7	7.2	2.5	1.63	1.23	0.40	13.79	3.08	6.89	44
Des Escoumins	17/10	5.5	3.0	1.11	0.67	0.44	3.19	2.26	6.86	34
Laval	06/2	7.8	3.3	2.37	1.70	0.67	11.23	8.93	6.59	42
Laval	14/5	6.3	1.8	2.67	1.82	0.85	13.42	11.53	6.35	35
Laval	16/7	6.2	2.3	1.29	0.96	0.33	11.01	2.96	6.75	32
Laval	17/10	6.9	2.7	1.85	1.30	0.55	8.01	6.04	6.37	41
Mistassini	06/2	7.2	3.1	3.37	2.45	0.93	8.12	6.78	6.27	40
Mistassini	14/5	6.7	2.6	3.71	2.48	1.22	9.60	7.49	6.42	38
Mistassini	16/7	5.8	3.1	2.28	1.51	0.77	5.56	3.97	6.44	32
Mistassini	17/10	6.6	3.3	2.85	2.22	0.63	7.63	5.45	6.44	40
Matamek	04/2	8.3	1.3	5.86	3.74	2.11	9.67	9.23	5.76	51
Matamek	13/5	9.1	0.8	6.00	3.67	2.33	6.37	3.97	4.94	51
Matamek	15/7	7.8	0.8	5.05	2.95	2.10	6.23	5.34	5.49	40
Matamek	16/10	11.2	1.6	7.12	4.82	2.30	10.60	10.12	5.20	71
Pigou	04/2	10.5	1.1	6.45	4.48	1.96	12.08	10.27	5.80	60
Pigou	13/5	7.7	0.9	4.89	3.19	1.70	7.82	7.12	4.97	47
Pigou	15/7	6.6	1.8	2.90	2.09	0.82	5.56	4.19	6.51	37
Pigou	16/10	13.0	1.2	7.82	5.49	2.33	12.60	10.23	5.36	89
Au Tonnerre	04/2	6.8	0.7	4.23	3.00	1.22	7.97	6.86	6.42	41
Au Tonnerre	13/5	5.3	0.5	3.45	2.30	1.15	4.71	3.08	5.91	32
Au Tonnerre	15/7	4.3	0.6	2.00	1.29	0.71	2.59	2.22	6.53	25
Au Tonnerre	16/10	5.2	0.6	2.63	1.85	0.78	5.56	4.34	6.58	33
Jupitagon	04/2	8.5	0.7	5.00	3.89	1.11	9.34	8.67	5.91	52
Jupitagon	13/5	6.7	0.6	4.19	2.78	1.41	6.93	5.56	5.62	42
Jupitagon	15/7	5.1	0.6	2.56	2.03	0.53	4.08	3.48	6.16	29
Jupitagon	16/10	10.5	0.9	5.19	3.97	1.22	10.49	9.01	5.88	70
De la Corneille	04/2	5.8	1.3	3.15	2.11	1.04	5.00	4.52	5.64	29
De la Corneille	13/5	4.7	1.1	2.89	1.74	1.15	4.63	3.97	5.30	27
De la Corneille	15/7	4.4	1.2	2.61	1.57	1.04	3.45	2.30	5.58	24
De la Corneille	16/10	4.9	1.3	2.74	1.70	1.04	4.19	3.30	5.66	26

Tableau 9: Résultats analytiques pour l'échantillonnage extensif: autres rivières à saumons de la Côte-Nord (1986) (suite)

Echantillon	Date	Concentrations ^{a,b}							pH	Couleur (Hazen)	SO ₄ (µeq/l)
		C org (mg/l)	F (µM)	Al CV (µM)	Al CVR (µM)	Al ech (µM)	Al tot (µM)	Al dis (µM)			
Watshishou	04/2	5.5	0.8	2.37	1.78	0.59	4.60	3.67	6.56	31	36
Watshishou	13/5	5.7	0.8	2.30	1.48	0.82	6.89	5.19	6.32	31	33
Watshishou	15/7	4.8	0.8	1.51	1.03	0.48	3.34	2.85	6.18	24	31
Watshishou	16/10	6.0	1.2	1.85	1.30	0.55	4.45	2.74	6.32	32	33
Musquaro	04/2	4.1	3.1	2.82	1.74	1.07	5.49	4.00	5.84	25	31
Musquaro	13/5	4.3	2.4	2.71	1.59	1.11	6.86	5.34	5.41	25	29
Musquaro	15/7	3.8	2.7	2.43	1.38	1.05	3.78	3.60	5.79	19	29
Musquaro	16/10	4.2	3.2	2.26	1.56	0.70	4.56	3.60	5.90	23	31
Etamamiou	04/2	3.8	0.8	1.85	1.26	0.59	3.71	2.89	6.20	22	28
Etamamiou	13/5	4.4	0.9	2.19	1.59	0.59	3.11	3.11	6.11	24	30
Etamamiou	15/7	3.8	0.9	1.57	1.09	0.48	2.74	2.30	6.14	20	29
Etamamiou	16/10	4.2	1.4	1.33	0.78	0.55	2.45	1.70	6.48	20	30
Petit Mécatina	04/2	5.4	2.1	1.78	1.37	0.41	4.86	4.00	6.65	37	34
Petit Mécatina	13/5	6.4	1.9	1.89	1.48	0.41	4.67	3.85	6.25	40	21
Petit Mécatina	15/7	4.8	2.6	1.45	0.92	0.52	2.89	2.00	6.51	26	23
Petit Mécatina	16/10	6.0	3.4	1.52	1.22	0.30	4.34	2.71	6.60	38	25
Gros Mécatina	04/2	5.0	1.1	2.89	1.82	1.07	5.67	4.45	5.82	26	29
Gros Mécatina	13/5	4.6	1.1	2.71	1.67	1.04	4.78	4.71	5.59	27	28
Gros Mécatina	15/7	4.4	1.2	2.69	1.23	1.46	4.23	3.34	5.93	20	29
Gros Mécatina	16/10	5.5	1.5	2.71	1.82	0.89	5.82	4.71	5.78	31	29

Notes:

^a Toutes les concentrations sont exprimées en µ-moles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unités Hazen), le pH et les sulfates (µ-eq/L).

^b Explication du code: AlCV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet); AlCVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations; ALECH = aluminium monomère échangeable = AlCV - AlCVR; ALTOT = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré); ALDIS = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 µm, puis acidifié).

Tableau 10: Étude extensive - résultats de l'analyse de variance
(1 critère: date d'échantillonnage)

<u>Paramètre^{a,b}</u>	<u>Gamme de concentrations^c</u>	<u>Différences saisonnières</u>
H ⁺	0.85 - 34	mai > février, juillet
pH	5.74 - 6.23	mai < juillet
Al-DIS	3.1 - 5.8	février, mai > juillet
couleur	29 - 43	octobre > juillet
sulfates	36 - 48	février > mai

Notes:

- ^a Les paramètres ne démontrant pas de différences saisonnières significatives ($P \leq 0.05$) ne sont pas présentés.
- ^b Al-DIS = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 μm , puis acidifié).
- ^c Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{-moles/L}$ (H⁺; Al), en unités Hazen (couleur), en $\mu\text{-éq/L}$ (sulfates), ou en unités de pH.

Tableau 11: Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - rivières de la Côte-Nord (autres rivières).

Date	Rivière	[Al] ^a (μ M)	Contribution relative (%)						
			Al ³⁺	AlOH ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₄ ⁻	AlF ²⁺	AlF ₂ ⁺	AlSO ₄ ⁺
06/02	Des Escoumins	0.18	-	-	3	97	-	-	-
14/05	"	0.59*	-	1	12	87	-	-	-
16/07	"	0.40	-	-	2	98	-	-	-
17/10	"	0.44	-	-	2	98	-	-	-
06/02	Laval	0.67	-	-	6	93	-	1	-
14/05	"	0.85*	-	1	16	81	1	1	-
16/07	"	0.33	-	-	3	97	-	-	-
17/10	"	0.55*	-	1	15	81	1	2	-
06/02	Mistassini	0.92*	-	2	20	70	2	6	-
14/05	"	1.23*	-	1	12	85	1	1	-
16/07	"	0.77*	-	-	11	86	1	2	-
17/10	"	0.63*	-	-	12	85	1	2	-
04/02	Matamek	2.12*	2	11	43	14	14	16	-
13/05	"	2.33	32	26	15	-	24	3	-
15/07	"	2.10*	7	20	43	4	18	8	-
16/10	"	2.30	14	20	22	-	32	12	-
04/02	Pigou	1.97*	2	11	47	18	11	11	-
13/05	"	1.70	26	22	14	-	31	6	1
15/07	"	0.81*	-	-	9	91	-	-	-
16/10	"	2.33*	10	22	35	2	23	8	-
04/02	Au Tonnerre	1.23*	-	-	13	87	-	-	-
13/05	"	1.15*	1	9	51	33	4	2	-
15/07	"	0.71*	-	-	8	92	-	-	-
16/10	"	0.78*	-	-	7	93	-	-	-
04/02	Jupitagon	1.11*	1	9	50	32	5	3	-
13/05	"	1.41*	4	18	50	9	13	6	-
15/07	"	0.53*	-	3	31	64	1	1	-
16/10	"	1.22*	1	9	48	27	8	7	-
04/02	De la Corneille	1.04*	3	13	40	8	19	17	-
13/05	"	1.15	10	19	26	-	30	15	-
15/07	"	1.04	4	15	39	6	20	16	-
16/10	"	1.04*	3	13	41	8	18	17	-

^a Un astérisque indique que la solution est sursaturée par rapport à la phase solide Al(OH)₃(s) (Gibbsite microcrystalline).

Tableau 11: Spéciation calculée pour l'aluminium inorganique - rivières de la Côte-Nord (autres rivières) - suite.

Date	Rivière	[Al] ^a (μM)	Contribution relative (%)					
			Al ³⁺	AlOH ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₄ ⁻	AlF ₂ ⁺	AlSO ₄ ⁺
04/02	Watshishou	0.59	-	-	7	93	-	-
13/15	"	0.82*	-	1	19	80	-	-
15/07	"	0.48	-	3	29	66	1	1
16/10	"	0.55*	-	1	18	79	1	1
04/02	Musquaro	1.08*	1	6	28	13	14	37
13/05	"	1.12	4	9	16	1	30	40
15/07	"	1.05*	1	7	30	11	16	35
16/10	"	0.70	1	5	28	18	12	36
04/02	Etamamiou	0.59*	-	2	28	68	1	1
13/15	"	0.60*	-	4	35	57	2	2
15/07	"	0.48*	-	3	32	61	2	2
16/10	"	0.55	-	1	10	89	-	-
03/02	Gros Mécatina	1.07*	2	10	46	20	11	11
13/05	"	1.04*	4	16	43	6	18	13
15/07	"	1.46*	1	8	44	31	7	9
16/10	"	0.89*	2	10	41	15	14	18
04/02	Petit Mécatina	0.41	-	-	5	95	-	-
13/05	"	0.41	-	2	23	71	1	3
15/07	"	0.53	-	-	9	90	-	1
16/10	"	0.30	-	-	6	93	-	1

^a Un astérisque indique que la solution est sursaturée par rapport à la phase solide Al(OH)₃(s) (Gibbsite microcrystalline).

En faisant abstraction de cette variabilité temporelle, on note des variations importantes de la spéciation d'aluminium dans l'espace, c'est-à-dire entre rivières. Deux grandes classes de rivières se montrent. Dans la première on trouve plusieurs rivières dont le comportement géochimique ressemble à celui déjà décrit pour les 3 rivières qui ont fait l'objet de l'échantillonnage intensif (McDonald, aux Rochers et de la Trinité): en effet, ce sont les formes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et, à degré moindre, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ qui dominent la spéciation de l'aluminium inorganique dans les rivières Des Escoumins, Laval, Mistassini, Washitshou, Etamamiou, Au Tonnerre et Du Petit Mécatina. À celles-ci s'ajoute une seconde classe de rivières où les fluoro-complexes et les hydroxo-complexes cationiques assument une importance appréciable, même pour les prélèvements hors printemps; il s'agit des rivières Matamek, Pigou, De la Corneille, Musquaro et Du Gros Mécatina.

6. Discussion

6.1 Géochimie printanière des rivières de la Côte-Nord: ions H^+

De tous les paramètres géochimiques suivis dans l'étude des rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité, c'est le pH qui montre le comportement le plus intéressant. En effet, les trois rivières subissent chacune des baisses appréciables du pH pendant la période de fonte (figure 4), ce qui n'est pas surprenant en soi, mais l'augmentation de la concentration en ions H^+ se voit accompagnée d'une dilution prononcée des anions d'acides forts (NO_3^- , SO_4^{2-}). Les chutes de pH correspondent plutôt à des augmentations de la couleur et des concentrations en carbone organique, ce qui suggère **une implication importante des acides organiques dans la dépression printanière du pH.**

Afin d'examiner cette question avec plus de détail, nous avons réalisé une analyse semblable à celle faite par LaZerte et Dillon (1984) pour les tributaires du lac Plastic, un lac acidifié typique du centre de l'Ontario. Suivant l'exemple de ces chercheurs, nous avons d'abord calculé le bilan ionique pour chaque échantillon d'eau:

$$\Sigma \text{ cations inorganiques } (\mu\text{eq/L}) - \Sigma \text{ anions inorganiques } (\mu\text{eq/L}). \quad (6-1)$$

Dans la grande majorité des échantillons, il y avait effectivement un déficit anionique appréciable (voir l'Annexe B) - cf. Walsh et Vigneault (1986). Le déficit ainsi calculé a ensuite été corrigé pour tenir compte de l'aluminium et du fer (en supposant que 2 protons furent libérés pour chaque équivalent d'Al-organique ou de Fe-organique - LaZerte et Dillon, 1983).

En parallèle à cette opération, nous avons évalué la contribution possible d'anions organiques au bilan ionique selon les équations empiriques d' Oliver et al. (1983)

$$pK_h = 0.96 + 0.90 \text{ pH} - 0.039(\text{pH})^2 \quad (6-2)$$

$$[A^-] = \{K_h / (K_h + H^+)\} \times C_t \quad (6-3)$$

où: K_h = estimé de la constante de dissociation des acides organiques; $[A^-]$ ($\mu\text{eq/L}$) = anions organiques libres ou associés (et donc la concentration de protons libérés); C_t ($\mu\text{eq/L}$) = concentration totale de groupements carboxyliques = B [AF]; [AF] (mg C /L) = concentration d'acides fulviques; B = facteur de conversion ($\mu\text{eq/mg C}$). En principe l'équation 6-2 ne s'applique qu'en absence de métaux complexants; si des groupements carboxyliques se trouvent liés à des métaux comme l'aluminium et le fer (représenté par $[A^C]$), on aura plutôt

$$[A^-] + [A^C] = \{K_h / (K_h + H^+)\} \times C_t \quad (6-4)$$

Notons que le déficit anionique calculé ci-dessus (éq. 6-1, aux erreurs analytiques près) devrait correspondre à la somme de $[A^-] + [A^C]$ dans l'équation 6-4.

Puisque l'on ne dispose pas de données pour les concentrations d'acide fulvique ([AF]), mais plutôt des valeurs pour le carbone organique dissous ([COD]), on doit écrire

$$[\text{COD}] = D + [\text{AF}] \quad (6-5)$$

où D sera normalement un nombre positif mais petit (mg C /L). En substituant l'équation 6-5 dans l'équation 6-4, et en la transposant, on obtient finalement:

$$\underbrace{([A^-] + [A^C])}_I \times \underbrace{(K_h + H^+)/K_h}_{II} = B \times ([COD] - D)$$

$$= B \times \underbrace{[COD]}_{III} + D' \quad (6-6)$$

où $D' = - B \cdot D$. C'est dans cette forme finale (éq. 6-6) que nous avons vérifié jusqu'à quel point les anions organiques pouvaient expliquer l'écart positif entre Σ cations et Σ anions. Le terme I représente le déficit anionique calculé, le terme II tient compte du degré d'ionisation des acides organiques au pH mesuré de l'échantillon, alors que le terme III correspond aux concentrations en carbone organique mesurées dans les échantillons.

En portant en graphique le côté gauche de l'équation en fonction de la concentration en carbone organique, on devrait obtenir une droite ayant une pente "B" et une faible ordonnée à l'origine. En effet, une telle relation semble se dessiner pour les 3 rivières étudiées intensivement au cours de la fonte (figure 14: $Y = Bx + D'$; $r = 0.82$; $n = 49$). À partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine (-27 ± 9), on peut calculer une contribution d'environ 2 mg COD/L présent sous formes autres qu'acides fulviques. Les paramètres de la régression correspondent d'assez près à ceux trouvés par LaZerte et Dillon (1983).

<u>Pente (B)</u>	<u>Ordonnée à l'origine ($\pm$ erreur standard)</u>	<u>Référence</u>
10.9 $\pm$ 0.6	-13.7 $\pm$ 3.7	LaZerte et Dillon (1983)
13.0 $\pm$ 1.3	-27 $\pm$ 9	Ce travail (étude intensive)

De plus, la valeur de la pente se rapproche de celle rapportée par Oliver et al. (1983) comme facteur de conversion (10.7 ± 1.0 méq COOH/mg C pour les acides fulviques isolés des eaux naturelles).

D'autres chercheurs ont déjà suggéré que les anions organiques pourraient contribuer de manière importante au bilan ionique des eaux de surface, notamment en Nouvelle Écosse (lacs et étangs influencés par le drainage d'eaux de tourbière - Gorham et al., 1986), en Finlande (lacs polyhumiques - Kortelainen et Mannio, 1987; Kortelainen et al., 1987), et même pour quelques rivières de la Côte-Nord au Québec (Walsh et Vigneault, 1986; Walsh et al., 1987). Cependant, à notre connaissance, **les résultats actuels constituent un premier exemple d'une dépression du pH provoquée par un apport accru en acides organiques lors d'un événement hydrologique particulier.** En effet, la plupart des chercheurs cités plus haut ont échantillonné à plusieurs endroits mais pas très fréquemment (c-à-d., variabilité spatiale plutôt que temporelle). Les quelques-uns qui ont considéré la variabilité temporelle de l'acidité ont suggéré une diminution de la contribution des acides organiques lors d'épisodes de crue (LaZerte et Dillon, 1984; Gorham et al., 1986; Freedman et Clair, 1987); selon eux, les baisses de pH souvent notées durant de tels épisodes seraient imputables à des apports accrus d'acides minéraux, non pas organiques. Alors, d'après nos données printanières les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité montrent le comportement inverse. Les raisons pouvant expliquer cette importante différence de comportement restent à élucider, mais **il est permis de croire qu'il s'agit d'un phénomène naturel, lié possiblement aux caractéristiques particulières du réseau hydrographique et à la présence de nombreuses tourbières dans les bassins versants.**

Par ailleurs, dans leur récent rapport sur 21 rivières de la Côte-Nord, Walsh et al. (1987) ont suggéré que les anions organiques expliqueraient les écarts de pH entre les valeurs observées et celles calculées selon le modèle de Kramer et Tessier ($\text{pH}_{\text{théorique}} = 4.3 + \log \Sigma [\text{cations}]$; Kramer et Tessier, 1982). L'emploi de ce modèle a montré une acidification printanière prononcée pour la plupart des rivières; l'intégration des anions organiques dans le modèle a donné une meilleure correspondance entre le pH corrigé et le pH théorique. Sur cette base, Walsh et al. ont eux-aussi

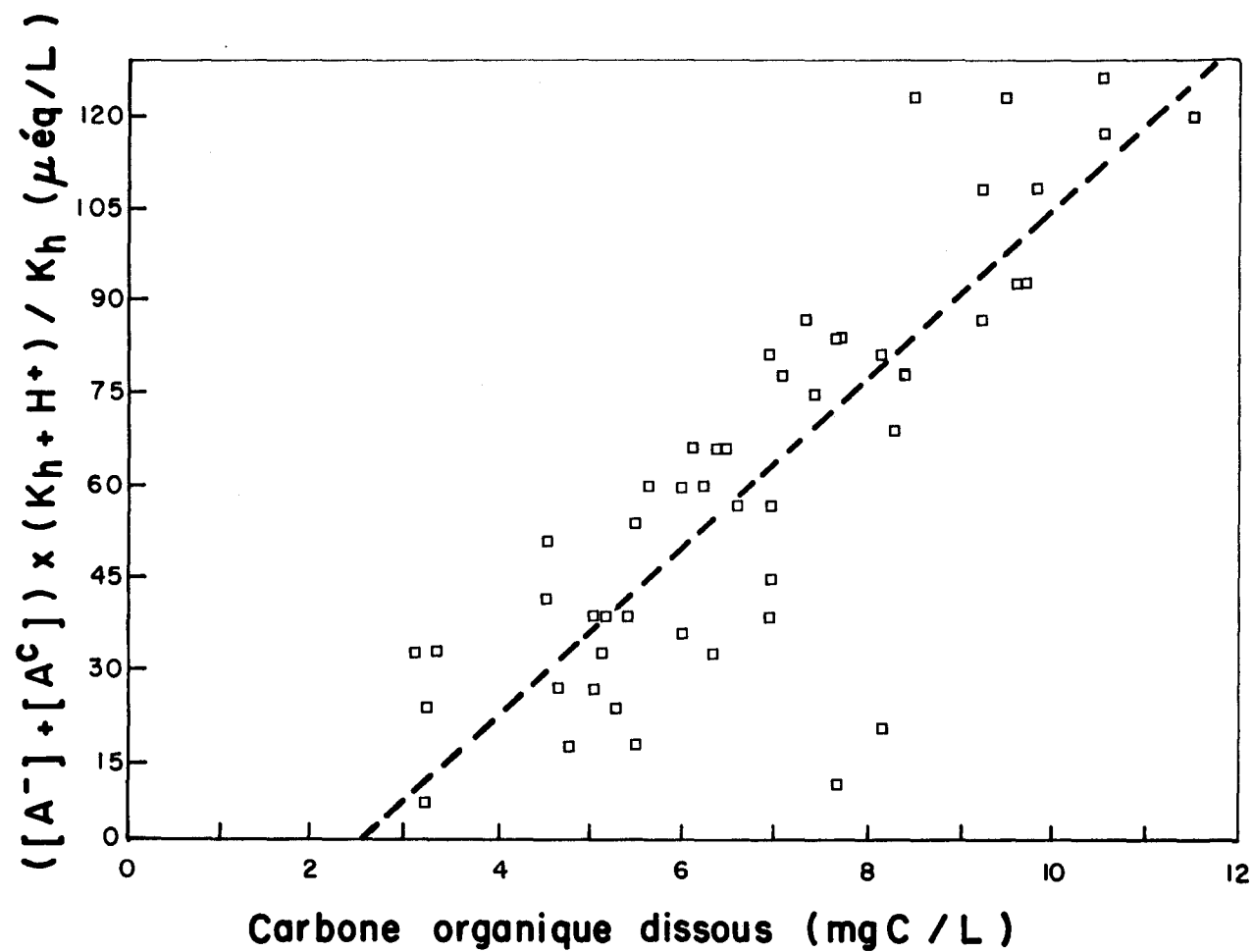


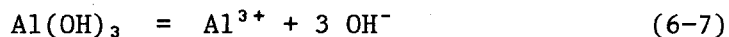
Figure 14: Relation entre le déficit anionique corrigé et les teneurs en carbone organique dissous, selon le modèle de LaZerte et Dillon (1984) - Rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.

conclu que l'acidification printanière était au moins partiellement causée par les acides organiques. Ce phénomène a également été mis en évidence sur le Bouclier canadien à une échelle physique plus restreinte, dans le cas de l'acidification printanière des eaux de ruissellement dans le bassin versant du lac Laflamme (Forêt Montmorency, ruisseau R-6 et ET-9) (Campbell et al., 1986; Jones et al., 1987). La contribution des acides organiques aux baisses printanières du pH semble donc plus importante que l'on ne l'aurait cru - s'agit-il d'un phénomène général, au moins sur le Bouclier canadien? Voilà une question qui mériterait une attention particulière.

6.2 Géochimie printanière des rivières de la Côte-Nord: aluminium

6.2.1 Contrôle des concentrations de l'aluminium

Depuis 1980, c'est-à-dire depuis l'émergence de l'aluminium comme élément clé dans la réponse géochimique d'un bassin versant aux précipitations acides, plusieurs chercheurs se sont penchés sur la question du contrôle des concentrations de l'aluminium dans les eaux naturelles (Johnson et al., 1981; Campbell et al., 1984b; Driscoll, 1984; Hooper et Shoemaker, 1985; Nordstrom et Ball, 1986; Cronan et al., 1986; Sullivan et al., 1986). De l'examen de l'ensemble de ces résultats, il se dégage que pour plusieurs eaux on peut prédire les variations de $[Al^{3+}]$ en fonction du pH, à partir de la solubilité d'une phase solide $Al(OH)_3(s)$.



$$K_{so} = [Al^{3+}] [OH^-]^3 \quad (6-8)$$

Au laboratoire la valeur de K_{so} peut varier selon le degré de cristallinité et la granulométrie de la phase solide, par exemple de $10^{8.77}$ (gibbsite naturelle) à $10^{10.7}$ (gibbsite amorphe). Les résultats de terrain provenant de lacs dans la région des Adirondacks (Johnson et al., 1981; Driscoll, 1984) ou sur le Bouclier canadien (Campbell et al., 1984b) suivent d'assez près une droite correspondant à la gibbsite microcristalline ($K_{so} = 10^{9.35}$). Par ailleurs, des études récentes ont fait ressortir des cas où les concentrations en aluminium dissous sont nettement inférieures à celles

prédites par cette relation. D'après Cronan et al. (1986), de tels cas d'insaturation se manifestent dans trois types d'eau: dans les eaux de surface prélevées en aval de zones marécageuses ou pendant des épisodes de forts débits, ou encore dans les eaux interstitielles en contact avec la couche supérieure des sols (zone des racines, riche en matière organique). Ces cas d'insaturation par rapport à une phase minérale ont été attribués soit à des contraintes cinétiques (c-à-d., la dissolution de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ se produit trop lentement pour maintenir le système en équilibre - Hooper et Shoemaker, 1986; Sullivan et al., 1986), soit à une adsorption de l'aluminium sur de la matière humique solide (Bloom et al., 1979; Cronan et al., 1986), une réaction qui maintiendrait la concentration de l'aluminium à des niveaux inférieurs à ceux qui existeraient en équilibre avec une phase solide minérale.

Afin d'identifier la phase solide impliquée dans le contrôle de la solubilité de l'aluminium dans les rivières à l'étude, nous avons repris les calculs de la spéciation théorique de l'aluminium inorganique. À partir des concentrations en aluminium inorganique monomère, en tenant compte des données physico-chimiques complémentaires (pH, $[\text{F}^-]$, $[\text{SO}_4^{-2}]$) et en supprimant la précipitation possible de $\text{Al}(\text{OH})_3$, on a calculé les concentrations de Al^{3+} présentes dans les échantillons prélevés au printemps dans les rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinite. Les valeurs ainsi calculées pour pAl ($= -\log [\text{Al}^{3+}]$) furent ensuite portées en graphique en fonction du pH et comparées avec les limites théoriques de solubilité pour différentes formes de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Signalons que pour une droite donnée (figure 15: A, B, ou C) les cas d'insaturation se trouvent au-dessus de la droite, et les cas de sursaturation au-dessous.

Sur la figure 15 on note d'abord que la plupart des échantillons se trouvent dans une gamme de pH > 5.2 , c'est-à-dire dans la région où les équilibres de dissolution/précipitation devraient s'appliquer (selon Cronan et al., 1986). En effet, l'ensemble des points se conforment d'assez près aux droites A (gibbsite naturelle) et B (gibbsite microcristalline), tout comme nous l'avons déjà constaté pour des lacs situés sur le Bouclier canadien (Campbell et al., 1984b) - il ne semble donc pas y avoir de différences marquées entre les milieux lotiques et lacustres. La dispersion

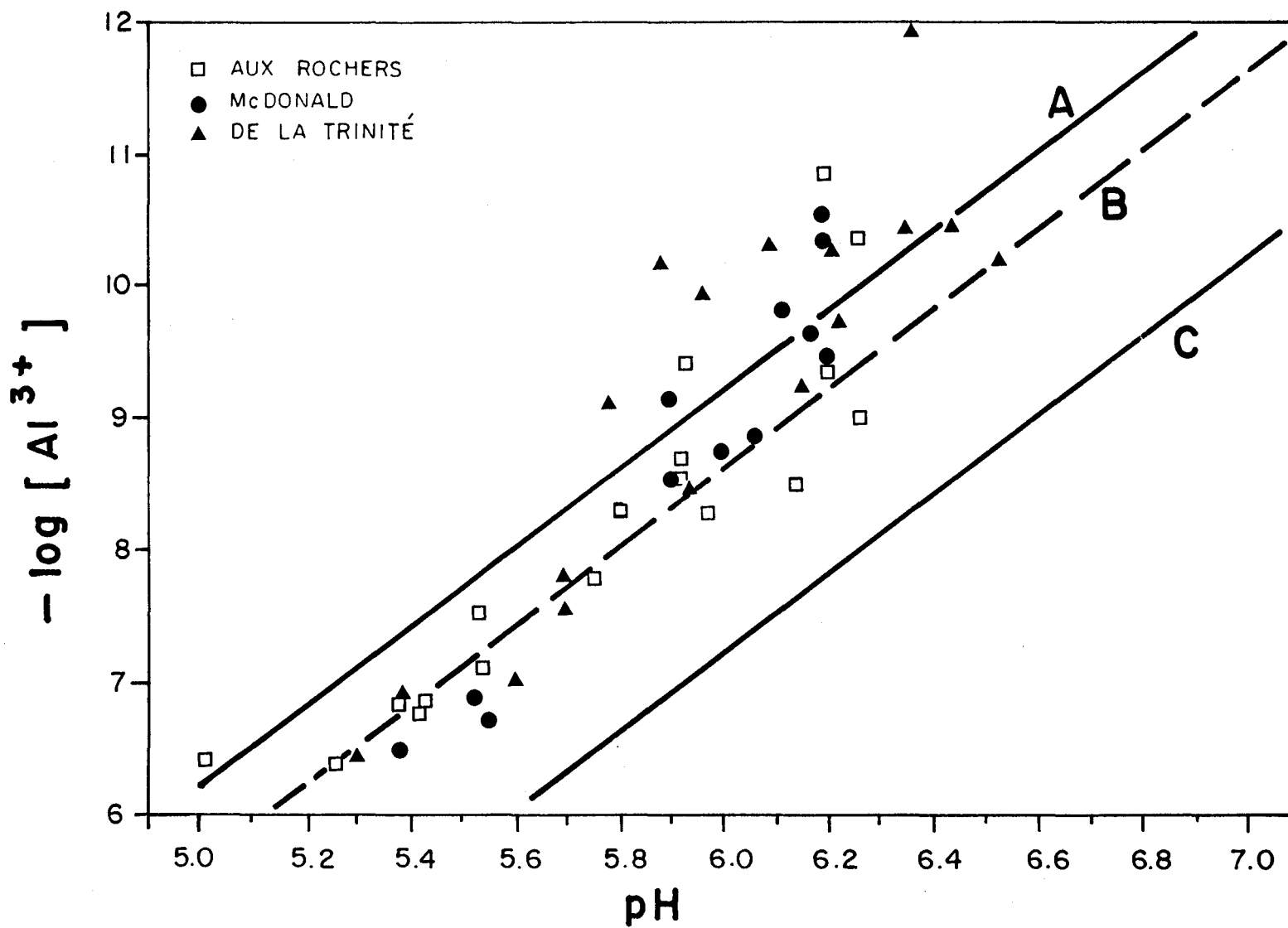


Figure 15: Relation entre pAl^{3+} et le pH - rivières McDonald, aux Rochers et de la Trinité.
 (A) gibbsite naturelle; (B) gibbsite microcristalline; (C) $Al(OH)_3(s)$ amorphe.

autour des droites A et B augmente pour les échantillons ayant un $\text{pH} > 5.8$, surtout dans le cas de la rivière de la Trinité pour laquelle plusieurs points se trouvent au-dessus de la droite. Il ne s'agit pas, cependant, d'états d'insaturation aussi importants que ceux signalés par Cronan et al. (1986). En d'autres termes, la variation des concentrations en Al^{3+} dans les rivières à l'étude s'explique de manière satisfaisante selon le modèle simple de dissolution/précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$.

6.2.2 Spéciation de l'aluminium dissous

Pendant la période de débits stables, avant la fonte printanière, la distribution de l'aluminium dissous parmi ses diverses formes est demeurée à-peu-près constante (figures 10-12, février au mi-avril): Al-inorganique monomère, 10-15%; Al organique monomère, 30-45%; Al-polynucléaire + Al-organique réfractaire, 40-60%. Cette distribution a été perturbée durant la période de crue: les deux formes d'aluminium monomères (inorganique + organique) ont contribué au pic d'aluminium dissous, alors que l'importance des formes non réactives de l'aluminium (espèces polynucléaires + formes réfractaires associées aux acides fulviques et humiques) a diminué (20-30% de l'Al-filtrable).

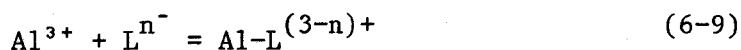
Compte tenu de l'affinité de l'aluminium pour le carbone organique dissous (COD), et de la sensibilité inhérente de sa chimie aux variations du pH, on pourrait s'attendre à ce que sa spéciation dans les eaux naturelles soit fortement influencée par des variations de pH et de [COD]. Par ailleurs, des résultats récents dans notre laboratoire (Campbell et al., 1983; 1986b) et ailleurs dans la littérature (Cronan et al., 1986; Plankey et al., 1986) ont suggéré que ces changements de spéciation en réponse à des variations de pH ou de [COD] devraient se produire rapidement (cinétique rapide, équilibre atteint sans délai). Dans ce contexte, on s'est permis d'envisager la possibilité de prédire la spéciation de l'aluminium à partir de certains paramètres physico-chimiques clé, selon l'approche des modèles d'équilibres chimiques. Les données actuelles, qui présentent une bonne gamme de valeurs de [COD] (3-12 mg C/L) et de $[\text{H}^+]$ (0.1-40 $\mu\text{eq/L}$), représentent un bon défi pour ce genre d'approche.

Influence du carbone organique dissous

L'analyse statistique a démontré une forte corrélation positive entre l'aluminium organique monomère et le carbone organique dissous, et ceci pour chaque rivière: McDonald, $r = 0.82$, $n = 13$; aux Rochers, $r = 0.82$, $n = 17$; de la Trinité, $r = 0.91$, $n = 16$. Les données pour les 3 rivières ensemble sont présentées sur la figure 16. À partir du calcul de la régression linéaire de $[Al]_{CVR}$ en fonction du $[COD]$ pour chaque rivière, on peut calculer les rapports Al:COD pour une concentration donnée en carbone organique (ex.: 0.36, 0.39 et 0.45 $\mu\text{moles Al/mg C}$, respectivement, pour un niveau de 4 mg COD/L). De telles valeurs sont vraisemblables, étant nettement inférieures à la capacité maximum de complexation de la matière organique pour l'aluminium (Backes et Tipping, 1987). Des relations semblables entre l'aluminium non échangeable et le carbone organique dissous ont été notées pour des échantillons provenant de la forêt expérimentale de Hubbard Brook au New Hampshire (Johnson et al., 1981), mais les rapports Al:COD étaient plus élevés (0.85 et 1.8 $\mu\text{moles Al/mg C}$) que ceux trouvés dans la présente étude.

Influence du pH

Les relations entre les concentrations de l'aluminium organique monomère et le pH sont de nature complexe. Si on suppose que l'aluminium organique, tel que défini expérimentalement (Al_{CVR}), se comporte comme un complexe labile (Campbell et al., 1984b; Backes et Tipping, 1987), on peut représenter sa formation par la réaction de complexation



où L^{n-} représente les acides fulviques ou humiques présents dans l'échantillon. Au laboratoire, à $[Al]$ constante, une baisse du pH entraînera une compétition accrue entre l'ion H^+ et Al^{3+} pour des sites de complexation, et donc un degré de complexation de l'aluminium plus faible (Campbell et Tessier, 1987). Dans un lac ou une rivière, cependant, une telle baisse du pH affectera non seulement le degré de complexation, mais également la concentration d'aluminium disponible, selon la réaction de

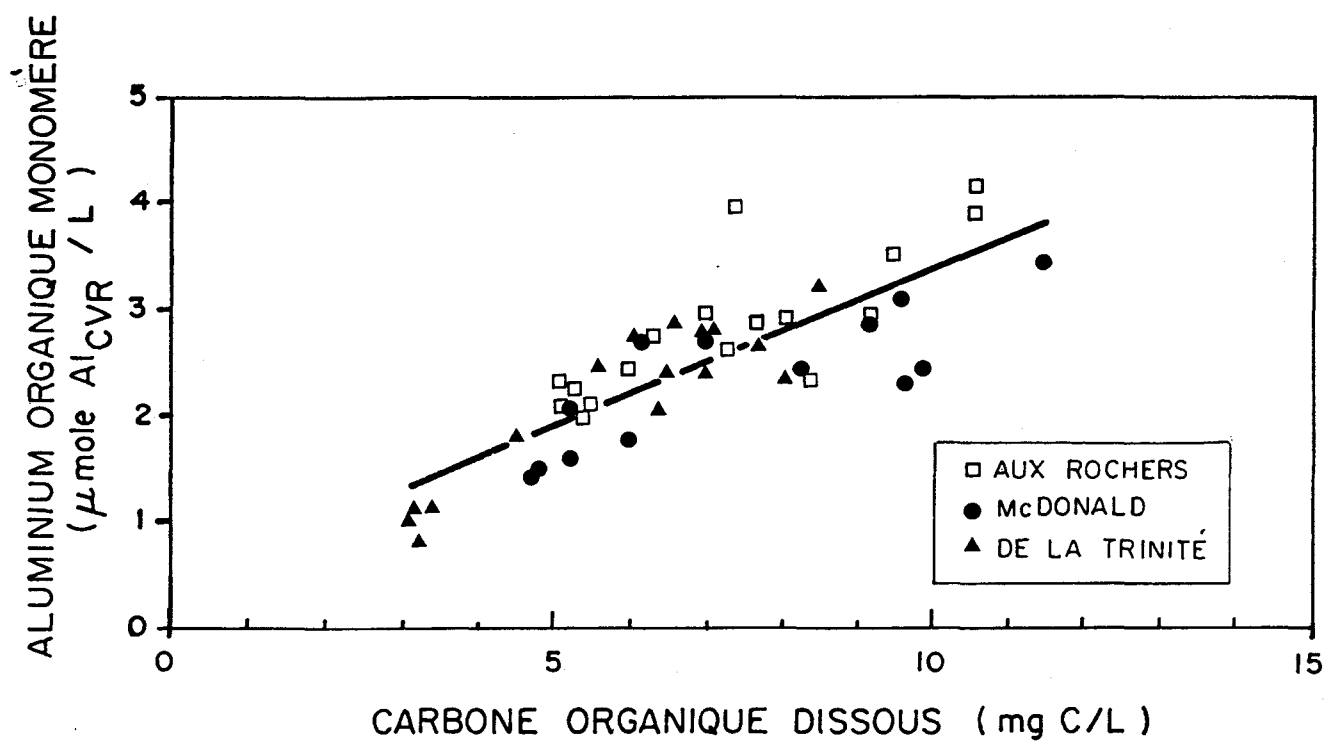


Figure 16: Relation entre l'aluminium organique monomère (Al_{CVR}) et le carbone organique dissous - rivières McDonald, Aux Rochers et De la Trinité.

dissolution discutée dans la section précédente (éq. 6-7). L'acidification du milieu induira donc deux effets opposés: une concentration d'aluminium plus élevée et une concentration en ligands disponibles, $[L^{n-}]$, plus faible.

L'importance de ce deuxième effet, la compétition de l'ion H^+ pour des sites de complexation, peut être évaluée à partir de la courbe de titration acide-base du ligand complexant. Pour une gamme d'eaux naturelles, Oliver et al. (1983) ont développé une expression empirique pour évaluer la constante de dissociation, K_h , des acides organiques naturels présents comme composante de la matière organique dissoute:

$$pK_h = 0.96 + 0.90 \text{ pH} - 0.039(\text{pH})^2 \quad (6-2)$$

À un pH donné, la fraction d'anions organiques libres ou dissociés est donnée par l'expression $f = K_h / (K_h + H^+)$. Pour la gamme de pH qui nous intéresse dans cette étude, la valeur de f ne varie que de 0.96 (à pH 6.6) à 0.63 (à pH 4.4). Dans cette même fourchette de valeurs d'acidité, la concentration calculée de $[Al^{3+}]$ augmente par un facteur de près de 10^4 ! Il est évident que l'effet prédominant d'un changement de pH dans des systèmes naturels sera d'influencer la concentration d'aluminium inorganique disponible pour la complexation, plutôt que d'affecter la disponibilité de sites complexants libres.

Malgré cette augmentation considérable de $[Al^{3+}]$ pendant la fonte printanière, et malgré la disponibilité apparente de sites complexants associés à la matière organique ($[anions\ organiques\ libres] = 30 - 65 \mu\text{eq/L}$ selon le modèle d'Oliver et al. (1983), c-à-d. $\gg [Al\text{-dissous}]$), la concentration de l'aluminium organique monomère ne montre qu'une augmentation modeste (un facteur d'environ 3x, de 1 à 3 μM). Les raisons de cette divergence entre la prédiction de l'approche des équilibres chimiques et les concentrations observées ne sont pas évidentes. L'hypothèse d'un état de déséquilibre chimique semble difficile à accepter; selon les résultats de nos expériences antérieures, menées sur la rivière Cassette et sur un tributaire du lac Laflamme, les eaux courantes échantillonnées au cours de la fonte printanière étaient déjà à l'équilibre lorsque prélevées. Possiblement la nature même du carbone organique dissous change au cours de

la période de fonte, de sorte que son affinité pour l'aluminium diminue, et la réponse de $[Al]_{CVR}$ à l'augmentation brusque de $[Al^{3+}]$ est alors atténuée.

Analyse statistique

À la lumière de l'échec apparent de l'approche des équilibres chimiques, dans la modélisation des interactions Al-COD- H^+ , nous avons également considéré une approche empirique. Des analyses de régression multiple furent réalisées avec $[Al]_{CVR}$ comme variable dépendante et $[COD]$, $[Al]_F$, pH et $[F]$ comme variables indépendantes. Une analyse de variance, réalisée au préalable, avait mis en évidence une variation temporelle significative de plusieurs paramètres (section 5.2), la période printanière se distinguant des autres mois de l'année. Les analyses de régression multiple furent donc réalisées séparément pour les deux périodes, à l'intérieur et à l'extérieur de la période de fonte.

Pour les échantillons prélevés au cours de la fonte, les coefficients retenus par la méthode de régression choisie, pas à pas descendante ($p < 0.1$), étaient le pH et la concentration de l'aluminium dissous; l'équation finale s'écrivait

$$[Al]_{CVR} = 0.48 [Al]_F - 0.89 \text{ pH} + 4.57 \quad (r^2 = 0.49) \quad (6-10)$$

Le carbone organique dissous n'a pas été retenu comme variable dans l'équation de régression; en effet, il n'aurait contribué que très peu à la variance expliquée (coefficient de régression partiel = -0.01). Par ailleurs, pour les échantillons prélevés à d'autres périodes de l'année, seul le carbone organique dissous fut retenu comme prédicteur, l'équation étant

$$[Al]_{CVR} = 0.34 [COD] + 0.14 \quad (r^2 = 0.77) \quad (6-11)$$

À titre de comparaison, pour la période de fonte l'équation comparable aurait été

$$[Al]_{CVR} = 0.17 [COD] + 1.49 \quad (r^2 = 0.15) \quad (6-12)$$

En d'autres termes, le COD s'avère un prédicteur valable de la concentration en aluminium organique monomère à l'extérieur mais pas pendant la période de fonte. Les variables étudiées montrent de fortes corrélations partielles entre elles en dehors de la période printanière (COD et Al_F , 0.61, $p < 0.001$; COD et pH, - 0.73, $p < 0.001$; pH et Al_F , -0.52, $p < 0.001$), mais aucune corrélation pendant cette période (COD et Al_F , 0.46, $p > 0.01$; COD et pH, -0.24, $p > 0.01$; pH et Al_F , 0.15, $p > 0.01$).

De cette analyse, il ressort clairement que les variables se comportent de manière très différente pendant les deux périodes étudiées. En dehors de la période printanière, le carbone organique dissous s'avère la variable la plus utile pour la prévision des concentrations en aluminium organique monomère; puisque les autres variables sont toutes corrélées les unes aux autres, on ne peut les considérer comme variables indépendantes dans l'élaboration d'une équation prédictive. Par ailleurs, pendant la période de fonte les variables ne sont plus inter-reliées, mais ensemble elles ne peuvent expliquer que 50% de la variance des concentrations d'aluminium organique, ce qui laisse entendre que l'élaboration d'un modèle prédictif pour cette période critique ne soit malheureusement pas faisable (cf. Hooper et Shoemaker, 1985).

7. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier toutes les personnes qui ont collaboré à la réalisation de cette étude. En particulier, nous exprimons notre gratitude à Messieurs G. Verreault, G. Walsh et Guy Gosselin, qui ont assuré la liaison scientifique (G.V. et G.W.) et technique (G.G.) entre le ministère des Pêches et des Océans et l'INRS-Eau.

8. Références bibliographiques

BACKES, C.A. et E. TIPPING. (1987).

"Aluminium complexation by an aquatic humic fraction under acidic conditions". Water Res. 21: 211-216.

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.

BLOOM, P.R., MCBRIDE, M.B. et R.M. WEAVER. (1979).

"Aluminum organic matter in acid soils: buffering and solution aluminum activity". Soil Sci. Soc. Am. J. 43: 488-493.

BOBÉE, B., GRIMARD, Y., LACHANCE, M. et A. TESSIER. (1982).

"Nature et étendue de l'acidification des lacs du Québec". INRS-Eau, rapport scientifique no 140, 243 p. et annexes. (Pour Environnement Québec).

BROUARD, D. et M. LACHANCE. (1985).

"Les précipitations acides et la survie du saumon atlantique: Essai de modélisation pour un bassin versant de la Côte-Nord du Saint-Laurent". Rapport synthèse de Gilles Shooner & Associés inc. présenté au ministère des Pêches et des Océans du Canada. 106 p. et 16 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. (1983).

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

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

"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". INRS-Eau, rapport scientifique no 174, 38 p. (Pour le Ministère des Pêches et Océans du Canada).

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

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

CAMPBELL, P.G.C., STOKES, P.M. and J.N. GALLOWAY. (1985).

"Acid deposition - effects on geochemical cycling and biological availability of trace elements". U.S. National Academy of Sciences, Royal Society of Canada, Academia de la Investigacion Cientifica of Mexico. Tri-Academy Committee on Acid Deposition, Sub-group on Metals, National Academy Press, Washington, D.C., 83 p.

CAMPBELL, P.G.C., THOMASSIN, D. et A. TESSIER. (1986).

"Aluminum speciation in running waters on the Canadian pre-Cambrian Shield: kinetic aspects". Water Air Soil Pollut. 30: 1023-1032.

CAMPBELL, P.G.C. et A. TESSIER. (1987).

"Metal speciation in natural waters: influence of environmental acidification". Dans: Sources and Fates of Aquatic Pollutants", R.A. Hites et S.J. Eisenreich [Eds], Am. Chem. Soc., Washington, D.C., Adv. Chem. Series no 216, chap. 7, p. 185-207.

CLARK, K.L. and B.D. LAZERTE. (1985).

"A laboratory study of the effects of aluminum and pH on amphibian eggs and tadpoles". Can. J. Fish. Aq. Sci. 42: 1544-1551.

CNRC. (1981).

"Acidification in the Canadian Aquatic Environment: Scientific Criteria for Assessing the Effects of Acidic Deposition on Aquatic Ecosystems". Conseil national des Recherches du Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Publication NRCC No. 18475, 369 p.

CRONAN, C.S., WALKER, W.J. et P.R. BLOOM. (1986).

"Predicting aqueous aluminium concentrations in natural waters". Nature 324: 140-143.

DOUGAN, W.K. et A.L. WILSON. (1974).

"The absorptiometric determination of aluminium in water. A comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method". Analyst 99: 413-430.

DRISCOLL, C.T. (1980).

"Aqueous speciation of aluminum in the Adirondacks 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. (1984).

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

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.

DUTHIE, H.C. et M.L. OSTROFSKY. (1975).

"Plankton, chemistry and physics of lakes in Churchill Falls region of Labrador". J. Fish. Res. Board Can. 31: 1105-1117.

FERLAND, M.G. et R.M. GAGNON. (1974).

"Climat du Québec méridional". Ministère des Richesses naturelles du Québec, Service de la Météorologie, Rapport M.P.-13, 92 p.

FREEDMAN, B. et T.A. CLAIR. (1987).

"Ion mass balances and seasonal fluxes from four acidic brownwater streams in Nova Scotia". Can. J. Fish. Aquat. Sci. 44: 538-548.

GORHAM, E., J.K. UNDERWOOD, F.B. MARTIN et J.G. OGDEN. (1986).

"Natural and anthropogenic causes of lake acidification in Nova Scotia". Nature 324: 451-453.

GRAHN, O. (1980).

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

GUNN, J.M. et W. KELLER. (1984).

"Spawning site water chemistry and lake trout (Salvelinus namaycush) sac fry survival during spring snowmelt". Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41: 319-329.

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

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

HOOPER, R.P. et C.A. SHOEMAKER. (1985).

"Aluminum mobilization in an acidic headwater stream: temporal variation and mineral dissolution disequilibria". Science 229: 463-465.

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.

JOHANNESSEN, 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., 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.

JONES, H.G., SOCHANSKA, W., GAUTHIER, J.M. et J.Y. CHARETTE. (1987).

"The physical and chemical evolution of snowpack structure, meltwater flow patterns and surface runoff during the springmelt period in a northern boreal forest". Proceedings, Canadian Hydrology Symposium, Université Laval, juin 1984, p. 221-248.

JONES, H.G., SOCHANSKA, W., STEIN, J., ROBERGE, J., PLAMONDON, A. et J.Y. CHARETTE. (1986).

"Snowmelt in a boreal forest site: an integrated model of meltwater quality (SNOQUAL1)". Water Air Soil Pollut. 31: 431-439.

KORTELAINEEN, P. et J. MANNIO. (1987).

"The contribution of acidic organic anions to the ion balance of lake waters". Dans: "Acidification and Water Pathways", Norwegian National Committee for Hydrology, Oslo, Norvège, Vol. II: p. 229-239.

KORTELAINEEN, P., J. MANNIO et I. MAKINEN. (1987).

"Acidity and humic matter in small forest lakes". Sci. Tot. Environ. 62: 343-344.

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

"Acidification of aquatic systems: a critique of chemical approaches". Environ. Sci. Technol., 16: 606A-614A.

LACHANCE, M., BROUARD, D., VAN COILLIE, R. et J.D. DUTIL. (1983).

"Composition chimique des eaux de la rivière Sainte-Marguerite en période de fonte". Water Pollut. Res. J. Can. 18: 85-102.

LANGLOIS, C., VIGNEAULT, Y., DÉSILETS, L., NADEAU, A. et M. LACHANCE. (1983).

"Évaluation des effets de l'acidification sur la physico-chimie et la biologie des lacs du bouclier canadien (Québec)". Ministère des Pêches et Océans du Canada, Rapp. tech. can. sci. halieut. aquat. no 1233, xii + 129 p.).

LAZERTE, B.D. et P.J. DILLON. (1984).

"Relative importance of anthropogenic versus natural sources of acidity in lakes and streams of central Ontario". Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41: 1664-1677.

LANGLOIS, C., LEMAY, A., DUZILLEAU, J. and Y. VIGNEAULT. (1985).

"Qualité physico-chimique de 251 lacs du Bouclier canadien (Québec)". Ministère des Pêches et Océans du Canada, Rapp. manus. can. sci. halieut. aquat. no 1792, 63 p.

LAZERTE, B. (1984).

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

LAZERTE, B. (1986).

"Metals and acidification - an overview". Water Air Soil Pollut. 31: 569-576.

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.

NORDSTROM, D.K., PLUMMER, L.N., WIGLEY, J.M.L., WOLERY, T.J., BALL, J.W., JENNE, E.A., BASSETT, R.L., CRERAR, D.A., FLORENCE, T.M., FRITZ, B., HOFFMAN, M., HOLDREN, G.R., LAFON, G.M., MATTIGOD, S.V., MCDUFF, R.E., MOREL, F., REDDY, M.M., SPOSITO, G. and J. THRAILKILL. (1979).

"A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems". Dans: "Chemical modeling in aqueous systems", E.A. Jenne (ed.), A.C.S. Symposium Series no 93, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., p. 857-892.

NORDSTROM, D.K. and J.W. BALL. (1986).

"The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters". Science 232: 54-56.

OLIVER, B.G., THURMAN, E.M. et R.L. MALCOLM. (1983).

"The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters". Geochim. Cosmochim. Acta 47: 2031-2035.

PLANKEY, B.J., PATTERSON, H.H. et C.S. CRONAN. (1986).

"Kinetics of aluminum fluoride complexation in acidic waters". Environ. Sci. Technol. 20: 160-165.

POWER, G., POPE, G.F. et B.W. COAD. (1973).

"Postglacial colonization of the Matamek River, Quebec, by fishes". J. Fish. Res. Board Can. 30: 1586-1589.

ROGEBERG, E.J.S. et A. HENRIKSEN. (1985).

"An automatic method for fractionation and determination of aluminum species in fresh-waters". Vatten 41: 48-53.

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.

SHARMA, K.N.M. et A. FRANCONI. (1975).

"Région des rivières Magpie, Saint-Jean, Romaine". Ministère des Richesses naturelles du Québec, Rapport géologique no 163, 73 p.

SHILTS, W.W., CARD, K.D., POOLE, W.H. et B.V. STANDFORD. (1981).

"Sensibilité de la roche en place aux précipitations acides-modifications dues aux phénomènes glaciaires". Commission géologique du Canada. Étude 81-14, 7 p. et 3 cartes.

SULLIVAN, T.J., CHRISTOPHERSEN, N., MUNIZ, L.P., SEIP, H.M. et P.D. SULLIVAN. (1986).

"Aqueous aluminium chemistry response to episodic increases in discharge". Nature 323: 324-327.

THOMASSIN, D. et P.G.C. CAMPBELL. (1985).

"Spéciation de l'aluminium dans les eaux courantes affectées par les précipitations acides - évaluation et modélisation des changements de spéciation se produisant lors d'épisodes hydrologiques". INRS-Eau, rapport scientifique no 187, 52 p. (Pour le Ministère des Pêches et Océans du Canada).

WALSH, G. et Y. VIGNEAULT. (1986).

"Analyse de la qualité de l'eau de rivières de la Côte-Nord du golfe St-Laurent en relation avec les processus d'acidification". Rapp. Tech. Can. Sci. Halieut. Aquat. 1540: x + 118 p.

WALSH, G., VERREAULT, G. et Y. VIGNEAULT. (1987).

"Acidification minérale et organique des rivières de la Côte-Nord (golfe du Saint-Laurent)". Le naturaliste canadien (sous presse).

WESTALL, J.C., ZACHARY, J.L. and 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 p.

ANNEXE A

Tableau A.1: Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière McDonald (1986)

Date	C org (mg/L)	F (μ M)	Concentrations ^{a,b}					pH	Couleur (Hazen)	SO ₄ (μ eq/L)
			Al CV (μ M)	Al CVR (μ M)	Al ech (μ M)	Al tot (μ M)	Al dis (μ M)			
eau surnageante										
05/2	7.0	2.1	3.22	2.71	0.52	7.15	5.26	6.13	42	56
19/2	5.2	1.5	2.37	2.08	0.30	5.74	5.26	6.35	35	56
05/3	5.2	1.6	2.04	1.59	0.44	5.34	4.04	6.30	27	62
26/3	4.8	1.9	1.85	1.48	0.37	5.34	4.41	6.52	30	62
01/4	4.7	2.0	1.89	1.41	0.48	5.26	3.85	6.36	27	59
18/4	6.0	1.8	2.22	1.78	0.44	4.89	4.04	6.59	30	58
23/4	8.3	1.7	3.37	2.41	0.96	7.19	5.93	6.30	47	54
25/4	9.2	2.1	3.67	2.89	0.78	7.49	5.08	6.08	47	55
29/4	11.5	1.2	4.71	3.45	1.26	5.63	6.82	5.36	57	45
03/5	9.9	1.1	4.71	2.45	2.26	6.04	5.78	5.26	56	42
05/5	9.7	1.2	4.48	2.30	2.19	6.93	6.34	5.41	53	44
07/5	9.6	1.1	4.60	3.11	1.48	7.82	7.60	5.40	51	42
05/6	6.2	1.2	3.93	2.71	1.22	7.78	7.52	6.22	39	38
eau interstielle										
26/3	4.8	1.9	1.82	1.11	0.70	5.34	3.71	6.47	26	62
01/4	5.1	1.9	1.89	1.52	0.37	5.23	3.78	6.41	26	60
23/4	8.5	1.7	3.37	2.37	1.00	7.19	5.89	6.27	47	54
25/4	8.7	1.4	4.04	2.67	1.37	11.90	8.41	5.98	41	55

Notes:

^a Toutes les concentrations sont exprimées en μ -moles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unités Hazen), le pH et les sulfates (μ -eq/L).

^b Explication du code: AlCV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet); AlCVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations; AlECH = aluminium monomère échangeable = AlCV - AlCVR; AlTOT = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré); AlDIS = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 μ m, puis acidifié).

Tableau A.2: Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière aux Rochers (1986)

Date	C org (mg/L)	F (µM)	Concentrations ^{a,b}					pH	Couleur (Hazen)	SO ₄ (µeq/L)
			Al CV (µM)	Al CVR (µM)	Al ech (µM)	Al tot (µM)	Al dis (µM)			
eau surnageante										
04/2	6.0	1.6	3.60	2.41	1.19	5.89	5.60	6.41	35	53
20/2	5.3	1.6	2.85	2.22	0.63	5.00	5.00	6.21	32	55
05/3	5.5	1.3	2.74	2.08	0.67	6.82	5.08	6.32	30	55
25/3	5.4	1.5	2.78	1.96	0.82	5.63	5.08	6.74	30	56
02/4	5.1	1.8	2.67	2.08	0.59	5.49	4.86	6.58	30	55
17/4	6.3	1.6	3.78	2.74	1.04	6.08	5.15	5.90	33	58
18/4	7.0	1.6	3.71	2.93	0.78	5.86	5.15	6.14	36	60
21/4	8.1	1.8	4.37	2.89	1.48	8.26	5.78	5.89	42	63
24/4	9.2	1.4	4.97	2.89	2.08	10.49	9.45	5.41	46	61
25/4	9.5	1.4	5.00	3.52	1.48	9.71	4.89	5.31	47	60
28/4	10.6	1.2	5.34	4.15	1.19	9.56	7.49	4.89	54	51
29/4	10.6	1.3	5.52	3.89	1.63	9.60	7.12	4.86	55	49
03/5	8.4	1.2	4.74	2.33	2.41	6.82	5.71	5.19	46	49
06/5	7.4	1.3	4.56	3.93	0.63	6.49	6.15	5.48	37	49
07/5	7.3	1.4	3.93	2.63	1.30	6.56	6.08	5.47	40	49
14/5	7.7	1.2	4.15	2.85	1.30	7.86	7.15	5.28	42	41
04/6	5.1	1.3	3.74	2.30	1.45	6.86	6.67	6.18	30	48
16/7	5.5	1.5	2.83	1.98	0.86	4.00	3.71	6.09	31	47
17/10	8.1	1.6	4.26	3.00	1.26	7.15	6.52	6.08	47	46
eau interstielle										
20/2	5.6	1.4	2.78	2.22	0.56	8.49	5.41	6.21	32	55
05/3	5.5	2.3	2.45	2.19	0.26	5.71	4.97	6.26	30	55
25/3	5.4	1.4	2.41	1.74	0.67	26.43	4.78	6.80	30	56
02/4	5.5	1.7	2.56	2.15	0.41	14.90	9.19	6.41	29	55
17/4	6.3	1.7	3.45	2.85	0.59	8.08	5.23	5.80	34	58
18/4	7.1	1.7	3.52	2.96	0.56	9.41	4.52	6.10	32	60
21/4	8.2	1.8	4.19	2.82	1.37	41.44	6.23	5.69	40	63

Notes:

a

Toutes les concentrations sont exprimées en μ -moles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unités Hazen), le pH et les sulfates (μ -eq/L).

b

Explication du code: AlCV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet); AlCVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations; AlECH = aluminium monomère échangeable = AlCV - AlCVR; AlTOT = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré); AlDIS = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 μ m, puis acidifié).

Tableau A.3: Résultats analytiques pour l'échantillonnage intensif: rivière de la Trinité (1986)

Date	C org (mg/L)	F (µM)	Concentrations ^{a,b}					pH	Couleur (Hazen)	SO ₄ (µeq/L)
			Al CV (µM)	Al CVR (µM)	Al ech (µM)	Al tot (µM)	Al dis (µM)			
eau surnageante										
04/2	6.4	2.0	3.00	2.04	0.96	4.82	5.11	6.62	33	58
20/2	3.4	2.3	1.48	1.11	0.37	9.78	4.04	6.55	22	59
06/3	3.1	2.1	1.37	1.00	0.37	2.85	2.82	6.54	19	58
25/3	3.2	2.5	1.22	0.82	0.41	2.89	2.78	6.94	19	56
02/4	3.2	2.5	1.37	1.11	0.26	2.96	2.85	6.46	19	57
15/4	5.6	2.3	3.19	2.45	0.74	5.71	4.11	6.49	29	63
17/4	6.1	2.2	3.11	2.74	0.37	4.45	3.78	5.88	33	65
19/4	6.6	2.1	3.30	2.85	0.44	6.00	4.08	6.49	36	66
21/4	6.5	2.1	3.30	2.37	0.93	5.93	4.89	6.29	37	63
24/4	7.0	1.7	3.74	2.37	1.37	5.67	5.08	5.76	38	62
25/4	7.0	2.4	3.74	2.78	0.96	6.08	5.19	5.74	39	60
29/4	8.5	1.4	4.30	3.19	1.11	7.78	5.23	5.23	46	50
03/5	8.1	1.3	4.71	2.33	2.37	7.89	5.78	5.21	42	48
07/5	7.7	1.4	4.26	2.67	1.59	6.78	6.08	5.48	41	49
14/5	7.1	1.2	3.93	2.78	1.15	7.52	6.15	5.24	40	40
04/6	4.5	1.8	2.89	1.78	1.11	6.00	4.89	6.48	30	46
16/7	4.6	2.0	1.72	1.23	0.49	3.34	1.74	6.51	29	46
17/10	7.7	1.6	3.67	2.96	0.71	5.71	5.41	6.30	50	47
eau interstielle										
04/2	5.6	1.8	2.74	2.00	0.74	9.56	2.78	6.72	32	58
20/2	3.4	2.4	1.48	1.15	0.33	7.15	3.34	6.54	21	59
06/3	3.2	2.0	1.30	0.89	0.41	6.30	2.71	6.51	18	58
25/3	3.0	2.5	1.22	0.70	0.52	4.89	2.48	6.94	17	58
02/4	3.0	2.5	1.41	1.00	0.41	3.04	2.48	6.46	17	59
15/4	6.1	2.3	2.63	2.11	0.52	31.24	2.52	6.50	29	63
17/4	5.5	2.1	3.04	2.48	0.56	5.23	4.48	5.83	32	65
19/4	6.4	2.0	3.26	2.59	0.67	7.86	4.74	6.44	33	66
21/4	6.4	2.1	3.19	2.22	0.96	7.86	4.82	6.28	35	63

Notes:

^a Toutes les concentrations sont exprimées en μ -moles/L, sauf pour le carbone organique (mg/L), la couleur (unités Hazen), le pH et les sulfates (μ -eq/L).

^b Explication du code: AlCV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet); AlCVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations; AlECH = aluminium monomère échangeable = AlCV - AlCVR; AlTOT = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré); AlDIS = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 μ m, puis acidifié).

ANNEXE B

Bilan ionique des rivières
McDonald, aux Rochers et de la Trinité

Tableau B.1: Bilan ionique ($\mu\text{eq/L}$) de la rivière McDonald (1986)^a.

<u>Date</u>	<u>Σ cations</u>	<u>Σ anions</u>	<u>Écart</u>
26/03/86 (I)	226	209	17
01/04/86 (I)	241	204	37
23/04/86 (I)	201	134	67
25/04/86 (I)	205	130	75
05/02/86 (S)	194	151	43
19/02/86 (S)	201	169	32
05/03/86 (S)	226	188	38
26/03/86 (S)	224	208	16
01/04/86 (S)	227	202	25
18/04/86 (S)	228	169	59
23/04/86 (S)	200	135	65
25/04/86 (S)	209	129	80
29/04/86 (S)	175	75	100
03/05/86 (S)	157	70	87
05/05/86 (S)	157	79	78
07/05/86 (S)	157	78	79
05/06/86 (S)	146	91	55

^a Note: I = eaux interstitielle; S = eau de rivière.

Tableau B.2: Bilan ionique ($\mu\text{eq/L}$) de la rivière aux Rochers (1986)^a.

<u>Date</u>	<u>Σ cations</u>	<u>Σ anions</u>	<u>Écart</u>
20/02/86 (I)	144	123	21
05/03/86 (I)	144	121	23
25/03/86 (I)	149	134	15
02/04/86 (I)	156	127	29
17/04/86 (I)	195	126	69
18/04/86 (I)	180	123	57
21/04/86 (I)	200	119	81
04/02/86 (S)	145	110	35
20/02/86 (S)	146	123	23
05/03/86 (S)	144	127	17
25/03/86 (S)	159	121	38
02/04/86 (S)	158	133	25
17/04/86 (S)	191	130	61
18/04/86 (S)	180	128	52
21/04/86 (S)	197	125	72
24/04/86 (S)	195	104	91
25/04/86 (S)	210	110	100
28/04/86 (S)	169	82	87
29/04/86 (S)	168	76	92
03/05/86 (S)	151	87	64
06/05/86 (S)	152	87	65
07/05/86 (S)	153	80	73
14/05/86 (S)	137	67	70
04/06/86 (S)	136	101	35
16/07/86 (S)	141	90	51

^a Note: I = eau interstitielle; S = eau de rivière.

Tableau B.3: Bilan ionique ($\mu\text{eq/L}$) de la rivière de la Trinité (1986)^a.

<u>Date</u>	<u>Σ cations</u>	<u>Σ anions</u>	<u>Écart</u>
04/02/86 (I)	225	194	31
20/02/86 (I)	259	234	25
06/03/86 (I)	258	245	13
25/03/86 (I)	253	250	3
02/04/86 (I)	256	252	4
15/04/86 (I)	264	209	55
17/04/86 (I)	260	201	59
19/04/86 (I)	244	190	54
21/04/86 (I)	231	176	55
04/02/86 (S)	224	191	33
20/02/86 (S)	256	223	33
06/03/86 (S)	260	227	33
25/03/86 (S)	257	248	9
02/04/86 (S)	259	236	23
15/04/86 (S)	261	204	57
17/04/86 (S)	260	200	60
19/04/86 (S)	239	185	54
21/04/86 (S)	228	166	62
24/04/86 (S)	218	146	72
25/04/86 (S)	181	146	35
29/04/86 (S)	219	141	78
03/05/86 (S)	-	97	-
07/05/86 (S)	171	100	71
14/05/86 (S)	141	78	63
04/06/86 (S)	168	118	50
16/07/86 (S)	201	159	41

^a Note: I = eau interstitielle; S = eau de rivière.

ANNEXE C

Étude extensive - données hors printemps
Analyse de variance à un critère (variable = rivière)

Analyse de variance à 1 critère - étude extensive^{a,b,c}
(n = 15 rivières x 3 saisons = 45; test de Scheffe, $P < 0.05$)

Notes:

(a) Un astérisque (*) dénote des paires de rivières qui sont statistiquement différentes l'une de l'autre ($P \leq 0.05$).

(b) Les paramètres ne démontrant pas de différences significatives entre rivières ($P \leq 0.05$) ne sont pas présentés (ALTOT; AIDIS; ALCVR; couleur; carbone organique dissous).

(c) Code : rivière no 6 = au Tonnerre
7 = de la Corneille
8 = des Escoumins
9 = Etamamiou
10 = du Gros Mécatina
11 = Jupitagon
12 = Laval
13 = Matamek
14 = Mistassini
15 = Musaquaro
16 = du Petit Mécatina
17 = Pigou
18 = Watshishou
19 = aux Rochers
20 = de la Trinité

(d) Explication des symboles: ALCV = aluminium dosé par colorimétrie (catéchol violet); ALCVR = aluminium dosé par colorimétrie après contact avec la résine échangeuse de cations; ALECH = aluminium monomère échangeable = ALCV - ALCVR; ALTOT = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon acidifié mais non filtré); AIDIS = aluminium dosé par absorption atomique (échantillon filtré, 0.4 μ m, puis acidifié).

[AlCV] (moyenne) ^a	RIVIÈRE	0	0	1	1	1	1	1	2	0	1	0	1	1	1	1
		8	9	6	2	8	5	0	0	7	4	6	9	1	7	3
1.28	08															
1.58	09															
1.58	16															
1.84	12															
1.91	18															
2.50	15															
2.76	10															
2.80	20															
2.83	07															
2.83	14															
2.95	06															
3.56	19															
4.25	11															
5.72	17		*													
6.01	13	*	*	*	*											

^a Concentrations moyennes exprimées en μ -moles/L.

[AlECH] (moyenne) ^a	RIVIÈRE	0	1	1	0	1	2	1	0	1	1	0	1	1	1	1
		8	6	2	9	8	0	4	6	5	1	7	9	0	7	3
0.34	08															
0.41	16															
0.52	12															
0.54	09															
0.54	18															
0.72	20															
0.77	14															
0.91	06															
0.94	15															
0.95	11															
1.04	07															
1.10	19															
1.14	10															
1.70	17	*	*													
2.17	13	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

^a Concentrations moyennes exprimées en μ -moles/L.

[F] (moyenne) ^a	RIVIÈRE	0	1	1	0	1	0	1	1	1	2	1	0	1	1	1
		6	1	8	9	3	7	0	7	9	0	6	8	2	5	4
0.63	06															
0.73	11															
0.93	18															
1.03	09															
1.23	13															
1.27	07															
1.27	10															
1.37	17															
1.58	19															
1.90	20															
2.70	16	*	*	*	*	*	*	*	*	*						
2.73	08	*	*	*	*	*	*	*	*	*						
2.77	12	*	*	*	*	*	*	*	*	*						
3.00	15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*					
3.17	14	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				

^a Concentrations moyennes exprimées en μ -moles/L.

[SO ₄] (moyenne) ^a	RIVIÈRE	1	0	1	1	1	0	0	1	1	1	0	2	1	1	1
		6	9	0	5	8	7	6	1	3	9	8	0	7	2	4
27.3	16															
29.0	09															
29.0	10															
30.3	15															
33.3	18															
35.7	07															
36.7	06															
43.3	11															
44.0	13															
48.7	19															
50.0	08															
50.3	20															
51.0	17															
53.3	12															
65.0	14	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

^a Concentrations moyennes exprimées en µ-éq/L.