

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

VARIABILITÉ SPATIALE ET TEMPORELLE DES PROPRIÉTÉS
OPTIQUES ET CHIMIQUES DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE
DANS LES RIVIÈRES DE LA CÔTE-NORD, QUÉBEC, CANADA.

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN GÉOGRAPHIE

PAR

JAEGLER THOMAS

FÉVRIER 2014

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de maîtrise, Simon Bélanger, de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un projet audacieux. Vous avez su me transmettre plusieurs valeurs primordiales, dont le sens de la rigueur et du travail bien fait. Votre vision de la science et votre soutien ont fait de ces années de maîtrise une expérience extrêmement riche en réflexions et en connaissances. Je voudrais aussi vous remercier de votre support en dehors de l'université qui m'a permis de m'établir dans ma nouvelle vie.

Je voudrais remercier les membres du laboratoire d'optique aquatique et de télédétection à l'UQAR, Simon T. pour ton amitié, ton aide physique sur le terrain comme dans la vie sont importantes pour moi. Nicholas ton travail et ta rigueur en laboratoire ont été des exemples pour moi. Encore une fois merci à Gabriel Joyal et Dany Lechasseur pour leur aide précieuse sur le terrain. Merci aux amis du Département de géographie de l'UQAR : vivre une telle expérience n'est rien sans le partage et l'échange.

Un merci spécial à Pierre Henri Bombenger, Sam Girard et Marc-André Marchand pour leurs conseils sur la rédaction et leurs corrections de ce mémoire.

Merci très spécial à mes parents qui m'ont soutenu et encouragé dans les choix que j'ai faits, même si ceux-ci m'ont amené loin de la maison, merci de votre confiance et du plaisir d'apprendre que vous m'avez transmis. Merci à Yvan et Suzanne qui m'ont accueilli et qui m'ont tant donné, je serai pour toujours reconnaissant de votre gentillesse.

Finalement, je dédie ce mémoire à Cybèle et à notre enfant qui font de chaque instant le bonheur d'une vie. Merci à toi qui sait m'encourager et me soutenir dans mes choix. *Je t'aime.*

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	xi
RÉSUMÉ	xv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
ÉTAT DES CONNAISSANCES	7
1.1 Généralités sur la matière organique	7
1.2 Composition élémentaire de la matière organique	8
1.2.1 Stœchiométrie de la matière organique	9
1.3 Composition moléculaire de la matière organique	12
1.4 Les propriétés optiques de la matière organique	13
1.4.1 Absorption de la matière organique dissoute colorée.	14
1.4.2 Fluorescence de la matière organique dissoute colorée	16
1.5 Influence du paysage sur la matière organique	21
1.6 Sommaire	23
CHAPITRE II	
MÉTHODOLOGIE	25
2.1 Sites d'étude	25
2.1.1 Localisation	25
2.1.2 Caractérisation des bassins versants	27
2.2 Stratégie d'échantillonnage	29
2.3 Mesures <i>in situ</i> , collecte et conditionnement des échantillons	31
2.3.1 Mesures à l'aide de la sonde YSI	31
2.3.2 Spectrophotomètre <i>in situ</i> : a-Sphere	31
2.3.3 Spectrofluorimètre <i>in situ</i> : ECO Triplet	32
2.3.4 Collecte des échantillons	33
2.4 Analyses en laboratoire	37
2.4.1 Matière particulaire en suspension	37
2.4.2 Chlorophylle α	38
2.4.3 Cytométrie	38
2.4.4 Éléments chimiques	38
2.4.5 Propriétés optiques	39
2.5 Estimation des flux d'éléments entre le continent et la zone côtière	44
2.6 Analyses statistiques	44
2.6.1 Analyses PARAFAC	45

2.6.2	Relations entre les propriétés optiques et chimiques	46
CHAPITRE III		
	RÉSULTATS	49
3.1	Caractérisation du site d'étude	49
3.1.1	Variables surfaciques	49
3.1.2	Variables hydrologiques et météorologiques	56
3.1.3	Variables physico-chimiques	61
3.2	Propriétés chimiques	63
3.2.1	Variations intra-rivière	64
3.2.2	Nutriments inorganiques	65
3.2.3	Nutriments organiques	72
3.2.4	Matières en suspension	81
3.3	Propriétés optiques de la MODC	86
3.3.1	Absorption	86
3.3.2	Fluorescence	90
3.3.3	Variabilité du rendement quantique de fluorescence de la MODC des rivières de la Côte-Nord	98
3.4	Relations entre les propriétés optiques et chimiques de la MOD	99
3.4.1	Relations entre le COD et le coefficient d'absorption	99
3.4.2	Relations entre le COD et la fluorescence	104
CHAPITRE IV		
	DISCUSSION	111
4.1	Comparaison entre les rivières naturelles et harnachées	111
4.1.1	Export à l'estuaire maritime et à la partie Nord du golfe du Saint- Laurent	113
4.2	Variabilités saisonnières et spatiales des propriétés de la MODC	116
4.3	Relations entre les propriétés chimiques et optiques de la matière	117
	CONCLUSION	121
	BIBLIOGRAPHIE	125

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Schéma conceptuel simplifié de la matière organique dissoute océanique qui présente la stœchiométrie de la MOD en milieu océanique pour deux boucles où la matière en surface est réfractaire ou labile. La source terrigène de la MOD reste inconnue en terme de ratio molaire C : N : P (modifié de Hopkinson et Vallino, 2005).	11
1.2 Exemple d'un spectre d'absorption de la MODC dans l'eau de rivière.	15
1.3 MEEs caractéristiques de la MODC en eau douce (A), en eau salée (B) et (C) tirées de Coble (1996).	18
1.4 Exemple de MEEs mesurées (a) puis modélisées (b) par l'algorithme PARAFAC (Stedmon <i>et al.</i> , 2003). Le graphique (c) représente les résidus de la différence entre les deux matrices.	20
1.5 Exemple de cinq composantes identifiées par le modèle PARAFAC dans Stedmon <i>et al.</i> (2003). Ces cinq composantes correspondent aux éléments fluorescents de la MODC.	21
2.1 Schéma récapitulatif des paramètres mesurés en relation avec les objectifs de cette étude. Les cadres de couleurs sont attribués aux paramètres en fonction des objectifs auxquels ils répondent.	26
2.2 Position et altitudes des bassins versants étudiés au Québec.	27
2.3 Embarcation Zodiac sur la rivière Betsiamite	29

2.4	Positions des stations d'échantillonnages dans la rivière Moisie.	30
2.5	Vue interne du a-Sphere (Hobilabs) : (1) trajet des photons; (2) trajet des échantillons.	32
2.6	Prise de mesure à l'aide du spectrofluorimètre Ecotriplet à travers la glace de la rivière Moisie en mars 2010.	33
2.7	Laboratoire mobile aménagé dans un véhicule utilitaire.	34
2.8	Stations de filtrations installées dans le laboratoire mobile.	34
2.9	Matrice d'excitation et d'émission (MEE) avant (A) et après correction de la fluorescence de l'eau pure (B) (Zepp, Sheldon et Moran, 2004). . .	42
2.10	Diagramme des étapes de l'analyse de la fluorescence par l'algorithme PARAFAC adapté de Stedmon et Bro (2008).	46
3.1	Carte des provinces géologiques des bassins versants étudiés.	53
3.2	Carte des dépôts géologiques dans les bassins versants étudiés.	54
3.3	Couverture du sol par bassin versant (Land Cover, 2000).	55
3.4	Comparaison entre le débit mensuel moyen historique sur 20 ans, ligne noire, par rapport aux débits moyens mensuels de l'année 2010-2011, ligne rouge, pour les rivières Natashquan (a), Romaine (b) et Moisie (c). Les lignes en pointillée représentent les coefficients de variation.	58
3.5	Débits des rivières durant la période d'échantillonnage pour les rivières Natashquan (a), Romaine (b), Moise (c), Manicouagan (d), Aux-Outardes (e) et Betsiamites (f). Chaque journée d'échantillonnage est identifiée par les carrés. La ligne noire représente un lissage des variations calculées selon une régression quadratique glissante.	60

3.6	Données météorologiques de température (courbes) et précipitations (histogrammes) dans les bassins versants étudiés pour l'année 2010-2011.	61
3.7	Variations de la concentration de silicates en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.	67
3.8	Variations de la concentration de nitrites/nitrates en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.	68
3.9	Variations de la concentration de phosphates en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.	69
3.10	Variations saisonnières des flux de matière inorganique. En <i>Rouge</i> sont présentés les flux au printemps, en <i>jaune</i> les flux en été, en <i>vert</i> les flux en automne et en <i>bleu</i> les flux en hiver.	72
3.11	Ratio des concentrations entre les valeurs d'azote organique et l'azote total dissous.	74
3.12	Variations de la concentration de carbone organique dissous en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord. Le nombre d'échantillons considérés est indiqué au dessus des histogrammes.	75
3.13	Variations de la concentration d'azote organique dissous en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord. Le nombre d'échantillons considérés est indiqué au dessus des histogrammes.	76
3.14	Variations de la concentration de phosphore organique dissous en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord. Le nombre d'échantillons considérés est indiqué au dessus des histogrammes.	77
3.15	Variations saisonnières des flux de matière organique. En <i>Rouge</i> sont présentés les flux au printemps, en <i>jaune</i> les flux en été, en <i>vert</i> les flux en automne et en <i>bleu</i> les flux en hiver.	81

3.16 Variations saisonnières de la quantité de particules en suspension dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord. Le nombre d'échantillons est identifié entre parenthèses (voir section 2.2, Tableau 2.1). (*) Valeur de la rivière St-Jean $89,76\text{mgL}^{-1}$	83
3.17 Variations saisonnières de l'abondance des bactéries dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.	84
3.18 Variations saisonnières du rapport HNA/LNA obtenu à partir de la cytométrie en flux dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.	85
3.19 Variations saisonnières de la quantité de chlorophylle α dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.	86
3.20 Comparaison entre les données de Sr (a) et les données de SUVA (b) pour les rivières naturelles et les rivières harnachées. Les valeurs extrêmes (points) sont \geq au quartiles (95 %).	89
3.21 Propriétés spectrales de cinq fluorophores identifiés par l'analyse factorielle parallèle (PARAFAC). En (a) les matrices d'excitation et d'émission. En (b) les lignes présentent les émissions (lignes grises) et les excitations (lignes noires) de chacun des composés fluorescents isolés. L'échelle de couleur des graphiques des matrices d'excitation et d'émission varie de faible (bleu) à fort (rouge) en unité de Raman (UR).	92
3.22 Comparaison des variations saisonnières des composantes C1 et C2 de la fluorescence de la MODC pour les rivières naturelles (a) et les rivières harnachées (b).	94
3.23 Comparaison des variations saisonnières des composantes C3 et C4 de la fluorescence de la MODC pour les rivières naturelles (a) et les rivières harnachées (b).	95

3.24	Comparaison des variations saisonnières des composantes C5 de la fluorescence de la MODC pour les rivières naturelles (a) et les rivières harnachées (b).	96
3.25	Ratio des valeurs de la fluorescence de la composante C1 et C5 dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b).	96
3.26	Pourcentages de la MODC protéique (labile) par rapport à la MODC terrestre (semi-labile) exportée par les rivières naturelles (a) et harnachées (b).	97
3.27	Comparaison du rendement quantique de fluorescence calculé pour la longueur d'onde 370 nm entre les rivières. (*) Valeur de la rivière Mingan = 0,067.	98
3.28	Relations entre les coefficients d'absorption à 355 nm (a) et 440 nm (b) mesurées en laboratoire et la concentration de carbone organique dissous, pour les eaux douces des rivières de la Côte-Nord. L'encart représente toutes les données (toutes salinités confondues) des coefficients d'absorption par rapport au COD pour les échantillons des rivières de la Côte-Nord.	100
3.29	Relations entre les coefficients d'absorption mesurés en laboratoire et l'absorption totale (A_T) <i>in situ</i> à 355 nm, pour les eaux douces des rivières de la Côte-Nord. Relation : $y = 0,82 * x + 0,91$; $R^2 = 0,98$. En rouge est représentée la somme de l'absorption dissous et particulaire mesurée en laboratoire.	101
3.30	Relations entre A_T <i>in situ</i> à 355 nm et la concentration de carbone organique dissous, pour les eaux douces des rivières de la Côte-Nord.	101
3.31	Estimation de la concentration de COD à l'aide des coefficients d'absorption selon la méthode de Fichot et Benner (2011). $R^2 = 0,65$	103

3.32 Relations entre la fluorescence mesurée en laboratoire et la fluorescence corrigée mesurée <i>in situ</i> à 465 nm (a) et 500 nm (b).	105
3.33 Relations entre le COD et la fluorescence corrigée de la fluorescence de l'eau pure mesurée <i>in situ</i> à 465 nm (a) et 500 nm (b).	106
3.34 Relation entre le COD et la fluorescence corrigée mesurée en laboratoire à 465 nm (a) et 500 nm (b).	106
3.35 Estimation de la concentration de carbone (équation 3.2) à partir des composés de fluorescence issus de l'analyse PARAFAC.	108
4.1 Stations d'échantillonnages de la rivière Natashquan.	138
4.2 Stations d'échantillonnages de la rivière Romaine.	139
4.3 Stations d'échantillonnages de la rivière Manicouagan.	140
4.4 Stations d'échantillonnages de la rivière Aux-Outardes.	141
4.5 Stations d'échantillonnages de la rivière Betsiamites.	142

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
1.1	Stœchiométrie (rapports C : N : P) de la MOD dans différents écosystèmes. 10
1.2	Principaux composés fluorescents dans l'eau de mer identifiés dans Coble (1996). 19
2.1	Paramètres et protocole de filtration avec les rampes de filtrations. . . . 35
2.2	Paramètres et préparation des échantillons pour conservation. 36
2.3	Paramètres et préparation des échantillons pour conservation (suite). . . 37
2.4	Paramètres de réglage du spectrofluorimètre pour la mesure de la fluorescence de la MODC. 42
3.1	Caractéristiques générales et type de régime hydrologique des bassins versants des rivières échantillonnées 50
3.2	Altitude moyenne (<i>m</i>) et pente moyenne (°) des bassins versants des rivières étudiées. 51
3.3	Débits (<i>Q</i>) m^3s^{-1} mensuels calculés sur une période allant de 1982 à 2011. 57
3.4	Calcul de la différence en pourcentage (%) des débits mensuels moyens de l'année 2010-2011 par rapport aux débits historiques. 59
3.5	Bilan hydrique et ratio dans les bassins versants. 62
3.6	Variation de la température (°C) de l'eau des rivières de la Côte-Nord. En italique, sont identifiées les rivières harnachées. 62

3.7	Variations du pH dans l'eau des rivières de la Côte-Nord.	63
3.8	Variations des concentrations de COD sur le transect longitudinal au printemps et à l'été 2010.	64
3.9	Concentrations moyennes calculées à partir des concentrations en eau douce des nutriments des rivières de la Côte-Nord.	66
3.10	Flux annuels des éléments inorganiques dissous entre la Côte-Nord et l'estuaire du Saint-Laurent. Les estimations sont basées sur la méthode de calcul de moyenne pondérée (Moutin <i>et al.</i> , 1998).	70
3.11	Concentrations en éléments et rapport stœchiométrique de la matière organique dans les rivières de la Côte-Nord.	73
3.12	Variations saisonnières du rapport C/N de la MOD.	78
3.13	Flux annuels des éléments organiques dissous entre la Côte-Nord et l'estuaire du Saint-Laurent. Basé sur la méthode de calcul de moyenne pondérée (Moutin <i>et al.</i> , 1998).	79
3.14	Variations du coefficient d'absorption A_{g350nm} de la MODC dans les rivières de la Côte-Nord.	87
3.15	Variations de l'indice Sr (Helms <i>et al.</i> , 2008) de la MODC dans les rivières de la Côte-Nord.	88
3.16	Variations de l'indice SUVA en ($Lmg^{-1}m^{-1}$) de la MODC dans les rivières de la Côte-Nord.	89
3.17	Comparaison des fluorophores identifiés par le modèle PARAFAC et la littérature.	93
3.18	Relations entre le COD et l'absorption à 355 nm.	100

3.19	Coefficients de l'équation 3.1 déterminés dans cette étude et ceux de Fichot et Benner (2011) pour les eaux côtières du Golfe du Mexique et de la Mer de Beaufort.	102
3.20	Performance des modèles de prédiction du COD en fonction des paramètres de l'absorption.	103
3.21	Relations entre la fluorescence $F_{(\lambda)}$ et le COD	104
3.22	Relations entre la fluorescence $F_{(\lambda)}$ et le COD (régressions multiples).	104
3.23	Performance des modèles prédictifs du COD en fonction de différents paramètres de la fluorescence.	109
4.1	Données connues du COD dans les rivières de la Côte-Nord.	114
4.2	Données de flux du COD dans les rivières boréales.	115
4.3	Régression linéaire pour la relation entre le COD et les coefficients d'absorption de la MODC	118
4.4	Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le COD.	145
4.5	Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le NOD.	146
4.6	Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le POD.	147
4.7	Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le silicate.	148
4.8	Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le nitrite/nitrate.	149
4.9	Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le phosphate.	150
4.10	Comparaison statistique du ratio C/N entre les rivières.	151

4.11	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le COD.	152
4.12	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le NOD.	153
4.13	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le POD.	154
4.14	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le Silicate.	155
4.15	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le Nitrate.	156
4.16	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le Phosphate.	157
4.17	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le ratio C/N.	158
4.18	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour l'azote total.	159
4.19	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour la concentration de Chlorophylle a.	160
4.20	Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le rapport HNA/LNA.	161

RÉSUMÉ

Les grands systèmes fluviaux constituent à la fois un vecteur d'échange et un milieu de transformation de la matière et de l'énergie entre les écosystèmes terrestres et aquatiques. La matière transportée par les rivières se constitue d'éléments chimiques (carbone, azote, phosphore, silice) sous forme inorganique ou organique associés à d'autres métaux (fer, manganèse, etc). La matière organique (MO) exportée se trouve principalement sous forme dissoute (MOD) dont une part interagit avec la lumière. Les connaissances de la variabilité saisonnière de la MOD transportée par les rivières nordiques restent limitées aussi bien sur le plan de sa composition élémentaire, que sur ses propriétés optiques. Dans cette étude, neuf grands systèmes fluviaux (naturels et avec barrages) de la Côte-Nord ont été échantillonnés saisonnièrement entre 2010-2011. On estime que l'export annuel de ces neuf systèmes s'élève à 621 Giga gramme (Gg, ou $*10^9g$) de carbone organique dissous (COD), soit environ 25 % des apports totaux reçus par l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent (EGSL). Pour les rivières naturelles la crue printanière est le moment où plus de la moitié du carbone organique dissous (COD) total est exporté, alors que les exports hivernaux sont négligeables (10 %). Pour les rivières harnachées, la régulation du régime hydrique favorise un export hivernal du COD et élimine les variations saisonnières dans les concentrations d'éléments chimiques. La MOD a été caractérisée à l'aide de ses propriétés d'absorption et de fluorescence, ainsi que sa composition stœchiométrique élémentaire (C : N : P). L'ensemble des indicateurs ont permis de mettre en évidence des différences saisonnières et inter-rivières dans la composition de la MOD. L'absorption spécifique des ultraviolets à 254 nm (SUVA) montre des valeurs élevées, typiques d'une matière riche en structures aromatiques (par ex., phénols de lignine) issue des environnements terrestres. La fluorescence a permis d'identifier la MOD des rivières avec barrages comme étant plus aromatique avec peu de variations saisonnières par rapport à la MOD des rivières naturelles. Dans les rivières naturelles l'origine de la MOD change entre les saisons. L'usage des propriétés optiques de la MODC, pour prédire la composition élémentaire de la MOD ont été examinées. Le meilleur modèle, utilise les coefficients d'absorption à 275 nm et 295 nm et permet d'estimer les concentrations de COD avec une précision d'environ 6 %. Les composantes des matrices de fluorescence identifiées à l'aide d'une décomposition par facteur parallèle (PARAFAC) permettent d'estimer le COD avec une précision similaire. À partir de mesures réalisées *in situ*, le modèle créer permet d'estimer les concentrations de COD avec une précision de 7 %. Ces résultats montrent le potentiel des instruments optiques pour le suivi des éléments organiques dans les systèmes fluviaux.

INTRODUCTION

Les grands systèmes fluviaux drainent les écosystèmes qu'ils traversent et contribuent par leurs apports à l'enrichissement et au maintien des écosystèmes côtiers. Les écoulements de surface et souterrains mobilisent les éléments chimiques des sols des écosystèmes terrestres. Ces éléments seront transportés, transformés et intégrés aux écosystèmes aquatiques sous l'action de processus biogéochimiques. Ainsi, les rivières constituent à la fois un vecteur d'échange et un milieu de transformation de la matière et de l'énergie entre les écosystèmes terrestres et aquatiques.

Dans les milieux aquatiques, une partie de la matière transportée par les rivières est constituée d'éléments sous forme inorganique. Cette matière inorganique (MI) se compose notamment de carbone inorganique dissous (*CID*), de nitrate (NO_3^-), de phosphate (PO_4^{3-}) et de silicate (SiO_4^{4-}). Selon les conditions environnementales, les organismes biologiques aquatiques les utilisent pour assurer leur croissance et pour le fonctionnement de leur "machinerie" cellulaire.

L'autre partie de la matière transportée par les rivières est constituée de matière organique (MO) et représente souvent la quantité la plus importante des éléments exportés dans les rivières naturelles. Cette MO se retrouve sous forme de particules, de colloïdes et dissoute. La MO se compose essentiellement de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N), de phosphore (P) et d'autres métaux (fer, manganèse, etc) (Hedges *et al.*, 2002).

En moyenne, les rivières présentent des concentrations de carbone organique 22 fois plus élevées ($5,8 \pm 2,5 mg L^{-1}$) que celles d'azote organique ($260 \pm 65 \mu g L^{-1}$) (Meybeck, 1982). À l'échelle globale, les flux continent-océan de carbone organique dissous sont estimés entre 0,4 et 0,9 *Gt an*¹ (1 *Gt* = 10^{15} g) (Hope et Billett, 1994; Schlesinger et

Melack, 1981), alors que ceux d'azote organique sont estimés à $10,8 \text{ Mt an}^{-1}$ ($1 \text{ Mt} = 10^{12} \text{ g}$) (Seitzinger *et al.*, 2010). Par comparaison, le flux d'azote inorganique est de l'ordre de 20 Mt an^{-1} . Cependant, avant d'être disponible pour les organismes autotrophes (e.g. algues), la matière organique doit préalablement être minéralisée et dégradée par les organismes hétérotrophes (bactéries) ou par la lumière (Benner, 1998; Obernosterer, 2004). Ces éléments deviendront ensuite une source potentielle d'énergie (C, N, P) pour les autotrophes (Guéguen *et al.*, 2011; Vodacek *et al.*, 1997; Wiegner, 2001).

La principale fraction de MO exportée par les fleuves et les rivières se trouve sous forme dissoute (MOD) (Hedges, Keil et Benner, 1997). Dans les environnements aquatiques terrestres, une fraction importante de la MOD interagit avec la lumière. La matière organique colorée (MODC) absorbe principalement le rayonnement ultra-violet (UV), mais également une partie de la lumière visible de courte longueur d'onde. Cette propriété physique de la MODC limite la pénétration d'une partie des radiations photosynthétiquement actives dans la colonne d'eau, affectant ainsi l'environnement radiatif sous-aquatique et la productivité primaire aquatique.

Dans un second temps, à la suite de l'absorption d'énergie, la matière peut réémettre une partie de cette énergie à de plus longues longueurs d'onde selon le principe de fluorescence. Ces propriétés optiques d'absorption et de fluorescence de la MODC font l'objet de nombreuses études dans divers milieux aquatiques (Coble, 1996; Lapierre et Frenette, 2009; Nieke *et al.*, 1997; Stedmon *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2009). Ces recherches sont primordiales pour connaître l'environnement lumineux de la colonne d'eau où se développent les organismes biologiques (Kalle 1938 cité par Bricaud *et al.* 1981). Il en résulte que dans les écosystèmes aquatiques, la MODC a un rôle structurant, en absorbant les longueurs d'onde très énergétiques, elle joue un rôle à la fois protecteur et limitant pour les micro-organismes aquatiques.

Actuellement, le défi, est de mettre en relation les propriétés optiques de la MODC avec sa composition élémentaire et sa réactivité (chimique ou biologique) (Del Vecchio et Blough, 2004; Guéguen, Guo et Tanaka, 2005; Hernes *et al.*, 2009b; Fichot et Benner,

2011). En effet, les mesures des propriétés chimiques peuvent être coûteuses et prendre du temps; au contraire, les mesures optiques sont rapides, précises et peuvent être réalisées *in situ* à relativement faible coût. Par contre, il est nécessaire d'améliorer nos connaissances des relations entre ces mesures optiques et les caractéristiques chimiques de la MODC dans les milieux aquatiques particuliers tels les rivières.

Au Québec, nous connaissons encore très peu les caractéristiques biogéochimiques et optiques de la MOD qui alimente l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent. Selon Clair *et al.* (2013), la majeure partie des apports de carbone et de nutriments provient du fleuve Saint-Laurent (65%) et de la rivière Saguenay (15%). Or, une partie relativement importante des apports terrigènes proviennent des grandes rivières de la Côte-Nord, (par ex. Manicouagan, Moisie, Romaine et Natashquan), dont plusieurs sont exploitées, ou en voie de l'être, pour leur grand potentiel hydro-électrique. Un examen plus approfondi de leurs propriétés biogéochimiques et optiques est souhaitable dans le contexte climatique et énergétique actuel. Les dernières mesures saisonnières des éléments chimiques des rivières de la Côte-Nord remontent aux années 1982-1983 (Walsh et Vigneault, 1986; Hudon *et al.*, 1996). Ces études montrent que les rivières de la Côte-Nord apportent de grandes quantités de carbone, azote et phosphore organique et que les ions organiques jouent un rôle non négligeable sur la géochimie de ces rivières.

Ces dernières font l'objet de nombreux changements d'ordre naturel et/ou anthropique comme l'implantation de barrages hydroélectriques et il est nécessaire de mieux documenter les propriétés biogéochimiques de ces rivières afin d'appréhender les impacts liés à ces modifications (modifications de la disponibilité des éléments chimiques, lessivages et écoulements favorisés dans les bassins versants). Par exemple, Assani *et al.* en 2006 ont documenté que l'harnachement des rivières avec des barrages engendre, selon le mode de gestion, l'inversion du régime hydrique (Assani *et al.*, 2006). Plusieurs études ont montré que la régulation des débits modifiaient significativement les compositions biogéochimiques des rivières boréales (Humborg *et al.*, 1997; Humborg *et al.*, 2004; Seitzinger *et al.*, 2005). Humborg *et al.* (2000) ont mis en évidence une diminution

de l'apport de silicate (SiO) dans la Mer Noire à la suite de la construction de nombreux barrages sur les rivières environnantes. Cette modification du ratio Si : N : P a entraîné un changement drastique des communautés de phytoplancton présents lors des efflorescences (Humborg, Conley et Rahm, 2000). Outre la présence de barrages, la quantité et la qualité de la MOD peut varier naturellement entre les rivières en réponse aux caractéristiques physiographique, lithologique et biotique des bassins versants (Clair, Dennis et Bélanger, 2013). Par exemple, les milieux humides peuvent exporter de très fortes concentrations de MOD (Fellman *et al.*, 2009). Ceux-ci sont fréquents sur la Côte-Nord et leur superficie varie d'un milieu à l'autre.

Objectifs

L'objectif général de cette étude est de documenter les variations des propriétés optiques et biogéochimiques des apports de matière exportée par les rivières de la Côte-Nord vers l'estuaire du Saint-Laurent. Dans le but de pallier le manque d'informations, neuf grands systèmes fluviaux de la Côte-Nord ont été échantillonnés, lors de cinq missions, à différentes saisons de l'année. Les objectifs spécifiques de cette étude sont :

1. déterminer pour chaque saison la différence des apports d'éléments inorganiques et organiques (C,N,P,Si), entre les rivières naturelles et les rivières harnachées, vers l'estuaire et estimer les flux annuels totaux vers le milieu côtier ;
2. caractériser la MOD à l'aide de méthodes spectroscopiques (absorption et fluorescence) en laboratoire et *in situ* ;
3. mettre en relation les propriétés optiques de la MOD avec ses propriétés chimiques.

Hypothèses

Dans ce mémoire, les hypothèses que j'émetts portent sur la variabilité de la matière organique dissoute. Premièrement, j'émetts l'hypothèse que les concentrations de MOD sont les plus importantes au printemps à cause du lessivage des horizons organiques par la fonte de la neige. Contrairement aux rivières tempérées qui présentent un deuxième

pic d'export de nutriments en automne, les rivières boréales présentent un pic d'export de nutriments de moins grande amplitude dû à la végétation présente dans les bassins versants (BV). À l'inverse, je suppose que durant les périodes d'étiage hivernale, les concentrations de MOD seront au plus bas.

Deuxièmement, en me basant sur l'étude de Clair, Dennis et Bélanger (2013), je suppose que les BV de la Côte Nord, caractérisés dans la forêt boréale où les milieux humides sont abondants, favorisent un export de MOD riches en carbone plus important que les écosystèmes plus au sud. À l'inverse, les activités anthropiques du sud du Québec comme l'agriculture produisent une MOD plus riche en azote que dans les rivières de la Côte Nord.

Troisièmement, je suppose que les barrages, en créant des réservoirs à proximité des embouchures, réduisent significativement les variations saisonnières en terme de concentration et que la MOD exportée par ces systèmes est plus vieille et plus dégradée en raison du plus long temps de résidence dans le BV par rapport aux rivières naturelles.

Finalement, j'é mets l'hypothèse que les propriétés optiques (absorption et fluorescence) mesurées *in situ* permettent d'estimer avec précision le COD dans les rivières de la Côte Nord et ce malgré la présence de sédiments en suspension en concentration variable.

Structure du mémoire

Ce mémoire comporte, premièrement, une revue de littérature des connaissances pertinentes dans le cadre de cette étude. Cet exposé des connaissances porte sur la matière organique et ses particularités chimiques et optiques. Dans un deuxième temps, sont présentés les détails des données et la méthodologie utilisée pour la description précise des bassins versants et de la caractérisation chimique et optique de la MODC des rivières. Puis, dans ce même chapitre, est décrite la stratégie d'échantillonnage dans le cadre de cette recherche. Dans une troisième partie, les résultats sont détaillés. Cela comprend les variables surfaciques et hydrologiques des sites d'étude, les propriétés chimiques (inorganiques et organiques) mesurées, le calcul des flux de matière, les propriétés optiques

(absorption, fluorescence) de la MODC et les relations entre les propriétés optiques et chimiques. Finalement, dans la section discussion, les résultats mis en contexte permettront de comprendre le caractère particulier des écosystèmes étudiés. En guise de conclusion, les perspectives et les applications de cette étude sont présentées.

CHAPITRE I

ÉTAT DES CONNAISSANCES

Ce chapitre présente l'essentiel des connaissances utiles à la compréhension de ce projet. Dans un premier temps, les généralités concernant la matière organique et sa composition élémentaire typique rencontrée dans les écosystèmes aquatiques seront présentées. Par la suite, la stœchiométrie de la MOD et son utilité pour la compréhension des sources et de la qualité de la MOD sera détaillée. Dans un troisième temps, les impacts connus des barrages sur les cycles des éléments chimiques seront explorés. Dans un quatrième temps, l'interaction entre la lumière et la matière organique dissoute colorée sera documentée. Tout d'abord, sera abordée la propriété d'absorption des photons par la matière. Ensuite, sera précisé le processus de fluorescence, c'est-à-dire la réémission d'énergie radiative moins énergétique de celle absorbée par la matière suite à l'absorption d'énergie sous forme de particules lumineuses.

1.1 Généralités sur la matière organique

La matière organique (MO) est présente dans tous les environnements aquatiques. Elle joue un rôle important dans la circulation des éléments chimiques en général. Plus particulièrement, la MO se retrouve dans les rivières sous deux formes : la forme dissoute (MOD) et la forme particulaire (MOP). Pour faire cette distinction, la MOP est la part de la MO qui est retenue par un filtre de $0,45 \mu m$ et la part non retenue dans le filtre est nommée matière organique dissoute (MOD). La MOD est la part de la MO la plus étudiée à travers le globe (Coble, 1996; Moran, Sheldon et Zepp, 2000; McKnight *et*

al., 2001; Del Vecchio et Blough, 2002; Stedmon *et al.*, 2003; Retamal *et al.*, 2007; Hudson, 2007; Fichot et Benner, 2011). Cette matière est constituée essentiellement d'hydrogène de carbone, d'azote, de phosphore et de divers métaux (Hedges *et al.*, 2002). Ces éléments sont à la base des réseaux trophiques dans les écosystèmes.

La composition élémentaire et la concentration de la MO sont extrêmement variables et dépendantes des sources (par ex. terrestre, aquatique), de la température, du pH, de la concentration et le type d'ions dans l'eau ainsi que de la chimie de surface des sédiments. Ces facteurs jouent divers rôles sur le contrôle de la dissolution et des processus de dégradation et de production photochimique et biologique (Leenheer et Croué, 2003). Plus particulièrement, la MOD est le produit de la dissolution de gaz et de poussières atmosphériques, d'exsudats des racines, de la litière de feuilles et racines ainsi que de métabolites primaires et secondaires produits par les micro-organismes (Aitkenhead-Petererson, McDowell et Neff, 2003). Dans certains environnements fortement anthropisés, les activités anthropiques sont une source importante de MO telles que l'azote ou le phosphore organique (Hudson, 2007).

Sa composition moléculaire est un mélange complexe de molécules aromatiques, d'hydroxydes et d'agrégats hétérogènes (Leenheer et Croué, 2003; Helms *et al.*, 2008). Le poids moléculaire de la matière organique s'échelonne entre quelques centaines de Daltons (Da) à cent mille Da. Les connaissances du cycle de la matière organique permettent de mieux anticiper les cycles biogéochimiques des éléments.

1.2 Composition élémentaire de la matière organique

En général, la matière organique se compose essentiellement de carbone (C), d'oxygène (O) et d'hydrogène (H) (Hedges *et al.*, 2002). Le carbone organique dissous (COD $< 0,45\mu m$) est plus abondant que le carbone organique particulaire (COP $> 0,45\mu m$). Dans les grandes rivières, le COD représente plus de 60 % des apports de carbone (Dagg *et al.*, 2004). Les concentrations de carbone sont très peu influencées par les apports anthropiques dans les bassins versants. Le COD sert d'indicateur pour la caractérisation

de la MOD en milieu aquatique (Leenheer et Croué, 2003; Thurman, 1985). Les quantités de COD dans les rivières sont dépendantes de la taille des écosystèmes, de la nature des bassins versants et sont influencées par des variations saisonnières, lors de crues ou lors d'efflorescences algales (Leenheer et Croué, 2003).

En plus du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène qui lui donnent l'essentielle de sa masse, la MOD se compose également d'azote (N), un élément essentiel à la production de matière vivante. L'azote organique dissous (NOD) est fortement influencé par les apports anthropiques de MO (par ex., fertilisation, rejets agricoles) (Meybeck, 1982; Campbell, Hornbeck et McDowell, 2000; Seitzinger *et al.*, 2010). Le NOD peut être un facteur, avec l'azote total, contribuant au problème d'eutrophisation (c.-à-d. la surproduction de MO à la surface et à la désoxygénation des eaux de fonds) des milieux estuariens (Campbell, Hornbeck et McDowell, 2000; Seitzinger *et al.*, 2010).

Finalement, le phosphore (P) est le troisième élément présent dans la MO. Dans les milieux d'eau douce, le phosphore est très souvent le macro-nutriment qui limite la production primaire (Meybeck, 1982). Le phosphore organique dissous (POD) provient, en grande majorité, de la dégradation des organismes biologiques et de la croûte terrestre (Leenheer et Croué, 2003). Les rejets anthropiques de phosphore ont contribué largement à la dégradation des écosystèmes lacustres au Québec (Ministère des ressources naturelles et de l'environnement, 1993).

1.2.1 Stœchiométrie de la matière organique

La stœchiométrie de la MO, c.-à-d. la composition atomique relative en C, N et P, est importante pour mieux comprendre le rôle de la matière dans les cycles biogéochimiques globaux (Figure 1.1) (Hopkinson et Vallino, 2005). Les travaux pionniers de Redfield (1968) ont suggéré que la matière organique particulaire fraîchement produite dans le milieu marin suivait un rapport C : N : P de 106 : 16 : 1, mieux connu sous le nom de rapport de Redfield. Or il s'avère que la stœchiométrie de la MOD diverge significativement du rapport de Redfield (Hopkinson, Fry et Nolin, 1997; Hopkinson et

Vallino, 2005). En effet, la MOD est souvent enrichie en C par rapport à son contenu en N et P. Dans l'océan, cet enrichissement dépend notamment de l'état de dégradation de la matière. Selon Hopkinson et Vallino (2005), en milieu océanique, la MOD fraîchement produite et labile (bio-disponible) présente un ratio C : N : P de 199 : 20 : 1, alors que la MOD dégradée et réfractaire présente un ratio de 3511 : 202 : 1 (Figure 1.1).

D'autre part, la matière organique terrestre (terrigène, ligneuse) des bassins versants présente une proportion de carbone importante. Cette matière est un puits où est séquestré le carbone (Hopkinson et Vallino, 2005). Lors du lessivage (dissolution) de la MO du sol, celle-ci se retrouve dans les cours d'eau. À ce jour, les rapports stœchiométriques moyens de la MOD des rivières du globe restent très mal connus.

Le Tableau 1.1 présente quelques rapports stœchiométriques rapportés dans la littérature. Les ratios molaires C : N sont généralement plus élevés dans les milieux terrestres. La matière organique d'origine végétale ou ligneuse présente de fortes concentrations de carbone et de faibles concentrations d'azote avec des ratio C : N de 200 pour le bois. Au contraire, la MO fraîchement produite, d'origine microbienne ou algale présente une proportion d'azote plus forte avec un ratio C : N de 6 pour le phytoplancton.

Tableau 1.1: Stœchiométrie (rapports C : N : P) de la MOD dans différents écosystèmes.

	C : N : P	C : N	N : P	Références
Toundra	1943 : 33 : 1	59	33	(Sven et R., 1999)
Couvert forestier	1212 : 28 : 1	43,6	28	(McGroddy, 2004)
Sphaignes en tourbières boréales	2823 : 36 : 1	75,3	36	(Pakarinen et Tolonen, 1977)
Phytoplancton (eau douce)	166 : 20 : 1	10,0	20	(Elser <i>et al.</i> , 2000)
Phytoplancton (milieu marin)	106 : 16 : 1	6,6	16	(Redfield, 1958)
Georges Bank surface	444 : 35 : 1	12	35	(Hopkinson et Vallino, 2005)
Georges Bank profond	2035 : 139 : 1	15	139	(Hopkinson et Vallino, 2005)
Middle Atlantic Bight surface	398 : 27 : 1	14	27	(Hopkinson et Vallino, 2005)
Middle Atlantic Bight profond	4869 : 394 : 1	16	394	(Hopkinson et Vallino, 2005)
Océan Hawaïen surface	281 : 19 : 1	15	19	(Hopkinson et Vallino, 2005)
Océan Hawaïen profond	4768 : 163 : 1	34	163	(Hopkinson et Vallino, 2005)

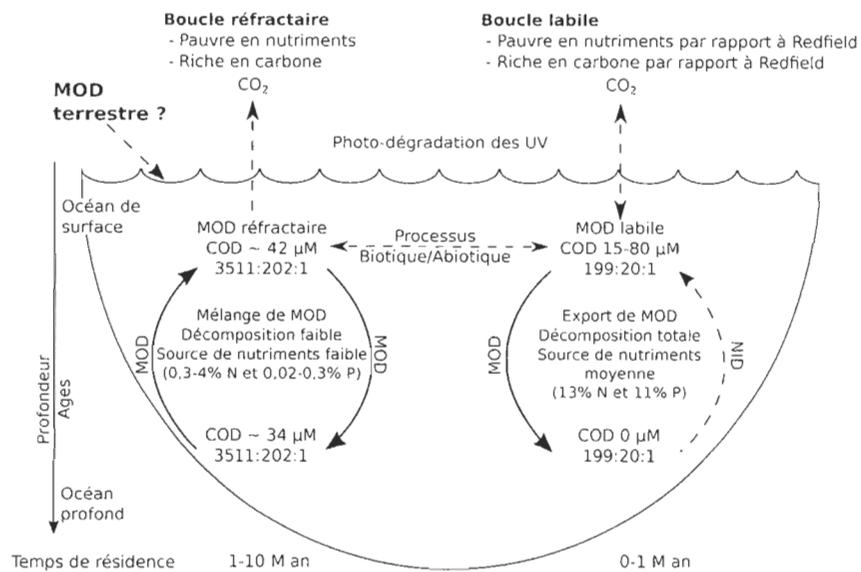


Figure 1.1: Schéma conceptuel simplifié de la matière organique dissoute océanique qui présente la stœchiométrie de la MOD en milieu océanique pour deux boucles où la matière en surface est réfractaire ou labile. La source terrigène de la MOD reste inconnue en terme de ratio molaire C : N : P (modifié de Hopkinson et Vallino, 2005).

1.3 Composition moléculaire de la matière organique

Connaître la composition élémentaire de la MO permet de mieux comprendre les processus d'échange des éléments d'un écosystème à l'autre. À une échelle supérieure, la composition moléculaire joue aussi un rôle important. Par exemple, la taille ou la complexité des molécules rend plus difficiles les réactions chimiques et biologiques avec les organismes environnants lors de la consommation de la MO. Cette section détaille quelques unes des structures moléculaires de la MO.

Nous distinguerons d'une part la MOD allochtone qui a comme origine la dégradation de la végétation terrestre et de la matière organique des sols du bassin versant, et d'autre part, la MOD autochtone provenant de la production de matière organique *in situ* par les organismes autotrophes et hétérotrophes.

La MOD allochtone est composée essentiellement de molécules organiques complexes riches en carbone et de poids moléculaire élevé, nommées acides humiques (AH) et fulviques (AF). On distingue les AH des AF selon leur solubilité en milieu aquatique. Les acides humiques précipitent à un pH inférieur à 2 alors que les AF restent solubles à tous les pH. Ces acides humiques sont composés de molécules aromatiques avec peu d'azote (Mcknight et Aiken, 1998) et ont un poids moléculaire élevé (750 et 1230 Da). Les AF composent plus de 40 % de la MODC dans les systèmes aquatiques terrestres (Mcknight et Aiken, 1998). Un acide fulvique typique contient 50 % de carbone, 40 % d'oxygène, 3-4 % d'hydrogène et environ 1 % d'azote (Schnitzer, 1974).

On retrouve dans la MOD allochtone des molécules de lignine. Cette molécule issue d'un acide aminé est avec la cellulose l'un des principaux composants du bois. Elle donne la rigidité aux plantes et est par conséquent de nature très résistante et réfractaire. On la quantifie par spectrométrie de masse en phase gazeuse après une oxydation qui segmente les molécules en différents phénols et qui permettent de mieux connaître son état diagénétique. La lignine est ainsi un excellent bio-marqueur de présence de la matière organique dissoute d'origine strictement terrigène (Opsahl et Benner, 1998).

La MOD autochtone se compose aussi de protéines, de sucres, de lipides, d'acides nucléiques, de pigments et de produits de dégradation (Murphy *et al.*, 2008; Amon, Fitznar et Benner, 2001; Hedges, Keil et Benner, 1997). Ces derniers, issus des exsudats des plantes et organismes aquatiques, participent en grande partie au cycle de l'azote (Amon et Benner, 1996).

En dehors de ces différences, il existe des molécules communes dans les deux types de MOD. Premièrement, les sucres sont des molécules carbonées rapidement disponibles pour la consommation des organismes (Amon et Benner, 2003). Ces sucres sont composés en majorité de glucose (75 *mol %*) dont la concentration est fortement corrélée à la consommation et à la croissance des bactéries (Amon, Fitznar et Benner, 2001).

Ces différences dans la composition moléculaire influencent les interactions de la MO avec la lumière dans le milieu et donnent à l'eau naturelle sa couleur.

1.4 Les propriétés optiques de la matière organique

La composition élémentaire, la forme et la complexité des molécules de la MO engendrent des interactions particulières entre la matière et la lumière. Il est possible d'utiliser les propriétés optiques comme des indicateurs de la composition élémentaire et moléculaire de la MOD.

L'absorption de la lumière par la MOD influence fortement la couleur de l'eau. Ainsi des études ont signalé que le changement de couleur de l'eau est relié à la présence de "Gelbstoff", un terme allemand introduit par Kalle en 1938 qui se traduit littéralement par "matière jaune" (cité par Bricaud et al 1981). Depuis, on désigne aussi cette matière jaune par le terme MODC (CDOM en anglais) pour matière organique dissoute colorée. La MODC interagit préférentiellement avec les radiations des courtes longueurs d'onde comme les ultraviolets et la lumière bleue. En absorbant les ondes hautement énergétiques, la MODC joue un rôle de protection des organismes des milieux aquatiques contre une photodégradation causée par l'excès d'énergie solaire (Whitehead *et al.*, 2000; Vasseur *et al.*, 2003). La MODC absorbe également la lumière visible, réduisant

la zone euphotique et limitant le phytoplancton en lumière.

Une deuxième particularité optique de la MODC intervient après l'absorption de photons de forte énergie. À la suite de cette excitation, la MODC émet un photon selon le principe de fluorescence. La structure moléculaire et l'état de dégradation de la matière organique dissoute colorée influencent les interactions entre les photons et les atomes.

1.4.1 Absorption de la matière organique dissoute colorée.

Lorsqu'un photon rencontre une molécule de matière organique, celle-ci passe à un état d'excitation supérieure en absorbant l'énergie du photon. L'absorbance (A) mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. On l'appelle également densité optique ou extinction et se mesure à l'aide d'un spectrophotomètre. Elle exprime le logarithme en base 10 du ratio entre l'intensité énergétique de référence (I_0) et l'intensité énergétique transmis (I) à travers un échantillon le long d'un trajet optique de longueur L (en cm ou m). Elle se mesure suivant l'équation 1.1 :

$$A = \log(I_0/I) \quad (1.1)$$

où I_0 est l'intensité lumineuse de référence et I est l'intensité lumineuse qui traverse un certain volume d'eau.

Les valeurs d'absorbance (A) de la MODC sont ensuite converties en coefficient d'absorption qui décrit la décroissance exponentielle de la lumière le long d'un chemin optique à l'aide de l'équation 1.2 (loi de Beer-Lambert) :

$$a(\lambda) = 2.303 * A(\lambda)/L \quad (1.2)$$

Où λ sont les longueurs d'onde du spectre de la lumière, $A(\lambda)$ représente la densité optique mesurée et L la longueur du chemin optique en mètres. Le facteur 2,303 permet de convertir l'absorbance, exprimée par un log en 10, en log naturel. Spectralement

parlant, l'absorption de la MODC augmente exponentiellement les longues longueurs d'onde vers les plus courtes (Figure 1.2).

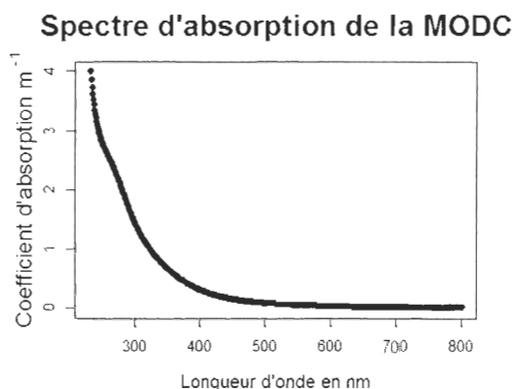


Figure 1.2: Exemple d'un spectre d'absorption de la MODC dans l'eau de rivière.

Le spectre d'absorption de la MODC est couramment modélisé en utilisant une régression non linéaire de relation exponentielle (voir l'équation 2.3 section méthode) (Bricaud, Morel et Prieur, 1981). La pente spectrale, S , qui se calcule en choisissant un intervalle spectral donné du spectre d'absorption (Twardowski *et al.*, 2004), est connue pour varier selon la nature de la MODC. En général, la pente S est élevée en présence de petites molécules (acide fulvique) et plus faible en présence de grosses molécules (Carder *et al.*, 1989). De nombreuses études ont examiné comment les processus de dégradation et de production affectaient la pente S (Del Vecchio et Blough, 2002).

Une récente étude de Helms *et al.* (2008) a mis en évidence que la forme spectrale du spectre d'absorption dans l'UV pouvait servir d'indice pour le poids moléculaire de la MODC. Ainsi, ils ont proposé que le ratio entre les pentes des spectres d'absorption dans les longueurs d'onde 275 et 295 nm et la pente entre 350 nm et 400 nm, S_r , était un bon indicateur du poids des molécules constituantes de la MODC. Cet indice permet également d'estimer soit l'état de dégradation des molécules de MOD, soit la complexité de celles-ci.

Un autre paramètre communément utilisé dans la littérature est le coefficient spécifique d'absorbance des UV-A (SUVA₂₅₄) (Weishaar *et al.*, 2003). Celui-ci se calcule en normalisant l'absorbance de la MODC à 254 nm par la concentration en carbone organique dissous (COD); unité $L\ mg^{-1}\ m^{-1}$. Cet indice varie par exemple de 5,1 en rivières ou est présent de la matière organique très aromatique (lignine ou acide humique) à 0,6 dans l'océan pacifique (Weishaar *et al.*, 2003) où la matière organique fraîche est moins aromatique.

Dans certains environnements, l'absorption de la MODC (aMODC) est fortement corrélée à la concentration en COD. Ainsi, plusieurs études ont voulu utiliser aMODC pour estimer le COD (Ferrari *et al.*, 1996a; Del Vecchio et Blough, 2004; Guéguen, Guo et Tanaka, 2005). Vodacek *et al.* (1997) ont montré que la relation MODC et COD était très sensible à la nature de la MOD et aux processus de production et de dégradation, en particulier le photo-blanchiment dans le milieu océanique.

Récemment, une nouvelle méthode d'estimation des concentrations du COD en milieux côtier a été proposée par Fichot et Benner (2011). La méthode, inspirée de l'étude de Helms *et al.* (2008), repose sur une régression multiple entre le COD et les coefficients d'absorption de la MODC à deux longueurs UV (275 et 295 nm). Cette méthode appliquée à de nombreux échantillons estuariens et marins offre une excellente estimation des concentrations de COD. L'application de cette méthode à des environnements d'eau douce strictement reste à explorer.

1.4.2 Fluorescence de la matière organique dissoute colorée

La deuxième propriété optique utilisée dans cette étude est la propriété de fluorescence de la matière. Ce type de spectroscopie s'intéresse à l'état de vibration d'une molécule excitée par l'absorption d'une quantité d'énergie (Quantum). Certains atomes peuvent être excités et voir leurs électrons passer à un état énergétique supérieur lors de l'absorption de photons à des longueurs d'onde particulières. Le retour de l'électron à son niveau d'énergie d'équilibre engendre l'émission d'énergie électromagnétique d'une

longueur d'onde plus longue. Dans les années 90, on a mis au point des instruments permettant d'exciter la MOD à différentes longueurs d'onde et de mesurer le spectre d'émission produit par chaque excitation. Grâce à la sensibilité de cette méthode, il est possible de déterminer la concentration (relative) et la composition (qualitative) de la matière dissoute (Green et Blough, 1994; Coble, 1996; McKnight *et al.*, 2001; Zepp, 2003). Les mesures consécutives de nombreux spectres d'émission permettent d'obtenir des matrices d'excitation et d'émission (MEE).

1.4.2.1 Les indices de fluorescence

À partir des MEEs, Coble (1996) a proposé une nomenclature encore utilisée aujourd'hui pour caractériser les cinq principaux pics de fluorescence qui constitue la MOD en milieux marins. L'intensité et la présence des pics dépendent du type de milieu et de la MOD présente. La Figure 1.3 montre la position des pics identifiés par Coble (1996).

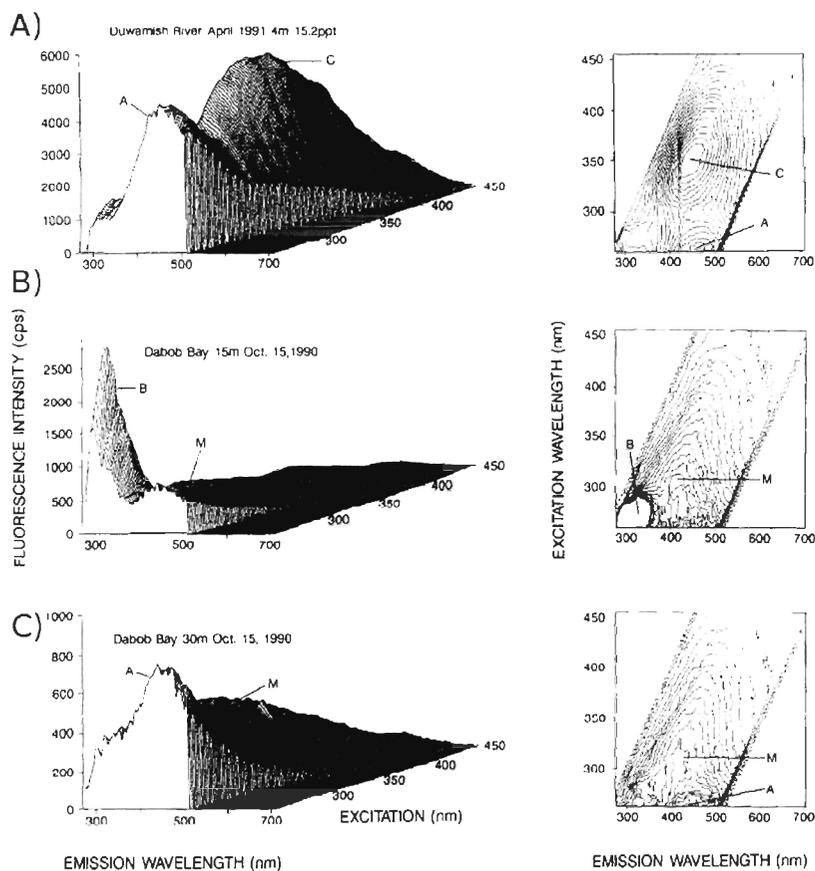


Figure 1.3: MEEs caractéristiques de la MODC en eau douce (A), en eau salée (B) et (C) tirées de Coble (1996).

Le Tableau 1.2 présente la position des principaux composés de la fluorescence identifiés par Coble (1996). Dans les années 2000, l'utilisation de la fluorescence pour caractériser la MOD s'est largement répandue dans la littérature. En effet, il s'agit d'une technique relativement facile à utiliser, rapide et peu coûteuse par rapport aux méthodes analytiques (par ex., résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse, etc.). En 2001, McKnight *et al.* ont proposé un indice de fluorescence pour distinguer l'origine (microbienne versus terrestre) des acides fulviques isolés. Cet IF est calculé à partir de la fluorescence à 370 nm d'excitation et du ratio à 450 nm et 500 nm d'émission. Cet indice varie en fonction de la composition et l'aromaticité des molécules.

Tableau 1.2: Principaux composés fluorescents dans l'eau de mer identifiés dans Coble (1996).

Pic	Ex_{max}	Em_{max}	
B	275	310	Tyrosine, Protéine
T	275	340	Tryptophan. Protéine
A	260	380-460	Humique
M	312	380-420	Humique marin
C	350	420-480	Humique

1.4.2.2 PARAFAC

Les pics de fluorescence 3D ont une position maximum comme l'a identifié Coble (1996). En 1997, Bro a mis au point une méthode numérique permettant la séparation des contributions spectrales des composés fluorescents de la MODC. Cette méthode est connue sous le nom de PARAFAC (PARALLEL FACTORS analysis). En quelques années, cette méthode est devenue incontournable pour l'analyse de données multidimensionnelles des matrices de fluorescence (Bro, 1999). Plus récemment, en 2003, Stedmon, Markager et Bro ont appliqué PARAFAC pour l'analyse de la MODC, et ont permis de suivre sa production et sa dégradation dans l'environnement marin (Stedmon *et al.*, 2003). Depuis, l'application de PARAFAC est devenue courante (Zepp, Sheldon et Moran, 2004; Stedmon et Markager, 2005; Cory et McKnight, 2005; Luciani *et al.*, 2009; Murphy *et al.*, 2008). L'algorithme PARAFAC permet de séparer les différentes sources spectrales contenues dans les MEEs.

La Figure 1.4 présente en (a) un exemple de MEE d'échantillon d'eau douce mesurée, en (b) un des résultats de la modélisation de la même MEE par PARAFAC, finalement en (c) sont présentés les résidus de la différence entre les deux matrices précédentes. L'algorithme est optimal lorsque les résidus entre les MEEs modélisés et mesurés sont au minimum.

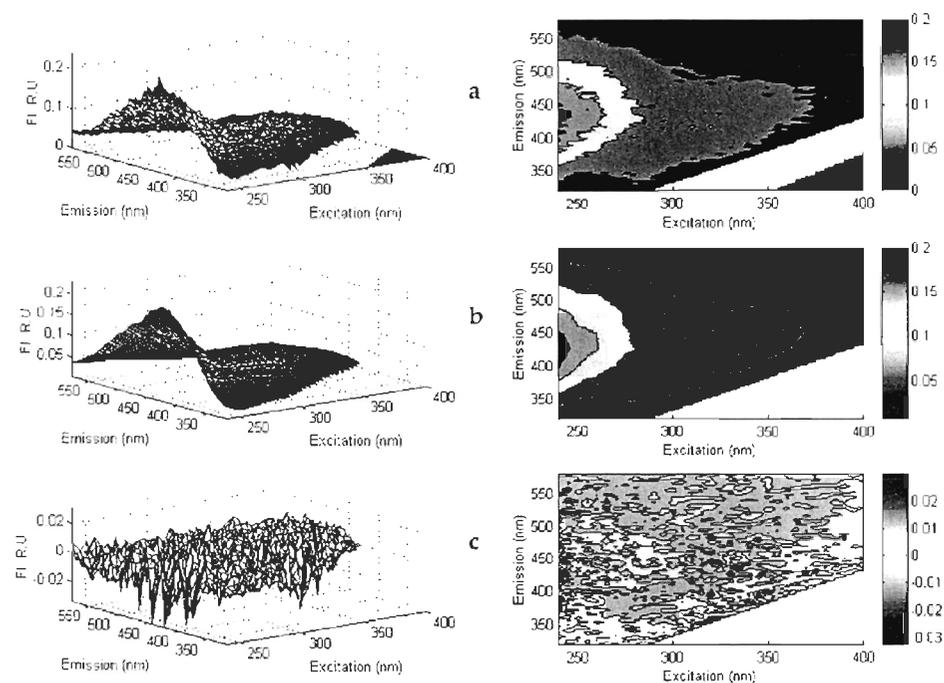


Figure 1.4: Exemple de MEEs mesurées (a) puis modélisées (b) par l'algorithme PARAFAC (Stedmon *et al.*, 2003). Le graphique (c) représente les résidus de la différence entre les deux matrices.

Le modèle mène à l'identification des composantes qui modélisent le mieux la fluorescence des échantillons de la base de donnée (Figure 1.5). Cette technique offre une incroyable efficacité d'identification des composés fluorescents de la MODC. Dans le cadre de ce projet, elle devrait nous permettre de mettre en évidence, pour la première fois, la composition de la MOD présente dans les grands systèmes fluviaux de la Côte-Nord.

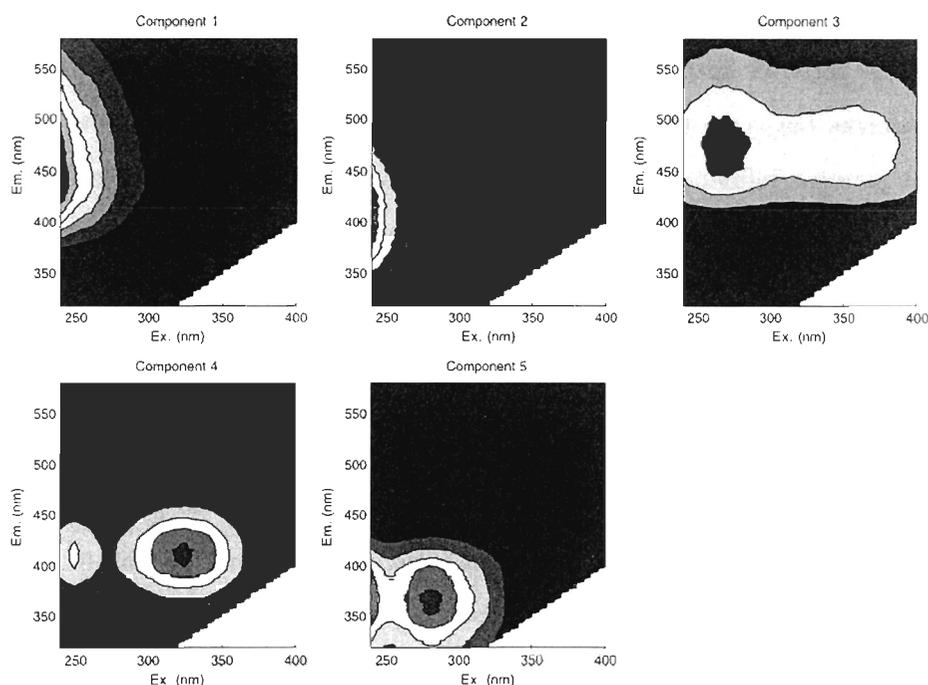


Figure 1.5: Exemple de cinq composantes identifiées par le modèle PARAFAC dans Stedmon *et al.* (2003). Ces cinq composantes correspondent aux éléments fluorescents de la MODC.

1.4.2.3 Rendement quantique

Le rendement quantique φ_f est le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés par la matière organique dissoute. Ce ratio dépend de l'origine, de la disponibilité et de l'état de dégradation de la matière organique dissoute. φ_f est pour l'instant un indice peu utilisé dans la communauté scientifique (Zepp, Sheldon et Moran, 2004; Belzile *et al.*, 2006). Cette étude propose de présenter les variations de φ_f dans les rivières.

1.5 Influence du paysage sur la matière organique

La composition et la quantité de matière dans les rivières sont dépendantes du climat, de la physiographie, la lithologie et la couverture végétale du sol qui caractérisent les

bassins versants. En effet, les milieux humides (Mulholland, 1997), les lacs (Koehler *et al.*, 2012) et les activités anthropiques (Stedmon et Markager, 2005) sont connus comme étant des sources majeures de MOD. Ces milieux agissent comme réservoir ou source de MOD et peuvent influencer la qualité ou la quantité de MOD. Les caractéristiques physiques des bassins versants telles que les pentes d'écoulement, les températures, les précipitations et la présence de lacs et de réservoirs sont des facteurs permettant d'expliquer les différences de concentration de MOD (Mulholland, 1997; Lauerwald *et al.*, 2012). Par exemple, dans les rivières scandinaves, Humborg *et al.* (2004) ont identifié que la présence de forêts de conifères, de tourbières et de milieux humides coïncide avec de fortes concentrations de carbone organique, mais aussi de phosphates et de silicates. Des récentes recherches ont identifiées la pente des bassins versants et les débits spécifiques des rivières (débits normalisés par la surface du bassin) comme facteurs influant sur la quantité d'azote et de carbone organique dissous (Lauerwald *et al.*, 2012; Clair, Dennis et Bélanger, 2013).

Le flux spécifique, c'est-à-dire la quantité de matière organique exportée par unité de surface, permet de comparer entre eux les bassins versants en terme de production de MOD. Ces indices permettent d'évaluer les facteurs (populations, activités, pollutions, latitude, etc.) influençant les variations des exports de matières par les rivières. Ainsi au Canada, les flux spécifiques de carbone varient de $1812 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$ à $8223 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$ (Clair, Dennis et Bélanger, 2013). Ces derniers sont dépendants des pentes du bassin versant et des volumes d'eau. À travers le monde, les flux spécifiques de carbone des rivières varient de $1,2 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$ à $56946 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$ (Alvarez-Cobelas *et al.*, 2010).

Les modifications dans les bassins versants telles que les activités sylvicoles et les feux peuvent occasionner une augmentation du ruissellement et du transport de matériaux en suspension et dissous (Carignan et Steedman, 2000). La construction de barrages et de réservoirs modifie drastiquement le régime des écoulements et les exports des éléments chimiques par les rivières. En effet, selon le mode de gestion de la production d'électricité, les barrages peuvent inverser la dynamique naturelle des écoulements

(Assani et Petit, 2004). La régulation des débits entraîne un pic d'écoulement en hiver là où la consommation électrique est la plus grande. À l'inverse, l'étiage des rivières harnachées se retrouve au printemps lorsque les réservoirs se remplissent. Ces retenues entraînent aussi une modification des cycles biogéochimiques en interrompant le cycle du carbone organique, en changeant la balance des nutriments en changeant la balance des nutriments par l'apport d'azote et en diminuant les apports de silicate (Humborg *et al.*, 1997; Friedl et Wüest, 2002). Aussi la présence de retenues d'eau augmente le temps de résidence de l'eau, et par conséquent de la MOD qu'elle contient dans ces réservoirs plus importants que dans un bassin versant naturel. La MOD subira alors plus de dégradation avant d'arriver à l'estuaire. La présence de réservoirs favorisera également la production de MOD par l'activité microbienne. Enfin, la mise en eau d'un réservoir cause l'inondation des terres environnantes qui, dans les premières années, produira des quantités importantes de MOD par la dégradation des végétaux ligneux. Le phénomène s'atténuera avec le temps (Humborg *et al.*, 1997; Bergkamp et McCartney, 2000; Friedl et Wüest, 2002; Humborg *et al.*, 2004).

1.6 Sommaire

Présente dans tous les environnements et à la base des réseaux trophiques, la matière organique est un vecteur de la circulation des éléments chimiques comme le carbone, l'azote et le phosphore. Sa composition élémentaire diffère selon les saisons, les milieux, avec la fraîcheur de la MO et son état de dégradation. Dans les environnements aquatiques, ces différences influencent la disponibilité des éléments à la consommation des micro-organismes. Or nous ne connaissons pas l'influence des saisons et des processus physiques des rivières sur la quantité et la qualité d'éléments chimiques transportés des continents vers les océans. De même, il n'existe que très peu de publications sur la modification de la stœchiométrie de la MOD dans ces systèmes dynamiques. Le rapport entre les éléments primordiaux constitutifs de la MO est l'indice de la "fraîcheur" de la matière. Toutes variations de ce rapport offrent des informations très importantes sur l'origine et la disponibilité de la MOD.

L'utilisation de plus en plus fréquente des propriétés optiques (absorption et matrices de fluorescence) offre en outre des méthodes rapides dans les études de la caractérisation de la MODC dans les milieux aquatiques. Le développement de nouveaux outils tels que l'analyse PARAFAC pour les MEEs va permettre un suivi plus précis (non quantitatif) des variations dans la composition relative et l'origine de la MOD. Faire le lien entre ces propriétés optiques et les propriétés chimiques de la MOD va permettre de faciliter et d'augmenter les connaissances des cycles biogéochimiques et de leurs variabilités entre les différents milieux.

CHAPITRE II

MÉTHODOLOGIE

Cette section présente, premièrement, une description du site d'étude. En effet, préalablement à l'échantillonnage, les caractéristiques des rivières ont été détaillées pour connaître les particularités de chacune. La seconde partie de ce chapitre présente le plan d'échantillonnage, la collecte des échantillons d'eau, les mesures optiques et physico-chimique *in-situ*, les analyses en laboratoire et les traitements statistiques réalisés. La Figure 2.1 fait le récapitulatifs des paramètres mesurés.

2.1 Sites d'étude

2.1.1 Localisation

Neuf bassins versants dans la région de la Côte-Nord ont été échantillonnés pour évaluer la variabilité saisonnière et spatiale en terme de propriétés chimiques et optiques de la MODC selon un gradient ouest-est de rivières boréales d'importance pour l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent (EGSL) (Figure 2.2). La région administrative de la Côte-Nord se situe au nord-est du Québec, entre la province de Terre-Neuve-et-Labrador et le Saguenay-Lac-Saint-Jean. Cette région fait partie du domaine bioclimatique de la zone boréale (inventaire du MRNF). Cette région est particulièrement importante pour ses ressources naturelles notamment en eau, hydroélectricité et matière ligneuse.

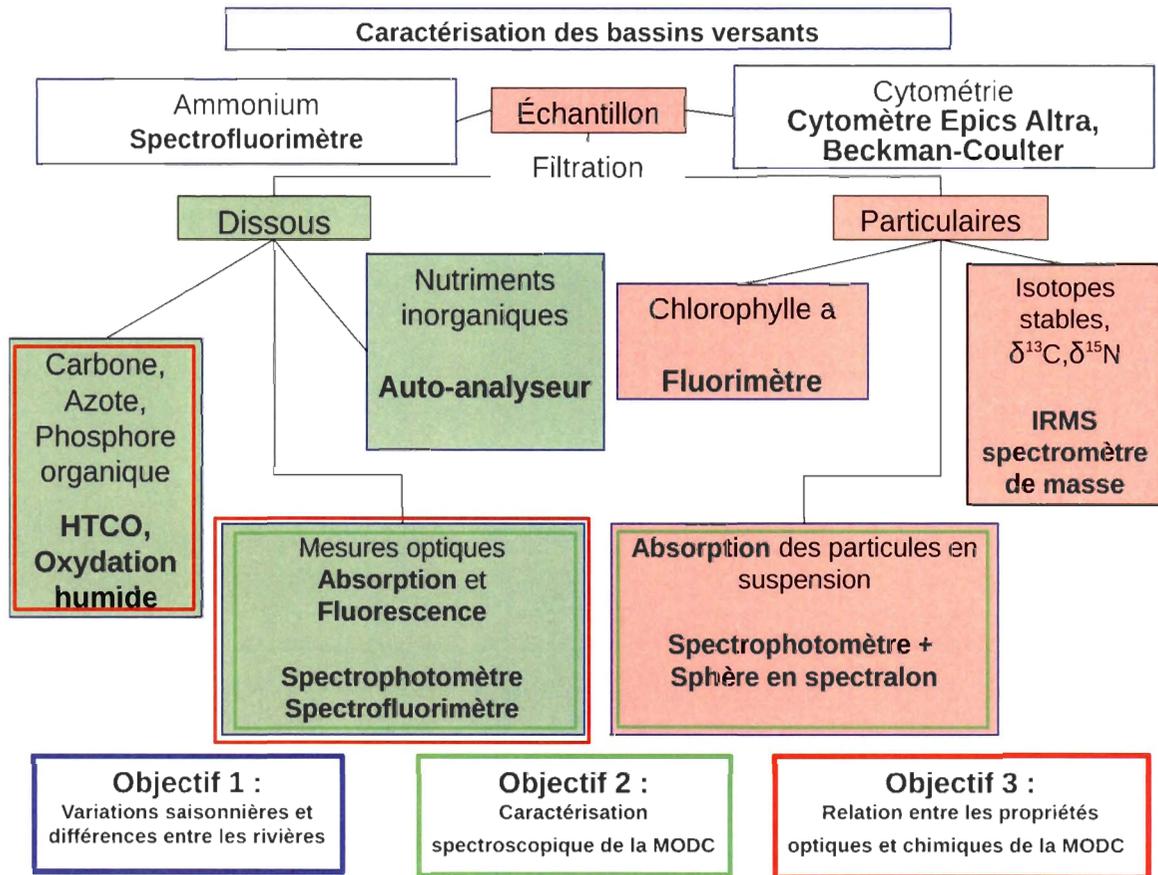


Figure 2.1: Schéma récapitulatif des paramètres mesurés en relation avec les objectifs de cette étude. Les cadres de couleurs sont attribués aux paramètres en fonction des objectifs auxquels ils répondent.

Les rivières sélectionnées sont parmi les plus importantes s'écoulant vers l'estuaire maritime du Saint-Laurent avec un débit moyen annuel de plus de $2800 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ d'eau exportée. Les rivières Manicouagan, Aux-Outardes, Betsiamites et Magpie ont été harnachées avec des barrages entre les années 1952-1990, 1969-1978, 1959-1960 et 2007 respectivement, modifiant ainsi leurs dynamiques d'écoulement. Les rivières Natashquan, Romaine, Mingan, St-Jean et Moisie restent à l'état naturel et relativement peu anthropisées, à l'exception de coupes forestières.

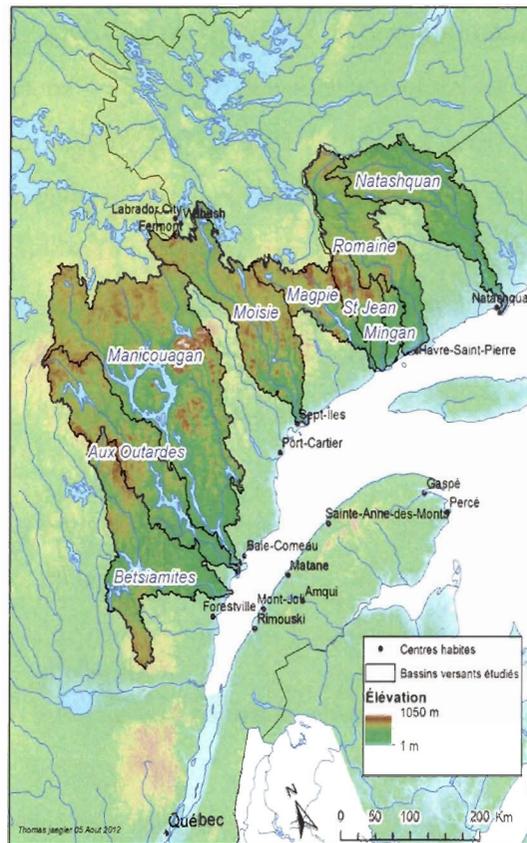


Figure 2.2: Position et altitudes des bassins versants étudiés au Québec.

2.1.2 Caractérisation des bassins versants

Les données utilisées pour la description physique des bassins versants sont issues de nombreuses sources. Voici le détail de l'origine des données utilisées dans ce mémoire.

- Les données géographiques des limites des bassins versants ont été obtenues auprès de l'Organisme de Bassins Versants Duplessis (Philippe Bourdon, communication personnelle, 2012).
- Le modèle numérique d'élévation (MNE) a été produit par le Service Canadien des forêts. Il est dérivé de données numériques d'élévation du Canada (DNEC).
- La classification de la couverture du sol du Canada a été réalisée par le Ministère des

- ressources naturelles du Canada à l'aide des données satellitaires du capteur Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) de la NASA (Latifovic *et al.*, 2004).
- Les données des ensembles géologiques et des dépôts meubles sont disponibles sur le site Geogratis du Ministère des ressources naturelles du Canada.
 - Les données du débit des rivières naturelles ont été obtenues du Centre d'expertise hydrique du Québec (CEHQ). Pour les rivières naturelles non équipées d'une station de jaugeage, le débit moyen a été estimé à l'aide d'un produit entre le débit spécifique des bassins versants adjacents et la surface du bassin versant étudié. Le débit spécifique ($m^3s^{-1}km^{-2}$) des rivières est calculé en divisant chaque débit avec la surface des bassins versants.
 - Les données du débit des rivières harnachées ont été fournies par Hydro-Québec.
- Une fois les données acquises, celles-ci ont été traitées et utilisées pour obtenir la description complète de chaque bassin versant étudié.

Les analyses spatiales et les représentations des cartes ont été réalisées sur le logiciel ArcGis (ESRI) et R (R Development Core Team, 2011). Le calcul des pentes des bassins versants et les statistiques zonales de la couverture des sols ont été réalisés avec l'extension Spatial Analyst (ArcMAP 10.1), respectivement à partir du modèle numérique d'élévation et de l'atlas canadien de la couverture des sols.

Les calculs statistiques et les représentations graphiques des données numériques ont été réalisés à partir du logiciel de statistiques R (R Development Core Team, 2011).

Pour compléter la caractérisation, une composante Et^* du bilan hydrique des bassins versants a été calculée. Et^* représente la perte d'eau par évaporation, évapotranspiration et rétention. À l'aide des données des stations météorologiques environnantes, les volumes d'eau précipités sur les bassins versants ont été calculés pour les années 2010-2011. Et^* a été calculé à partir de l'équation 2.1 :

$$Et^* = P * S - Q \tag{2.1}$$

Où P sont les précipitations annuelles cumulées (mm), S la surface des bassins versants et Q le débit moyen annuel. Pour chacune des stations météorologiques, nous avons déterminé une aire d'influence à l'aide de la méthode des polygones de Thiessen, permettant ainsi d'avoir une meilleure estimation des volumes d'eau précipités. À des fins de comparaisons, les ratios des volumes entrants et des volumes sortants ont été calculés.

2.2 Stratégie d'échantillonnage

Pour obtenir un aperçu des variations saisonnières, cinq campagnes d'échantillonnage ont été réalisées en mai 2010, août 2010, novembre 2010, mars 2011 et mai 2011. L'échantillonnage a été réalisé à l'aide d'une embarcation pneumatique de type Zodiac (Figure 2.3).



Figure 2.3: Embarcation Zodiac sur la rivière Betsiamite



Figure 2.4: Positions des stations d'échantillonnages dans la rivière Moisie.

Comme le présente la Figure 2.4, pour les deux premières missions (mai et août 2010), selon une méthode systématique, cinq stations ont été réparties le long du profil longitudinal en direction de l'embouchure des grandes rivières et d'une section transversale de trois stations dans la section la plus en amont de l'estuaire. Ces transects ont permis de mesurer la variabilité interne des embouchures des rivières. Dans les rivières Betsiamite, Manicouagan et Romaine, les profils longitudinaux ont permis de documenter la zone de mélange entre l'eau douce et l'eau salée. Seules les mesures réalisées en eau douce sont présentées dans le cadre de ce mémoire. Les résultats des deux premières missions (voir section 3.2.1) ont permis d'observer que les variations spatiales des concentrations de MOD étaient négligeables le long des sections transversales et longitudinales au sein de chaque rivière, suggérant que les eaux sont bien mélangées à l'approche des estuaires. Donc, lors des missions suivantes, seule une station en tête d'embouchure a été échantillonnée et considérée représentative de l'ensemble du tronçon.

2.3 Mesures *in situ*, collecte et conditionnement des échantillons

2.3.1 Mesures à l'aide de la sonde YSI

À chaque station d'échantillonnage, des mesures *in situ* ont été effectuées à l'aide d'une sonde multiparamétrique de type YSI (Hoskin Scientific). Cette sonde mesure la température, le pH et la conductivité. La sonde pH était étalonnée systématiquement avant chaque échantillonnage à l'aide de trois standards à pH connus (4, 7, 10). La sonde de conductivité était étalonnée systématiquement à l'aide de deux solutions de 750 mScm^{-1} et 1500 mScm^{-1} .

La sonde est plongée sous l'embarcation et après stabilisation des valeurs observées (environ 1 min), les résultats sont enregistrés dans l'appareil. Entre chaque étalonnage et stations, la sonde est rincée avec de l'eau distillée et étalonnée si nécessaire.

2.3.2 Spectrophotomètre *in situ* : a-Sphere

À la suite de la mesure avec la sonde YSI, un spectrophotomètre *in situ* de type a-Sphere (HobiLabs) a été déployé. Le a-Sphere (Hobilabs) est un spectrophotomètre *in situ* possédant une sphère intégrante en plastique très réfléchissant de 10 cm de diamètre (Figure 2.5). Cet instrument permet la mesure de l'absorption optique à une résolution spectrale de 0,5 nm. La lumière émise dans la sphère se reflète sur la paroi plusieurs fois, distribuant celle-ci de manière uniforme. La réflexion multiple des photons dans la sphère les amène à parcourir une distance totale beaucoup plus grande que la taille de la cavité. Cela augmente considérablement la longueur du chemin optique et donc la sensibilité de la mesure. Sur les sites d'échantillonnage, le a-Sphere est plongé dans les rivières et l'eau introduite dans la sphère par la pompe n'est pas filtrée. Les mesures du a-Sphere comprennent donc les propriétés d'absorption à la fois de la matière dissoute et particulaire. Le a-Sphere nécessite un entretien rigoureux et la mesure d'un spectre étalon à la fin de chaque jour d'échantillonnage afin de documenter l'évolution de l'instrument et de contrôler la qualité du nettoyage.

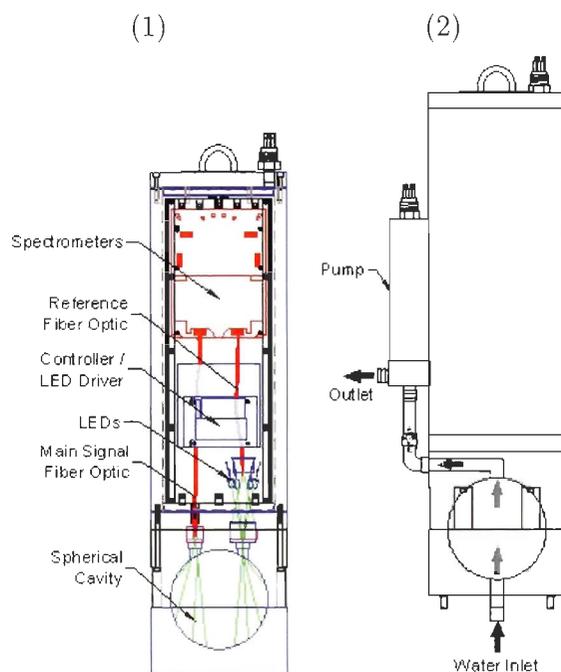


Figure 2.5: Vue interne du a-Sphere (Hobilabs) : (1) trajet des photons ; (2) trajet des échantillons.

2.3.3 Spectrofluorimètre *in situ* : ECO Triplet

Le troisième appareil déployé permet la mesure de la fluorescence *in-situ* de la MODC (Figure 2.6). Le ECO Triplet (Wetlabs) mesure la fluorescence en excitant les molécules à la longueur d'onde de 370 nm et mesure l'émission des photons par la matière à 420 nm, 465 nm, 500 nm de longueur d'onde. La diode électroluminescente (DEL) NS370L-5RLO d'excitation a son pic entre les longueurs d'onde 370 nm et 375 nm avec un filtre UG1 en verre qui élimine la portion de longueur d'onde supérieure à 400 nm. Les capteurs d'émission sont centrés sur les longueurs d'onde 420 ± 30 nm, 465 ± 35 nm et 500 ± 30 nm. Ces canaux utilisent aussi un filtre coupant les longueurs d'onde inférieures à 410 nm pour rejeter la diffusion potentielle de la DEL. La mesure est réalisée en plongeant le fluorimètre dans l'eau durant une minute. Par la suite, la moyenne des valeurs acquises est calculée pour les trois longueurs d'onde. Et finalement, la mesure de la fluorescence

d'un blanc d'eau pure est soustraite afin d'obtenir uniquement la fluorescence de la MODC.



Figure 2.6: Prise de mesure à l'aide du spectrofluorimètre Ecotriplet à travers la glace de la rivière Moisie en mars 2010.

Les mesures réalisées avec l'Ecotriplet permettront de déterminer la capacité de ce nouvel instrument à mesurer les variations de la quantité et de la qualité de la MODC *in situ* (résultats : affiche et résumé, Ocean Optics 2010).

2.3.4 Collecte des échantillons

Avant le départ, la verrerie et les bouteilles ont été nettoyées intégralement à l'acide chlorhydrique (HCL) 10 % et rincées préalablement à l'eau nanopure pour éviter toute contamination externe.

À la suite des mesures *in situ*, 20 L d'eau ont été prélevés dans des bidons en plastique opaque préalablement lavés à l'acide chlorhydrique (HCl 1 %) et abondamment rincés à l'eau distillée et avec l'échantillon. Les bidons ont été plongés manuellement à $\sim 15\text{cm}$ sous l'interface air-eau afin d'éviter toute contamination par la micro-couche de surface. À ce moment, des sous-échantillons pour la mesure de l'ammonium et de la cytométrie

en flux sont prélevés (voir sect. 2.4) .

Les échantillons prélevés ont été conservés au frais dans des glacières et ramenés sur la rive dans un laboratoire mobile aménagé pour le conditionnement des échantillons et les analyses ultérieures en laboratoire (Figures 2.7 et 2.8).



Figure 2.7: Laboratoire mobile aménagé dans un véhicule utilitaire.



Figure 2.8: Stations de filtrations installées dans le laboratoire mobile.

Le Tableau 2.1 présente pour chaque paramètre mesuré, la méthode de filtration et le

volume d'échantillon utilisé. La deuxième station de filtration est constituée d'une seule tête de filtration pour des filtres GFF de $0,7\mu\text{m}$ de porosité et d'ermeneyer permettant la récupération du filtrat pour le conditionnement des échantillons pour les éléments dissous. Une très grande quantité d'eau ($\sim 500\text{mL}$) est filtrée et récupérée pour la préparation des échantillons de carbone, d'azote et de phosphore dissous. Le reste du filtrat est ensuite à nouveau filtré avec un filtre encapsulé à seringue (VWR Syringe Filters CA28145-477) de $0,2\mu\text{m}$ de porosité pour les échantillons des nutriments et des mesures optiques en laboratoire.

Tableau 2.1: Paramètres et protocole de filtration avec les rampes de filtrations.

Paramètre mesuré	Méthode de filtration
Matière particulaire en suspension (MPS), Carbone particulaire (CP), Azote particulaire (NP) et isotopes stables de C ($\delta^{13}\text{C}$) et N ($\delta^{15}\text{N}$)	Filtrer 250 mL d'eau et jusqu'à colmatage des filtres de fibre de verre (GFF) de $0,7\mu\text{m}$ de porosité en triplicatas, préalablement brûlés ($450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures) et préalablement pesés.
Chlorophylle α	Filtrer entre 100 et 200 mL d'eau à l'aide de filtres de fibre de verre (GFF) de $0,7\mu\text{m}$ en triplicatas.
Carbone organique particulaire (COP), Azote organique particulaire (NOP), Phosphore organique particulaire (POP)	Filtrer entre 100 et 250 mL d'eau à l'aide de filtres de fibre de verre (GFF) de $0,7\mu\text{m}$ de porosité en triplicatas, préalablement brûlés ($450\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures).
Spectre d'absorption des particules en suspension	Filtrer une faible quantité d'échantillon, assez pour que les filtres de fibre de verre (GFF) de $0,7\mu\text{m}$ se colorent légèrement, en triplicatas.

Le Tableau 2.2 présente les paramètres ainsi que les conditions de traitement des échantillons.

Tableau 2.2: Paramètres et préparation des échantillons pour conservation.

Paramètre mesuré	Technique de conditionnement des échantillons
Ammonium (NH_4^+)	Eau prélevée (120 mL) dans une bouteille Nalgène et directement congelée à $-80^\circ C$ dans l'azote liquide.
Cytométrie en flux (Abondance bactérienne, acides nucléiques)	4.5 mL d'échantillon sont prélevés et $100\mu l$ de glutaraldéhyde sont ajoutés dans un Cryovial et congelés à $-80^\circ C$.
Carbone organique dissous (COD), Azote total dissous (NTD)	Tubes préalablement brûlés 5 heures à $450^\circ C$. Eau filtrée préalablement avec un filtre de fibre de verre (GFF) prébrulé, 8 mL d'eau filtrée avec des filtres de $0,2\ \mu m$ de porosité, empoisonnée avec de l'HCl 2N, conservée à $4^\circ C$.
Phosphore total dissous (PTD)	Eau filtrée préalablement avec un filtre de fibre de verre (GFF) prébrulé, puis filtration de 100 mL d'échantillon avec des filtres de $0,2\ \mu m$ de porosité, empoisonnée avec de l' $HgCl_2$, conservée à $4^\circ C$.
Nutriments inorganiques dissous	13 mL d'eau filtrée avec des filtres de $0,2\ \mu m$ de porosité, conservée à $-80^\circ C$.
Mesures optiques, Absorption et Fluorescence	Eau filtrée préalablement avec un filtre de fibre de verre (GFF) prébrulé, 120 mL d'eau filtrée avec des filtres de $0,2\ \mu m$ de porosité, conservée à $4^\circ C$.
Matière particulaire en suspension (MPS), Carbone particulaire (CP), Azote particulaire (NP) et isotopes C, N	Filtres de fibre de verre (GFF) de $0,7\ \mu m$ de porosité en triplicatas, préalablement brûlés ($450^\circ C$ pendant 12 heures) et préalablement pesés, séchés et conservés à $-80^\circ C$.

Tableau 2.3: Paramètres et préparation des échantillons pour conservation (suite).

Paramètre mesuré	Technique de conditionnement des échantillons
Chlorophylle α	Filtres de fibre de verre (GFF) de $0,7 \mu\text{m}$ en triplicatas, à l'abri de la lumière et conservés à -80°C .
Carbone organique particulaire (COP), Azote organique particulaire (NOP), Phosphore organique particulaire (POP)	Filtres de fibre de verre (GFF) de $0,7 \mu\text{m}$ de porosité en triplicatas, préalablement brûlés (450°C pendant 12 heures).
Spectre d'absorption des particules en suspension	Filtres de fibre de verre (GFF) de $0,7 \mu\text{m}$ en triplicatas, conservés à -80°C .

Les échantillons ont été conservés moins d'une semaine dans le laboratoire de terrain. De retour au laboratoire, les échantillons ont été placés dans des réfrigérateurs (4°C) ou dans des congélateurs (-80°C).

2.4 Analyses en laboratoire

Les analyses en laboratoire ont été réalisées à l'Université du Québec à Rimouski (UQAR) au Département de biologie, chimie et géographie ainsi qu'à l'Institut des Sciences de la Mer de Rimouski (ISMER).

2.4.1 Matière particulaire en suspension

Les filtres utilisés pour le calcul du poids sec des particules ont été pesés avant le départ à l'aide d'une balance de précision AMD modèle AM202 (précision $0,001\text{g}$). Nous avons filtré un volume d'échantillon connu et pesé le filtre avec les particules à l'aide de la même balance.

2.4.2 Chlorophylle α

La chlorophylle α est le pigment caractéristique du phytoplancton. La chlorophylle α a été déterminée par la méthode de fluorométrie en suivant le protocole de Parson *et al.* (1984). Les pigments ont été extraits à l'acétone 90 % pendant 18 heures et la fluorescence déterminée à l'aide d'un fluorimètre Turner design TD 10-AU.

2.4.3 Cytométrie

Le dénombrement des bactéries a été réalisé par Claude Belzile (ISMER) à l'aide d'un cytomètre trieur Epics Altra, Beckman Coulter (Belzile *et al.*, 2008). Le principe du cytomètre trieur est l'utilisation de la fluorescence et de la diffraction de la lumière d'un laser pour connaître la taille et le nombre de bactéries ou phytoplanctons présent. Un marqueur fluorescent (SYBR-green) qui se lie aux bases de l'ADN des bactéries est ajouté pour permettre de faire une ségrégation entre les bactéries avec peu d'acide nucléique (LNA) ou beaucoup d'acide nucléique (HNA). Il est possible de faire une ségrégation entre les bactéries HNA dites "actives" et les bactéries LNA dites "moins actives" (Belzile *et al.*, 2008; Lebaron et Servais, 2002; Servais *et al.*, 1999).

2.4.4 Éléments chimiques

2.4.4.1 Nutriments

Les éléments inorganiques, soit les nitrites-nitrates ($NO_2^- - NO_3^-$), les phosphates PO_4^{3-} et les silicates SiO_4^{4-} ont été analysés simultanément avec l'auto-analyseur ALPKEM FS III à l'ISMER (Seal Analytical Ltd) par Pascal Rioux (ISMER). Ce dosage colorimétrique a fourni la fraction inorganique de la matière dissoute. Les limites de détection avec cette méthode sont de $0,02 \mu mol L^{-1} \pm 0,2 \%$ pour le PO_4^{3-} , $0,030 \mu mol L^{-1} \pm 0,5 \%$ pour le SiO_4^{4-} et $0,015 \mu mol L^{-1} \pm 0,21 \%$ pour le NO_2^- / NO_3^- . Une erreur de manipulation a entraîné le manque de données pour l'été 2010 pour les concentrations de silicates.

Les concentrations d'ammonium (NH_4^+) ont été mesurées selon la méthode développée par Holmes *et al.* (1999) (précision 5 %) à l'aide d'un fluorimètre Cary Eclipse (Varian).

2.4.4.2 Éléments organiques dissous

Le carbone organique dissous (COD) et l'azote total (NTD) ont été mesurés par Mélanie Simard, à l'aide d'un Shimadzu TOC-Vcpn Analyzer à l'ISMER selon une méthode d'oxydation catalytique à haute combustion (HTCO) (Wurl *et al.*, 2009).

La méthode HTCO est basée sur la transformation quantitative du carbone en CO_2 gazeux (précision 5 %). Après combustion, le gaz est introduit dans un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR). Le détecteur produit un signal qui génère un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité de gaz détectée (Mélanie Simard, 2012).

Finalement, pour obtenir les concentrations d'azote organique dissous (NOD), il faut soustraire aux valeurs de NTD les concentrations de (NO_2^- , NO_3^-) et (NH_4^+).

Le phosphore total dissous (PTD) a subi une oxydation humide au persulfate selon la méthode de Raimbault *et al.* (1999). Cette oxydation a pour but de transformer tout le P organique en P inorganique. Ensuite, ces échantillons ont été dosés manuellement par colorimétrie selon la méthode d'Aminot et Kérouel (2004) afin de mesurer le P inorganique total (précision 2 %). Finalement, les concentrations des phosphates mesurées avec l'auto-analyseur ont été soustraites des concentrations de phosphates transformées par oxydation humide afin d'obtenir la fraction organique du phosphore (POD).

2.4.5 Propriétés optiques

2.4.5.1 Absorption dissoute de la MO

Les mesures d'absorption ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 850 UV-VIS de PerkinElmer à double faisceaux (précision 1 nm). Chaque échantillon placé dans une cuvette a été soumis à un faisceau balayant les longueurs d'onde du proche infrarouge (800-700 nm), du visible (700-400 nm) et de l'ultraviolet (400-230 nm). De l'eau pure est utilisée pour les mesures de l'absorption de référence (ligne de base). Pour la mesure, de l'eau nano-pure est placée dans une cuvette de 1 cm de côté en face du faisceau de référence et l'échantillon est ensuite installé devant le deuxième faisceau

dans une cuvette identique pour la mesure de l'absorbance. Dans le cas particulier des mesures d'absorption des échantillons d'eau salée (moins absorbante), nous avons utilisé selon la même procédure des cuvettes de 10 cm de longueur.

Les valeurs d'absorbance ont été utilisées pour le calcul de l'absorption spécifique à 254 nm ($SUVA_{254}$) présentée dans le chapitre 1 (Weishaar *et al.*, 2003). Ce paramètre est positivement corrélé à l'aromaticité de la MODC. Le SUVA a été calculé selon l'équation suivante :

$$SUVA_{254} = A_{254}/[COD] \quad (2.2)$$

Où A_{254} est l'absorbance de la MODC mesurée à 254 nm et $[COD]$ la concentration de COD en mgL^{-1} .

Le spectre d'absorption de la MODC est couramment modélisé en utilisant une relation exponentielle (Bricaud, Morel et Prieur, 1981) :

$$a(\lambda) = a(\lambda_0) * e^{S(\lambda_0-\lambda)} \quad (2.3)$$

Où $a(\lambda_0)$ est le coefficient d'absorption de la MODC à une longueur d'onde de référence λ_0 et S la pente spectrale de la régression. La pente spectrale S est calculée pour un intervalle donné de longueurs d'onde. Les pentes ont été calculées dans deux régions (275-295 nm et 350-400 nm) à la suite de la transformation logarithmique du spectre d'absorption des échantillons. Le ratio des pentes spectrales Sr a été calculé selon la méthode proposée par Helms *et al.* (2008).

$$Sr = S_{275-295}/S_{350-400} \quad (2.4)$$

Où $S_{275-295}$ est la pente du spectre d'absorption entre les longueurs d'onde 275 et 295 nm et $S_{350-400}$ est la pente du spectre d'absorption entre les longueurs d'onde 350 et 400 nm.

2.4.5.2 Absorption particulaire

Les mesures d'absorption particulaire ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 850 UV-VIS de PerkinElmer équipé d'une sphère intégrante de 15 cm de diamètre selon le protocole de Röttgers et Gehnke (2012).

Le coefficient d'absorption (m^{-1}) a été alors calculé grâce à la mesure de l'absorbance de l'échantillon OD_s et de celle d'une référence OD_r selon l'équation 2.5 :

$$a = \frac{2.303(OD_s - OD_r)F}{V * \frac{1}{\beta}} \quad (2.5)$$

Où $F(m^2)$ est la surface du filtre coloré par la MOP, $V(m^3)$ est le volume d'échantillon filtré et β ($\sim 4,5$) le facteur d'amplification du chemin optique (Röttgers et Gehnke, 2012). Le facteur 2,303 est la conversion du \log_{10} en logarithme naturel avec $OD = \log_{10}T$ (T est la transmission du filtre).

2.4.5.3 Fluorescence

La fluorescence a été mesurée dans une cuvette de quartz d'un centimètre de section, dans un spectrofluorimètre Cary Eclipse (Varian). Les mesures de fluorescence ont été réalisées selon les paramètres présentés au Tableau 2.4.

De ces mesures résultent des matrices d'excitation et d'émissions (MEE) pour chaque échantillon. La fluorescence de l'eau pure a été systématiquement mesurée pour la correction de la fluorescence inélastique. Les matrices ont été converties en unité de Raman (UR) en normalisant par l'intégrale du spectre d'émission de l'eau pure entre 390 nm et 410 nm résultant d'une excitation à 350 nm comme proposé par Lawaetz et Stedmon (2009). D'autres corrections sont nécessaires pour l'obtention de la fluorescence de la MODC uniquement. Cela inclut la soustraction de la matrice de la fluorescence inélastique de l'eau pure (Raman et Rayleigh) et une correction pour la ré-absorption du signal de fluorescence par l'échantillon lui-même (*inner filter effect* en anglais, ou effet écran) (Figure 2.9) (Stedmon et Bro, 2008; Zepp, Sheldon et Moran, 2004).

Tableau 2.4: Paramètres de réglage du spectrofluorimètre pour la mesure de la fluorescence de la MODC.

Paramètres	Valeurs
Début de mesure de l'émission (nm)	230
Arrêt de la mesure de l'émission (nm)	600
Début d'excitation (nm)	220
Arrêt de la mesure de l'excitation (nm)	450
Ouverture de la fente d'excitation (nm)	5
Ouverture de la fente d'émission (nm)	5
Taux de mesures (nm/min)	9600
Intervalle de données (nm)	2
Incrément de mesure de l'excitation (nm)	5

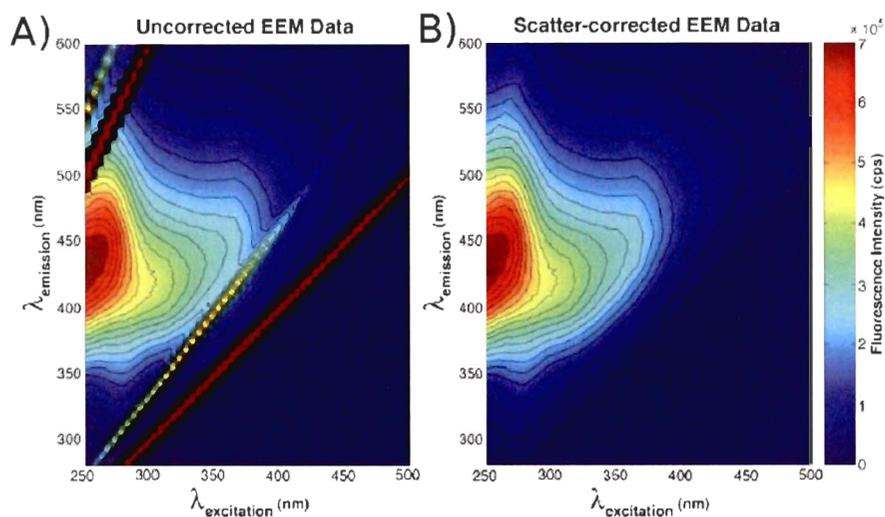


Figure 2.9: Matrice d'excitation et d'émission (MEE) avant (A) et après correction de la fluorescence de l'eau pure (B) (Zepp, Sheldon et Moran, 2004).

L'effet écran se produit lorsque l'absorption est élevée, ce qui cause une atténuation de la fluorescence à l'intérieur de la cuvette de 1 cm. Ainsi, l'effet écran de l'absorption des

photons lors du processus d'excitation et d'émission dans la cuvette de mesure (Mobed *et al.*, 1996; Olino, 2002) doit être corrigé en appliquant l'expression suivante :

$$F_{corr} = F_{obs} \exp^{(Abso_{exci} + Abso_{emmi})/2} \quad (2.6)$$

où F_{corr} est la fluorescence corrigée, F_{obs} la fluorescence observée $Abso_{exci}$ et $Abso_{emmi}$ l'absorption aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Cette correction est valide pour les absorbances $\leq 0,3$ (Miller, Simone et McKnight, 2010). Pour les échantillons dont l'absorbance à 254 nm est supérieure à 0,3, une dilution à l'eau nano-pure a été réalisée pour diminuer l'absorption en dessous de ce seuil afin d'obtenir une meilleure estimation de l'effet d'écran nécessaire par la suite pour la fluorescence. Dans cette étude, seul un échantillon, obtenu en août 2010 dans la rivière Mingan, a dû être dilué de moitié avant d'être intégré dans la base de données pour l'analyse PARAFAC.

2.4.5.4 Rendement quantique

Pour aider à la caractérisation de la MODC, nous avons calculé le rendement quantique de fluorescence φ . Le rendement quantique est la fraction de l'énergie absorbée qui est réémise sous forme de fluorescence (sans unité). Celui-ci se calcule à partir de la fluorescence relative corrigée de la MODC et d'un standard de sulfate de quinine dont on connaît le rendement quantique (Parker et Rees, 1960, cité par Zepp *et al.*, 2004) :

$$(\varphi_f)_{FDOM,\lambda} = [(I_f)_{FDOM} a_{qs,\lambda} / (I_f)_{qs} a_{FDOM,\lambda}] * [(\varphi)_{qs}] \quad (2.7)$$

Où $(\varphi_f)_{FDOM,\lambda}$ est le rendement quantique de fluorescence de la matière organique à la longueur d'onde d'excitation λ , $(\varphi)_{qs}$ est le rendement quantique standard du sulfate de quinine, $(I_f)_{FDOM}$ et $(I_f)_{qs}$ sont l'intégrale de l'intensité de fluorescence de la MODC et de la solution de sulfate de quinine standard respectivement, $a_{FDOM,\lambda}$ et $a_{qs,\lambda}$ sont respectivement les coefficients d'absorption de la MODC et du sulfate de quinine à la longueur d'onde λ .

Cet indice permettra de déterminer s'il existe une différence dans l'efficacité de la MODC à réémettre de l'énergie sous forme de fluorescence entre les écosystèmes aquatiques échantillonnés. De plus, l'utilisation combinée du Triplet et du a-sphere pourrait éventuellement permettre d'estimer ce paramètre *in situ*.

2.5 Estimation des flux d'éléments entre le continent et la zone côtière

Pour répondre à l'objectif numéro 1, les concentrations des éléments chimiques et le débit des rivières ont été utilisés pour calculer les flux annuels F_d en $t\ an^{-1}$ des éléments pour chaque rivière. Ces flux ont été calculés selon l'équation (2.8) présenté par Moutin *et al.* (1998) :

$$F_d = \sum_{j=1}^{n-1} \bar{C}_{dj} \bar{Q}_j (k_j - 1) \quad (2.8)$$

Où j est une période d'échantillonnage, n le nombre de périodes, k le nombre de jours entre les échantillonnages, \bar{C}_{dj} la valeur moyenne de deux concentrations prises successivement, \bar{Q}_j la valeur moyenne de débit journalier mesuré dans l'intervalle $(k_j - 1)$ en jours entre deux échantillonnages. Les valeurs des débits ont été calculées à l'aide des données journalières des stations de jaugeages.

Pour comparer les bassins versants, les flux sont normalisés par la surface des bassins selon l'équation (2.9) pour obtenir les flux spécifiques $Fspe_d$ en $t\ km^{-2}\ an^{-1}$:

$$Fspe_d = \frac{F_d}{A} \quad (2.9)$$

Où F_d est le flux annuel calculé selon l'équation 2.8 et A l'aire du bassin versant en km^2 .

2.6 Analyses statistiques

Des analyses statistiques ont été réalisées pour mieux comprendre les différences observées entre les rivières et les saisons. Premièrement, pour déterminer la significativité

des différences observées entre les mesures, des tests de comparaison de moyennes ont été réalisés pour les données de COD et de NOD. À l'aide du logiciel R, la normalité des séries a été vérifiée ainsi que l'égalité des variances. Lorsque ces deux conditions préalables étaient vérifiées, nous avons effectué un test t de Student sur les séries de données. Dans les cas où elles n'étaient pas vérifiées, un test non paramétrique de Wilcoxon a été appliqué. Les tables des probabilités d'occurrences des différences (p-value) sont présentées en Annexe 4.

2.6.1 Analyses PARAFAC

Pour faciliter l'interprétation quantitative des MEEs de la MODC, une analyse PARAFAC a été appliquée à l'aide du logiciel MATLAB (version 2008b; MathWorks 2008) en utilisant *DOM Fluorescence Toolbox (1.6)* par Philippe Massicotte (UQTR) comme proposé par Stedmon (2008).

PARAFAC est une méthode d'analyse statistique de données basée sur un modèle trilineaire (Bro, 1997). Cet algorithme utilise un jeu de variables important (plus de 50) constitué de l'ensemble des MEEs mesurées permettant d'améliorer la précision des matrices estimées. Le nombre de fluorophores (composés fluorescents) présents dans la MODC est choisi par l'utilisateur *a priori*, ce qui peut engendrer des problèmes dans le cas d'échantillons complexes.

Les étapes de la méthode PARAFAC, présentées dans la Figure 2.10, montrent que cette méthode est rapide à appliquer. Les principaux avantages de PARAFAC par rapport à une analyse en composante principale standard est sa simplicité et sa facilité d'interprétation. Les solutions de PARAFAC sont uniques avec de faible degré de liberté, les rendant plus facilement interprétables. Les composantes issues de l'analyse PARAFAC regroupent plusieurs fluorophores covariant ensemble.

Un modèle PARAFAC de 2 à 10 composantes a été appliqué à la base de données des matrices de fluorescence des échantillons. Finalement, le modèle calcule l'abondance (F_{\max} [UR]) de chacune des composantes pour les échantillons de la base de données.

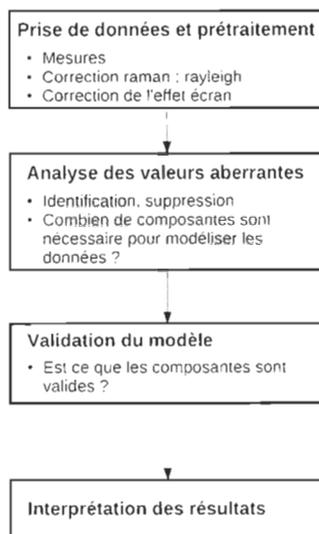


Figure 2.10: Diagramme des étapes de l'analyse de la fluorescence par l'algorithme PARAFAC adapté de Stedmon et Bro (2008).

Pour comparer les résultats du modèle PARAFAC entre chaque échantillon, il est nécessaire de pondérer les abondances (F_{max}) avec le poids de chaque composante. Pour cela, l'intégrale de chaque composante a été calculée. Ensuite, les valeurs des intégrales ont été pondérées par la somme des intégrales pour obtenir la contribution de chaque composante. Finalement, nous avons multiplié le poids individuel aux valeurs de F_{max} de chacun des échantillons.

2.6.2 Relations entre les propriétés optiques et chimiques

Les relations entre les propriétés optiques de la MODC et sa composition élémentaire ont été examinées. Pour cela, une série de régressions linéaires multiples a été réalisée avec le logiciel R en utilisant la fonction *lm* du module *Stats* (Chambers, 1992).

Finalement, nous avons sélectionné les variables prédictives à l'aide de la fonction *leaps* du module *leaps* (Miller, 2002). Cette fonction réalise une recherche exhaustive des meilleurs prédicteurs selon une liste. Nous avons alors sélectionné les trois composantes de fluorescence de la matière terrigène comme prédicteurs de la variation du COD.

Nous avons testé l'ensemble des modèles à l'aide de la fonction *AIC* (Critère d'Information de Akaike's) (Sakamoto, Ishiguro et G., 1986) du module *stats* (Chambers, 1992). Ce critère est basé sur le principe de parcimonie, nous permettant d'identifier le meilleur modèle prédictif avec le moins de variables possibles. L'AIC utilise le maximum de vraisemblance (*log-likelihood*), mais en pénalisant les modèles comportant trop de variables, moins robustes. Sa formulation est la suivante :

$$AIC = -2 \ln \text{Log} - \text{likelihood}(\theta) + 2k \quad (2.10)$$

avec $\text{Log} - \text{likelihood}(\theta)$ le maximum de vraisemblance calculé et k le nombre de paramètres calculés.

Le modèle à retenir est celui qui montre l'AIC le plus faible. Pour déterminer si les autres modèles sont proches du meilleur modèle prédictif, nous avons calculé la différence du critère AIC pour chaque candidat selon cette équation :

$$\delta_i = AIC_i - \min AIC_c \quad (2.11)$$

où AIC_i est le AIC calculé pour un modèle donné et $\min AIC_c$ le AIC le plus faible pour la série de modèles (Burnham et Anderson, 2002, cité par Massicotte et Frenette, 2011).

Nous avons calculé pour chaque relation l'erreur relative (RMS) en (μmol) des modèles à l'aide de l'équation suivante :

$$RMS = \sum_{n=1}^N \sqrt{(\text{estimate} - \text{mesure})^2 / N} \quad (2.12)$$

où *estimate* est le paramètre estimé par le modèle et *mesure*, le paramètre mesuré.

Pour déterminer la performance de chacun des modèles, nous avons calculé le biais moyen normalisé BMN (en %) :

$$BMN = \sum_{n=1}^N \frac{(\text{estimate} - \text{mesure})}{\text{mesure}} / N * 100 \quad (2.13)$$

Ensuite, nous avons évalué le pourcentage de différence absolue PDA (*en %*) des modèles :

$$PDA = \sum_{n=1}^N \left| \frac{(\textit{estime} - \textit{measure})}{\textit{measure}} \right| / N * 100 \quad (2.14)$$

CHAPITRE III

RÉSULTATS

Dans ce chapitre, les caractéristiques de chaque bassin versant sont décrites. À la suite d'une courte mise en contexte, les propriétés chimiques de la matière transportée par les rivières seront présentées. Premièrement, je détaillerai les concentrations, les flux annuels et saisonniers des éléments inorganiques, suivi des éléments organiques. Enfin, les relations observées entre les propriétés optiques et chimiques de la matière seront mises en évidence en mettant un accent particulier sur le potentiel des mesures optiques *in situ* pour estimer les concentrations de carbone et d'azote organique.

3.1 Caractérisation du site d'étude

Les caractéristiques particulières des bassins versants constituent des paramètres explicatifs des variations des concentrations et des exports de matières.

3.1.1 Variables surfaciques

Cette section présente les caractéristiques physiques surfaciques des bassins versants étudiés, c'est-à-dire la superficie, les altitudes, les dénivellations, les grandes formations géologiques et les dépôts de surface des bassins versants des rivières de la Côte-Nord. L'ensemble des neuf systèmes étudiés représente un territoire de $148\,841\text{ km}^2$ (Tableau 3.1). À titre de comparaison, cette superficie est plus importante que l'aire du bassin versant du système de la rivière Saguenay et représente 9,25 % de l'aire de drainage totale de l'estuaire et du golfe du Saint-Laurent (EGSL) ($1\,600\,000\text{ km}^2$).

Tableau 3.1: Caractéristiques générales et type de régime hydrologique des bassins versants des rivières échantillonnées

	Superficie (km^2)	Position géographique		Aménagement hydroélectrique/ régime hydrologique	Débit moyen annuel ($m^3 s^{-1}$)	Débit spécifique ($mm an^{-1}$)
Natashquan	16 110	50°6'45" N	61°48'5" O	Non/Naturel	363,25	711
Romaine	14 349	50°18'5" N	63°48'40" O	Non/Naturel	291,16	640
Mingan	2 344	50°17'12" N	64°20'7" O	Non/Naturel	50,08*	674
St-Jean	5 594	50°17'58" N	63°59'33" O	Non/Naturel	119,52*	674
Magpie	7 641	50°11'24" N	64°16'23" O	Oui(1)/ND	ND	ND
Moisie	19 191	50°12'48" N	66°5'49" O	Non/Naturel	408,00	670
Manicouagan	45 843	49°11'2" N	68°13'59" O	Oui(8)/Inverse	864,04	595
Aux-Outardes	19 069	49°4'15" N	68°28'18" O	Oui(3)/Inverse	378,90	627
Betsiamites	18 700	48°33'10" N	68°21'46" O	Oui(2)/Inverse	350,67	591
Somme	148 841				2 825,62	
Saguenay	88 060	48°26'54, 7" N	71°0'45, 13" O	Non	1750	627
St-Laurent	1 025 000**	46°48'31, 3" N	71°11'34, 08" O		12600	388
Somme	1 660 901				17 175,62	

* Débits estimés à partir des débits spécifiques des trois rivières naturelles avec stations de jaugeages (Natashquan, Romaine et Moisie). Le débit spécifique des rivières naturelles a été calculé à partir de la moyenne des débits annuels des rivières, divisé par la superficie des bassins versants. ** Surface du bassin versant à la hauteur de la ville de Québec.

Le relief de la Côte-Nord se divise en deux grandes régions. À l'ouest de Natashquan, en partant du golfe du Saint-Laurent vers l'intérieur, le relief en gradin débute par une plaine côtière (≤ 100 m), à laquelle succède d'abord un étroit rebord de plateau fortement disséqué, puis un haut plateau dont l'altitude s'élève graduellement de 550 à 800 m, pour atteindre même 900 m sur certains sommets. À l'est de Natashquan, le

littoral est rocheux et fortement découpé. Dans l'arrière-pays, le relief est composé d'un plateau qui culmine à des altitudes comprises entre 300 et 500 m (Li et Ducruc, 1999).

Plus à l'ouest du territoire, un grand plateau fortement découpé est présent, dont la surface est formée de collines séparées par des vallées encaissées, rectilignes et surplombées par trois massifs importants (les monts Valin et Groulx ainsi que le massif de la Manouanis). En périphérie, on retrouve aussi des territoires de faible relief. L'altitude des collines culmine entre 400 et 600 m, celle des massifs entre 700 et 1 000 m, alors que celle de la cuvette et de la plaine littorale est inférieure à 100 m (Li et Ducruc, 1999).

L'altitude moyenne la plus faible présentée dans le Tableau 3.2 a été identifiée pour le bassin versant de la rivière Mingan avec une altitude de 333 m. Le bassin versant de la rivière Magpie présente une altitude moyenne de 581 m. Les altitudes des rivières naturelles (471 ± 92 m) et des rivières harnachées (546 ± 32 m) ne présentent pas de différence significative. La distinction entre les rivières naturelles et harnachées sera effectuée par la suite sur la base des observations de débits et des propriétés chimiques.

Tableau 3.2: Altitude moyenne (m) et pente moyenne ($^\circ$) des bassins versants des rivières étudiées.

Rivières	Altitude moyenne (min-max)	Pente moyenne (min-max)	Écart-type de la pente
Natashquan	428 (1-733)	0,60 (0-4,69)	0,58
Romaine	501 (28-861)	0,52 (0-4,99)	0,48
Mingan	333 (24-746)	0,81 (0-3,78)	0,62
St-Jean	523 (11-975)	0,88 (0-5,96)	0,69
Magpie	587 (36-968)	0,79 (0-5,54)	0,72
Moisie	571 (3-958)	0,75 (0-6,90)	0,78
Manicouagan	545 (4-1051)	0,68 (0-5,21)	0,60
Aux-Outardes	545 (1-1030)	0,62 (0-5,40)	0,51
Betsiamites	508 (1-953)	0,58 (0-4,64)	0,47

Les bassins versants de la Romaine et de la Natashquan présentent les pentes les plus faibles avec $0,60^\circ$ et $0,52^\circ$ respectivement, alors que les bassins versants des rivières

St-Jean, Mingan et Magpie possèdent les pentes les plus fortes avec respectivement $0,88^\circ$, $0,81^\circ$ et $0,79^\circ$. Leurs cours d'eau sont parallèles et se déversent directement dans le golfe du Saint-Laurent ; dans leur partie amont, ils suivent une orientation générale nord-ouest-sud-est, alors que dans leur partie aval, ils sont orientés nord-sud. Les lacs sont souvent encaissés au fond de vallées étroites et présentent ainsi une dominance de formes allongées. Au centre-sud de cette province géologique naturelle, on trouve par contre quelques lacs importants de formes très irrégulières.

À l'ouest de la zone d'étude, le réseau hydrographique est bien développé. Il est parallèle, d'orientation générale nord-sud et exploite les fractures majeures du socle rocheux. Les rivières Aux-Outardes, Manicouagan et Moisie sont les plus importantes en termes de superficie. On observe la présence de quelques étendues d'eau artificielles, comme le réservoir Manicouagan.

3.1.1.1 Géologie et dépôts meubles des bassins-versants

Les bassins versants étudiés couvrent en grande majorité des socles rocheux homogènes de la province de Grenville (Figure 3.2). Au nord des bassins versants de la rivière Manicouagan et Aux-Outardes, il existe une petite enclave du socle de la province Supérieure. La province de Grenville est constituée en grande partie de roches métamorphiques. La lithologie de la région de la Minganie et la région de Natashquan est caractérisée par du syénite, de monozonite et de gneiss granodioritique et granitique. En piedmont, le socle rocheux de la Minganie est composé d'anorthosite, de gabbronorite, de quartzite et de schiste (Ministère des ressources naturelles et de la faune, 2002).

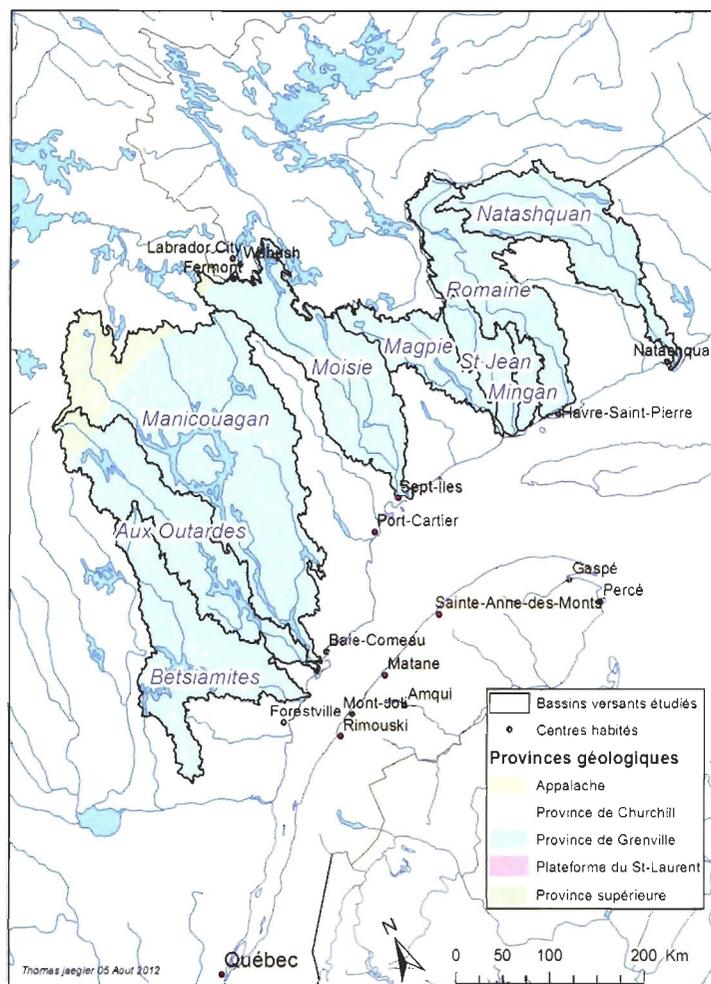


Figure 3.1: Carte des provinces géologiques des bassins versants étudiés.

Les roches présentes dans l'ouest de la zone d'étude sont caractérisées par du gneiss-granitique, migmatite et paragneiss. On retrouve quelque enclaves de marbre dans le nord du bassin versant de la rivière Manicouagan (Ministère des ressources naturelles et de la faune, 2002 ; Ghassen, 2011). Les dépôts glaciaires minces et les affleurements rocheux dominent sur les plateaux et les collines de la zone entre Natashquan et la rivière Moisie (Figure 3.3). Ces dépôts ont comme origine l'érosion de la calotte glaciaire de l'inlandsis laurentidien. Plus on s'approche du littoral, plus abondants sont ces affleure-

ments. Les sables et graviers deltaïques, parfois très épais, associés à des tourbières, caractérisent la plaine littorale. On y trouve aussi, ici et là, des sables littoraux. Les dépôts glacio-marins à la base des lits des rivières ont comme origine la dernière transgression marine (Dionne, 1977).

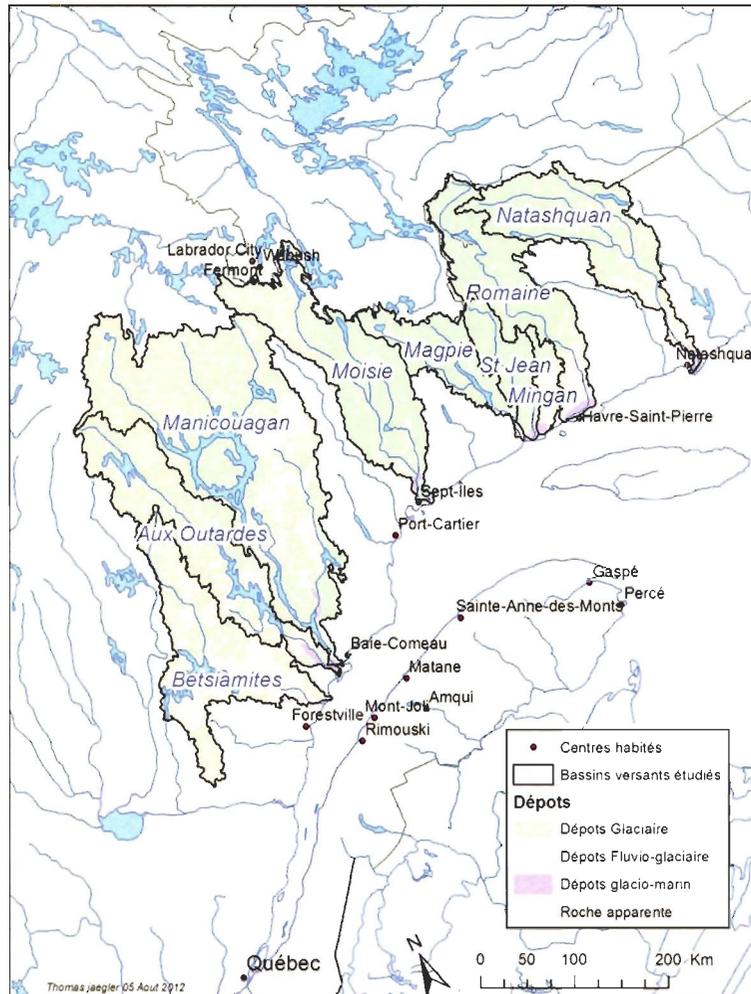


Figure 3.2: Carte des dépôts géologiques dans les bassins versants étudiés.

À l'ouest du bassin versant de la rivière Moisie, les dépôts glaciaires minces associés à de nombreux affleurements rocheux dominent cette province naturelle. On y retrouve cependant des dépôts glaciaires épais au nord et au nord-ouest. Des sables et graviers

fluvio-glaciaires, parfois épais, tapissent la majorité des fonds de vallées (Ghassen, 2011). Les portions aval des rivières Betsiamites et St-Jean sont caractérisées par des falaises de dépôts meubles en érosion.

3.1.1.2 Couverture du sol

Chaque bassin versant offre une diversité de couverture du sol (Land Cover en anglais) (Figure 3.3). En moyenne, pour tous les bassins versants, 68 % de la surface est couverte de forêts de conifères, 12 % de forêts mixtes, 6 % de surfaces en eau et 5 % de prairies. Moins de 2 % de la surface des bassins versants est couverte respectivement de forêts de feuillus, de zones humides et de toundras.

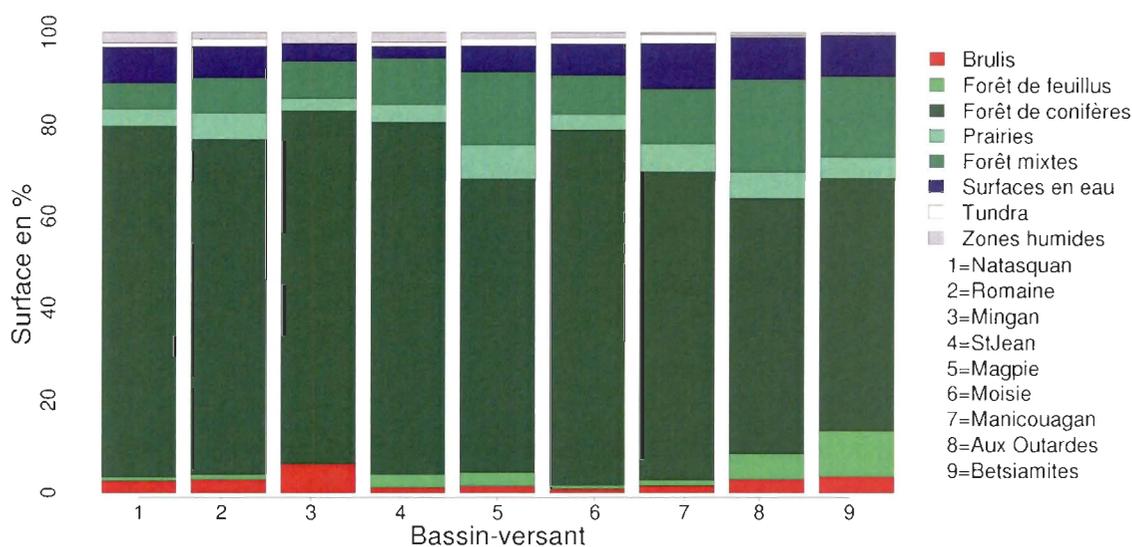


Figure 3.3: Couverture du sol par bassin versant (Land Cover, 2000).

La surface de forêts de conifères diminue selon un gradient est-ouest. Les bassins versants avec une couverture de conifères plus importante sont les bassins de la Moisie, de la Mingan et de la St-Jean. Les bassins versants avec une plus petite surface de forêts de conifères sont les bassins de la rivière Magpie, Aux-Outardes et Betsiamites. Dans ces bassins versants, la forêt de conifères fait peu à peu place à une forêt de feuillus. La superficie de forêts de feuillus varie entre 3 %, 5,5 % et 9,8 % pour les bassins des rivières

Magpie, Aux-Outardes et Betsiamites respectivement. Les bassins versants avec les plus petites superficies de forêts de feuillus sont respectivement la Mingan, la Romaine et la Natashquan.

Les bassins des rivières Manicouagan, Aux-Outardes et Betsiamites possèdent la plus grande proportion d'eau ($\sim 9\%$), probablement en raison des grands réservoirs (Figure 2.1). Les rivières Mingan et St-Jean possèdent la plus petite couverture de surface d'eau avec $3,7\%$ et $2,5\%$ respectivement. Les tourbières, qui sont une source importante de MOD (Pastor *et al.*, 2003), sont intégrées (Figure 3.1) dans la catégorie zones humides. Les rivières Mingan, Natashquan et St-Jean possèdent les plus grandes surfaces de zones humides qui recouvrent $2,4\%$, $2,3\%$, 2% de la surface de leurs bassins versants respectifs. Les surfaces de zones humides dans les rivières Manicouagan, Betsiamites et Aux-Outardes ne représentent que $0,46\%$, $0,56\%$ et $0,66\%$ de leurs bassins versants respectifs. Cette faible couverture en milieux humides est une conséquence de l'envolement des vallées par les réservoirs. Ces différences sont importantes car comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, ces milieux peuvent être à l'origine de la production de MOD dans les bassins versants.

3.1.2 Variables hydrologiques et météorologiques

Cette section donne les détails des variables hydrologiques et météorologiques, c'est-à-dire, les débits, les températures et les précipitations des bassins versants de la Côte-Nord.

Trois des rivières naturelles possèdent des stations de jaugeage gérées par le Centre d'expertise hydrique du Québec. Ces stations permettent l'obtention des données de débits journaliers sur une longue période de temps. Les débits journaliers des 20 dernières années ont été analysés; le Tableau 3.3 présente la moyenne mensuelle et l'écart type pour les rivières Natashquan, Romaine et Moisie. Les débits moyens annuels présentés dans le Tableau 3.1 ont été calculés à partir des débits journaliers des années 2010-2011. Les débits varient de $50\text{ m}^3\text{s}^{-1}$ pour la rivière St-Jean et $864\text{ m}^3\text{s}^{-1}$ pour la rivière

Manicouagan qui contribue à 30 % de la somme des débits des rivières de la Côte-Nord. Les neuf rivières étudiées contribuent à 16 % de la somme des rivières en incluant le fleuve Saint-Laurent et la rivière Sagenay, alors que cette dernière ne représente de 12 % en terme de superficie totale. En effet, les débits spécifiques (runoff en anglais ; soit le débit annuel normalisé par la superficie du BV) sont en général plus élevés en se dirigeant vers l'est. Ils sont en moyenne $631,1 \text{ mm an}^{-1}$, soit 69 % plus élevés que celui du fleuve Saint-Laurent.

Tableau 3.3: Débits (Q) m^3s^{-1} mensuels calculés sur une période allant de 1982 à 2011.

	Natashquan	(écart-type)	Romaine	(écart-type)	Moisie	(écart-type)
Jan	112	(26)	84	(23)	117	(32)
Fév	91	(21)	67	(14)	88	(19)
Mars	91	(33)	67	(23)	79	(16)
Avr	183	(119)	128	(82)	173	(133)
Mai	964	(195)	802	(267)	1140	(263)
Juin	695	(204)	618	(210)	777	(275)
Juil	434	(122)	346	(102)	482	(119)
Août	310	(103)	246	(76)	346	(99)
Sept	305	(109)	239	(80)	377	(103)
Oct	374	(99)	294	(65)	423	(102)
Nov	332	(115)	264	(84)	358	(112)
Déc	176	(55)	143	(69)	207	(98)

Source (Centre d'expertise hydrique du Québec)

Les données de débits historiques (1982-2011) montrent une variabilité saisonnière importante. Lors de la crue printanière, les débits sont 10 à 15 fois supérieurs aux débits d'étiages hivernaux. Les différences entre les débits mensuels de l'année 2010-2011 (courbe en rouge Figure 3.4) et historiques (courbe en noir Figure 3.4) ont été calculées pour chacune des trois rivières Natashquan, Romaine et Moisie à l'aide du calcul des différences des aires sous les courbes (Tableau 3.4). Il apparaît que les différences des débits mensuels les plus importantes se retrouvent pour les débits du mois de mars pour les rivières Natashquan, Romaine et Moisie. Les autres différences importantes

se retrouvent au mois de novembre à nouveau pour les mêmes rivières. À l'inverse, les valeurs négatives, là où les débits de l'année de l'échantillonnage sont plus faibles que les débits historiques, se retrouvent en août pour les rivières Natashquan et Romaine avec -24 % et -19 % respectivement. La rivière Moisie présente une différence -26 % en juin.

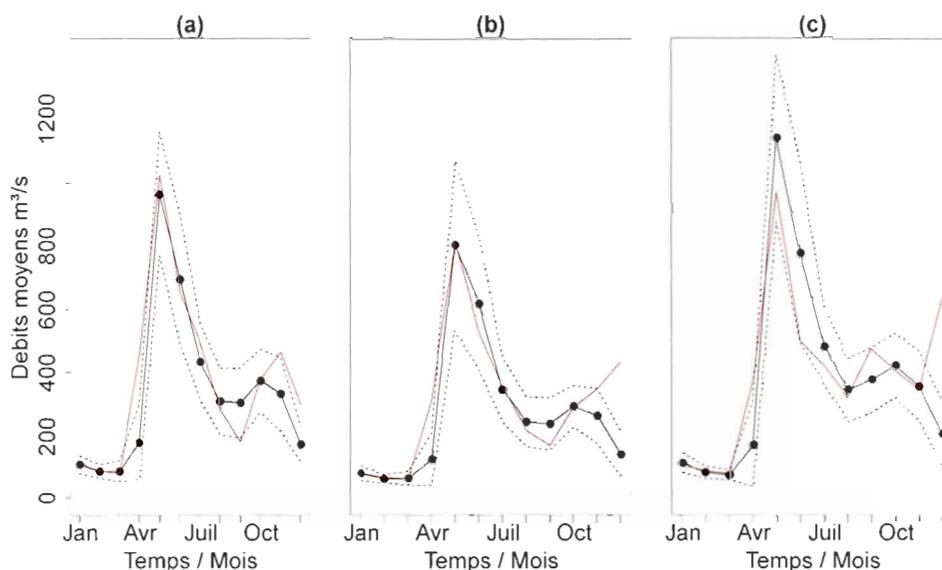


Figure 3.4: Comparaison entre le débit mensuel moyen historique sur 20 ans, ligne noire, par rapport aux débits moyens mensuels de l'année 2010-2011, ligne rouge, pour les rivières Natashquan (a), Romaine (b) et Moisie (c). Les lignes en pointillée représentent les coefficients de variation.

Tableau 3.4: Calcul de la différence en pourcentage (%) des débits mensuels moyens de l'année 2010-2011 par rapport aux débits historiques.

	Natashquan	Romaine	Moisie
Janvier	2,36	4,71	-0,20
Février	-2,23	4,28	5,94
Mars	98,04	93,42	81,38
Avril	29,37	20,59	2,45
Mai	1,12	-5,45	-22,91
Juin	1,76	-8,09	-26,12
Juillet	5,08	-3,10	-9,72
Août	-23,49	-18,94	10,86
Septembre	-17,02	-12,83	10,91
Octobre	19,26	14,52	-2,80
Novembre	49,99	92,01	74,95

Les variations saisonnières des débits en 2010-2011 dans les rivières naturelles sont plus importantes que pour les rivières harnachées (Figure 3.5). Les débits à l'étiage hivernal (mars) sont 8 à 9 fois inférieurs aux débits en périodes de crues pour les rivières Natashquan, Romaine et Moisie. Par comparaison, les débits des rivières harnachées présentent une variabilité mensuelle beaucoup plus faible avec $864 \pm 114,378 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $378 \pm 127 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ et $350 \pm 172 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (moyenne +/- écart-type), pour les rivières Manicouagan, Aux-outardes et Betsiamites respectivement. Contrairement aux rivières naturelles, les rivières harnachées présentent un débit maximum au mois de février, alors que leurs débits minimums ont été mesurés au mois d'octobre. Au mois de mars, les rivières naturelles sont largement recouvertes de glace, contrairement aux rivières harnachées (observations sur le terrain). Pour les rivières naturelles non équipées de stations de jaugeage (Mingan et St-Jean), les valeurs de débits ont été calculées à l'aide des débits spécifiques des rivières environnantes.

La Figure 3.6 présente les mesures de quatre stations météorologiques installées dans les bassins versants. La station à Natashquan est la station la plus à l'ouest de la zone d'étude, la station à Fermont est la station la plus au nord et la station à Baie-Comeau

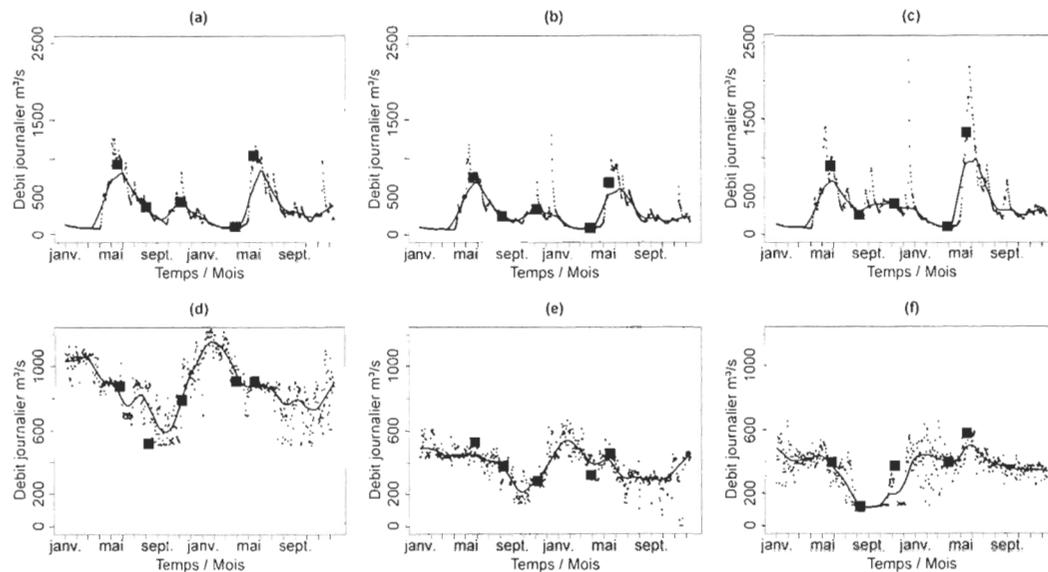


Figure 3.5: Débits des rivières durant la période d'échantillonnage pour les rivières Natashquan (a), Romaine (b), Moise (c), Manicouagan (d), Aux-Outardes (e) et Betsiamites (f). Chaque journée d'échantillonnage est identifiée par les carrés. La ligne noire représente un lissage des variations calculées selon une régression quadratique glissante.

est la plus au sud.

Les moyennes des précipitations pour l'année 2010-2011 sur la Côte-Nord sont de 745,4 mm avec un écart-type de 41,5 mm. Les précipitations cumulées annuelles mesurées sont de 774,5 mm à Natashquan, 765,9 mm à Havre St-Pierre, 757,4 mm à Sept-Îles et 684,1 mm à Baie-Comeau. Les précipitations à Fermont montrent de plus grandes variations annuelles avec un minimum en hiver de 0,5 mm et un maximum au mois de juillet avec 118 mm. Selon les valeurs de précipitations historiques (disponibles sur le site d'Environnement Canada), cette année ne présente pas de différences importantes en termes de précipitations.

Les températures moyennes annuelles dans les bassins versants de la Côte-Nord sont de 5,5°C pour Natashquan, 5,2°C à Havre St-Pierre, 5,4°C à Sept-Îles et 6,3°C à Baie-

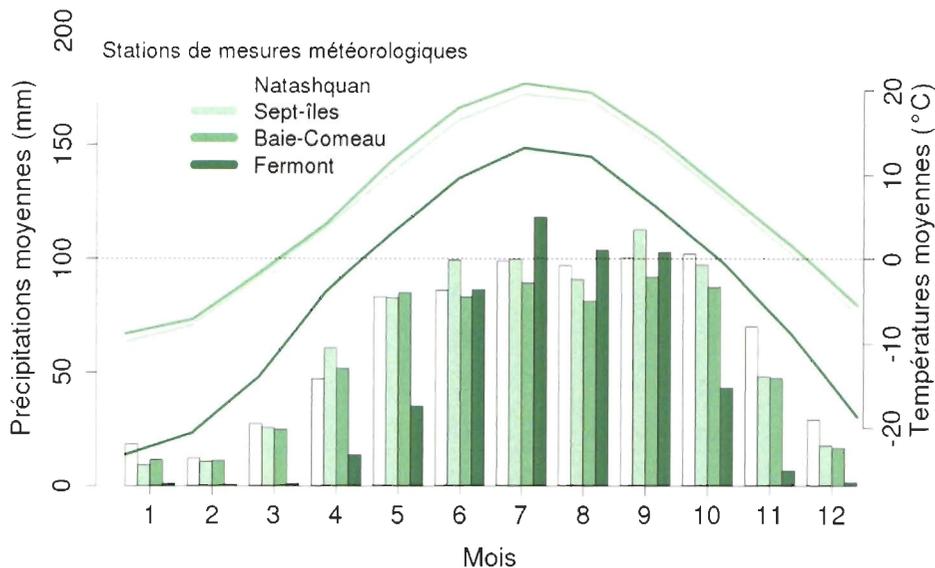


Figure 3.6: Données météorologiques de température (courbes) et précipitations (histogrammes) dans les bassins versants étudiés pour l'année 2010-2011.

Comeau. À Fermont les températures varient de -23°C en hiver à 13°C en été. Selon les données d'Environnement Canada, l'année 2010-2011 est une année proche de la moyenne historique. Les températures au nord des bassins versants sont très inférieures aux autres températures, ce qui va influencer la végétation et les précipitations.

Les températures tendent à être plus faibles vers l'est et les précipitations augmentent (Tableau 3.1), l'apport d'eau (pluie et neige) est différent entre les bassins versants. La perte Et^* dans les bassins versants ne présente pas de différences significatives entre les rivières naturelles et les rivières harnachées (Tableau 3.5). En moyenne, le volume d'eau sortant des systèmes représentent $\sim 50\%$ du volume d'eau entrée.

3.1.3 Variables physico-chimiques

Cette section présente les propriétés physico-chimiques (température et pH) mesurées par la sonde YSI dans les rivières échantillonnées (Tableau 3.6). Ces mesures nous

Tableau 3.5: Bilan hydrique et ratio dans les bassins versants.

Bassins versants	Perte Et^* (km^3)	Ratio (%)
Natashquan	18.7	38
Romaine	10.1	47
Mingan	1.25	56
St-Jean	3	56
Magpie	4.4	51
Moisie	13.7	48
Manicouagan	31.2	47
Aux-Outardes	12.9	48
Betsiamites	11.3	51

permettent d'observer des conditions environnementales qui peuvent influencer la MOD et ses propriétés optiques dans l'eau des rivières.

Tableau 3.6: Variation de la température ($^{\circ}C$) de l'eau des rivières de la Côte-Nord. En italique, sont identifiées les rivières harnachées.

	Mai	(écart-type)	Août	(écart-type)	Novembre	(écart-type)	Mars	(écart-type)
Natashquan	9,47	0.42	21.09	0.44	2.38	NA	-0.01	NA
Romaine	7.52	0.26	19.74	NA	2.94	NA	0.12	NA
St-Jean	8.70	NA	19.18	NA	4.21	NA	-0.03	NA
Mingan	9,40	NA	18,52	NA	3.58	NA	-0.39	NA
<i>Magpie</i>	4,70	NA	16.89	NA	6.25	NA	0.00	NA
Moisie	9.37	0.36	20.56	0.08	2.63	NA	0.02	NA
<i>Manicouagan</i>	6,14	0.11	13,11	0,13	8.39	NA	1.30	NA
Aux-Outardes	8,56	0.22	16.95	0.31	6.67	NA	1.29	NA
<i>Betsiamites</i>	7.98	0.44	18.51	0.12	5.82	NA	1.24	NA

La température moyenne mesurée au printemps et en été dans les rivières harnachées est plus froide de $2^{\circ}C$ et $3,5^{\circ}C$ respectivement, que celle des rivières naturelles. À l'inverse, en automne et en hiver dans les rivières avec des barrages, l'eau est plus chaude que dans les rivières naturelles de $3,6^{\circ}C$ et $1^{\circ}C$ respectivement. Les différences hivernales sont particulièrement importantes puisque les températures au-dessus de $0^{\circ}C$ dans les

rivières harnachées empêchent la formation de glace à l’embouchure, alors que les rivières naturelles supportent un couvert de glace pouvant atteindre jusqu’à 80 à 100 cm (par ex. Moisie et Natashquan) (Figure 2.5).

Tableau 3.7: Variations du pH dans l’eau des rivières de la Côte-Nord.

	Mai	(σ)	Août	(σ)	Novembre	(σ)	Mars	(σ)
Natashquan	6,2	0,1	5,6	0,5	6,6	NA	6,5	NA
Romaine	6,5	0,1	5,5	NA	4,7	NA	6,9	NA
St-Jean	6,5	NA	6,3	NA	7,2	NA	8,5	NA
Mingan	6,4	NA	6,1	NA	6,4	NA	6,6	NA
Magpie	6,6	NA	6,1	NA	7,5	NA	8,1	NA
Moisie	6,9	0,3	6,6	0,48	6,3	NA	5,4	NA
Manicouagan	6,9	0,3	6,7	0,5	6,7	NA	4,9	NA
Aux-Outardes	7,0	0,3	5,7	0,3	7,6	NA	5,1	NA
Betsiamites	6,6	0,5	7,8	0,2	8,0	NA	6,8	NA

Les valeurs du pH (Tableau 3.7) dans les rivières de la Côte-Nord ne présentent pas de tendance évidente. Les valeurs oscillent sur une grande étendue allant de 4,7 pour la Romaine en novembre à 8,5 pour la St-Jean en mars. Pour la majorité des rivières, les pH indiquent que les eaux sont relativement acides, à l’exception de la Betsiamites en été et à l’automne, de même que la St-Jean et la Magpie en hiver.

3.2 Propriétés chimiques

Cette section détaille les propriétés chimiques de la matière transportée par les rivières. Premièrement, les variations spatiales de la MOD aux embouchures des rivières, tel que documenté en mai et août 2010, seront présentées (variations intra-rivière; section 3.2.1). Ensuite, les variations inter-rivières et saisonnières des éléments inorganiques (section 3.2.2) et organiques (section 3.2.3) seront examinés en détails. Pour chaque élément, on estimera les flux annuels, saisonniers et spécifiques. Sur la base des variations saisonnières des débits (Figure 3.5) et des températures (Tableau 3.6), on comparera les rivières naturelles de celles harnachées.

3.2.1 Variations intra-rivière

Pour déterminer si les variations de la MOD dans les estuaires des rivières sont importantes, nous avons comparé les concentrations d'éléments des stations en eau douces, distribuées le long des profils longitudinaux et sections transversales aux embouchures des 6 plus grandes rivières (Tableau 3.8) échantillonnées en mai et août 2010. Les positions des stations sont présentées dans l'Annexe 1.

Tableau 3.8: Variations des concentrations de COD sur le transect longitudinal au printemps et à l'été 2010.

Rivières	(n)	Coefficient de variation (%)	
		mai 2010	août 2010
Natashquan	7	8,2	5
Romaine	5	9,8	1
Moisie	7	3,5	5
Manicouagan	6	3,8	4
Aux-Outardes	5	11,1	5
Betsiamites	6	1,5	2

Les coefficients de variation (CV) calculés pour les concentrations de COD le long des profils longitudinaux et sections transversales sont du même ordre, voire inférieurs, que la précision analytique des mesures (5 % voir méthode) pour les rivières Moisie, Manicouagan et Betsiamites. Pour les trois autres rivières, les coefficients de variations sont de l'ordre de 10 %, ce qui reste relativement faible par rapport aux variations saisonnières (CV = 23 %) mesurées dans les rivières naturelles. Les CV des autres paramètres mesurés présentent des tendances similaires aux variations de COD. Pour les campagnes subséquentes, l'échantillonnage s'est fait de manière ponctuelle, sur des ponts ou des berges. Considérant les valeurs rapportées au Tableau 3.8, on suppose que nos estimations comportent une incertitude par rapport à l'ensemble du tronçon fluvial inférieure à 10 %.

3.2.2 Nutriments inorganiques

3.2.2.1 Variations inter-rivières

Le Tableau 3.9 montre les concentrations des éléments chimiques inorganiques pour les neuf systèmes étudiés. Les concentrations en nutriments inorganiques dissous sont très variables entre les rivières. Les concentrations de silicate SiO_4^{4-} sont relativement élevées ($12,6 \pm 5,9, \mu molL^{-1}$) et similaires entre les rivières naturelles et les rivières harnachées. Les concentrations moyennes de phosphates sont proches des limites de détection analytique ($0,2 \pm 0,1 \mu molL^{-1}$). C'est également le cas des concentrations d'ammonium ($0,1 \pm 0,09 \mu molL^{-1}$). Pour ces deux éléments, on note que les concentrations sont légèrement plus élevées dans les rivières naturelles, mais les différences sont non significatives ($p \geq 0.05$) (Annexe 2). Les concentrations de nitrites/nitrates ($3,1 \pm 1,2 \mu molL^{-1}$) sont pratiquement deux fois plus élevées dans les rivières harnachées ($4,1 \pm 0,6 \mu molL^{-1}$) que dans les rivières naturelles ($2,3 \pm 0,7 \mu molL^{-1}$).

Tableau 3.9: Concentrations moyennes calculées à partir des concentrations en eau douce des nutriments des rivières de la Côte-Nord.

Rivières	(n)	SiO_4^{1-}	(n)	PO_4^{3-}	(n)	(NO_2^-, NO_3^-)	(n)	(NH_4^+)	NID
		$\mu molL^{-1}$		$\mu molL^{-1}$		$\mu molL^{-1}$		$\mu molL^{-1}$	$\mu molL^{-1}$
Natashquan	11	3,5 (6,8)	16	0,4 (0,4)	16	1,7 (1,3)	3	0,100 (0,40)	1,8 (1,1)
Romaine	9	9,9 (13,7)	9	<i>0,1</i> (0,2)	9	<i>1,3</i> (0,8)	4	0,100 (0,20)	1,4 (0,8)
Mingan	7	22,4 (22,1)	8	0,3 (0,4)	6	2,9 (1,4)	4	0,300 (0,40)	3,2 (1,8)
St-Jean	5	16,1(16,9)	6	0,2 (0,2)	6	2,8 (1,3)	3	0,200 (0,40)	3,0 (1,8)
Magpie	5	17,7 (12,9)	6	0,3 (0,6)	6	4,2(1,0)	3	0,020 (0,05)	4,2 (2,9)
Moisie	11	5,0 (29,0)	16	0,2 (0,2)	16	2,8 (1,6)	3	0,100(0,60)	2,9 (1,9)
Manicouagan	10	12,3 (13,1)	13	0,3 (0,2)	13	5,0 (0,8)	3	0,020(0,08)	5 (3,5)
Aux- Outardes	12	8,9 (9,5)	13	0,1 (0,1)	13	3,6 (0,7)	3	<i>0,002</i> (0,06)	3,6 (2,5)
Betsiamites	11	7,5 (6,0)	11	0,1 (0,03)	11	3,8 (0,8)	3	0,04 (0,10)	3,8 (2,7)
Moyenne		12,6		0,2		3,1		0,1	3,2
écart-type		5,9		0,1		1,2		0,09	1,1

(n) nombre de valeurs considérées pour le calcul des concentrations. En gras et en italique les valeurs maximales et minimales respectivement pour chaque paramètre. Entre parenthèses les écart-types annuels. NID représente l'azote inorganique total soit la somme de (NO_2^-, NO_3^-) et (NH_4^+) .

3.2.2.2 Variations saisonnières

Les variations saisonnières des composés élémentaires sont présentées sous forme d'histogrammes (Figures 3.7 à 3.12). Il est important de noter que plusieurs éléments n'ont été échantillonné qu'une seule fois à l'automne et à l'hiver. Par conséquent, les valeurs présentées au Tableau 3.9 sont fortement influencées par les valeurs printanières. En effet, deux campagnes ont été réalisées en mai, dont celle de 2010 où plusieurs échantillons ont été pris pour caractériser la variabilité intra-rivière (section 3.2.1).

Dans les rivières naturelles, les concentrations de silicates illustrées dans la Figure 3.7 sont minimales en mai ($\leq 2 \mu molL^{-1}$). Elles augmentent tout au long de l'année, jusqu'en mars où elles atteignent $40,5 \mu molL^{-1}$, à l'exception de la rivière Natashquan où les concentrations restent faibles ($\leq 5 \mu molL^{-1}$), sauf en automne ($\sim 17 \mu molL^{-1}$).

Les concentrations mesurées dans les rivières harnachées varient généralement entre les saisons. Celles-ci sont minimales en mai et août ($4 \mu\text{molL}^{-1}$) et maximales en novembre ($29 \mu\text{molL}^{-1}$). Les concentrations de SiO_4 sont significativement plus fortes ($p \geq 0,05$, Annexe 2) dans les rivières harnachées au printemps. Les valeurs nulles en été sont des échantillons qui ont été perdus ou non analysés.

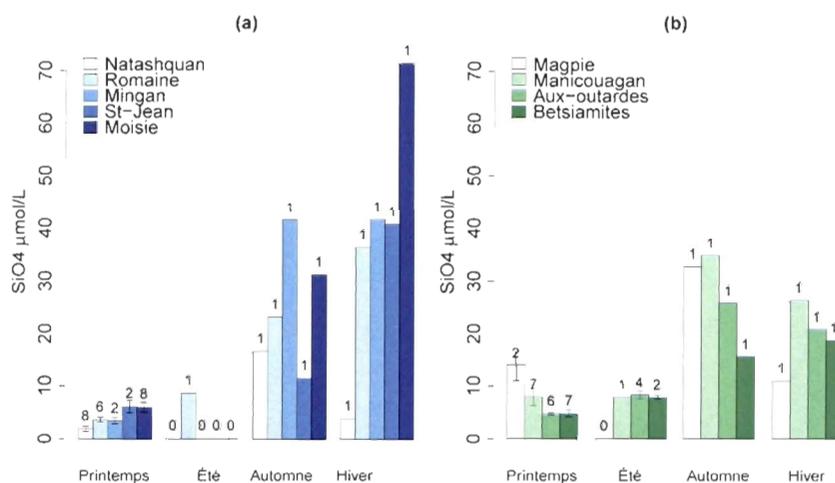


Figure 3.7: Variations de la concentration de silicates en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.

Les concentrations de nitrite-nitrate (Figure 3.8) des rivières naturelles sont minimales en mai ($1,2 \mu\text{molL}^{-1}$) et maximales en mars ($4,3 \mu\text{molL}^{-1}$). Dans les rivières avec barrages, les concentrations de nitrites-nitrates sont significativement plus élevées lors de la crue printanière que dans les rivières naturelles au printemps et en été. Celles-ci sont minimales en été ($3,3 \mu\text{molL}^{-1}$) et maximales en hiver ($5 \mu\text{molL}^{-1}$).

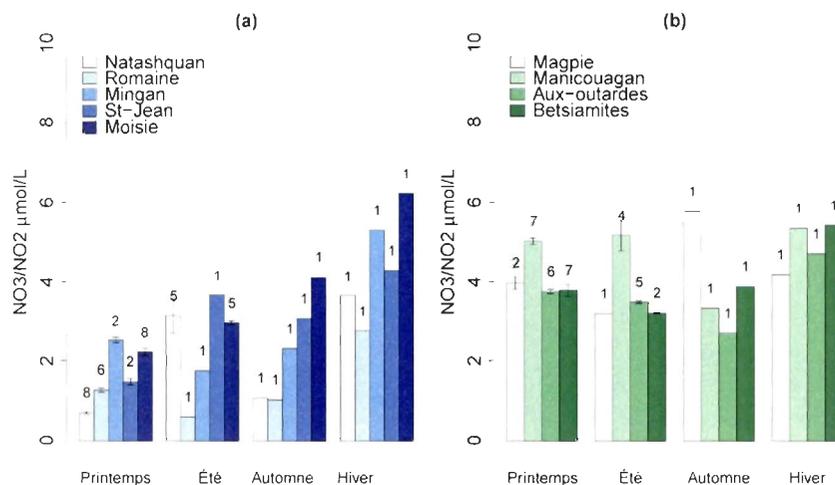


Figure 3.8: Variations de la concentration de nitrites/nitrates en $\mu\text{mol/L}^{-1}$ dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.

Les concentrations de phosphates (Figure 3.9) sont généralement faibles, car il s'agit souvent du nutriment limitant la production primaire en eau douce, et varient de manière plus erratique. Les rivières Natshaquan, Romaine et Mingan montrent des valeurs à la limite de détection (0.01 versus limite de détection de $0.03 \mu\text{mol/L}^{-1}$) en novembre ($0.01 \mu\text{mol/L}^{-1}$) à l'exception de la rivière St-Jean ($\sim 0,5 \mu\text{mol/L}^{-1}$) et maximales en août ($0.6 \mu\text{mol/L}^{-1}$). Les concentrations mesurées dans les rivières harnachées sont à la limite de détection en mars à l'exception de la Betsiamite et maximales soit en été (Manicouagan et Aux-Outardes) ou en automne (Magpie). Il n'y a pas de différences significatives ($p \geq 0,05$, Annexe 2) entre les concentrations moyennes mesurées dans les rivières naturelles et dans les rivières harnachées.

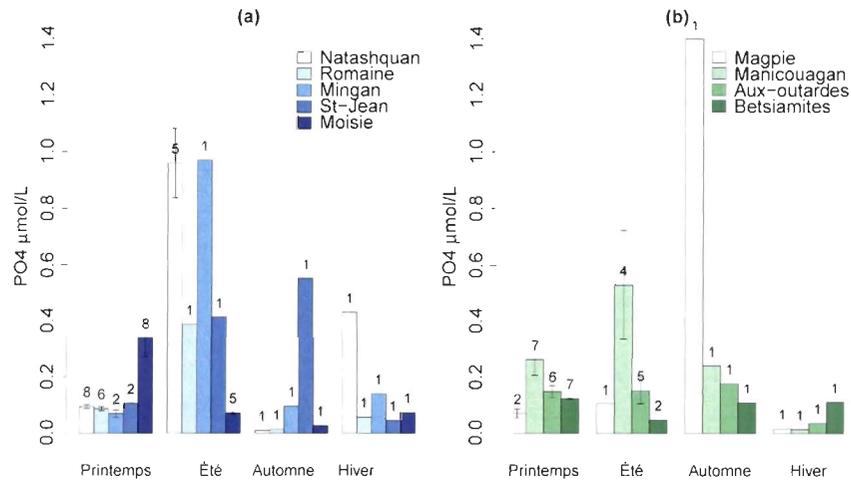


Figure 3.9: Variations de la concentration de phosphates en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.

3.2.2.3 Flux annuel et saisonnier des éléments inorganiques

Les neuf systèmes étudiés exportent annuellement $8,9 \text{ km}^3$ d'eau douce, dont un peu plus de la moitié (56 %) est attribuable aux rivières harnachées ($5 \text{ km}^3 \text{ an}^{-1}$). La Manicouagan, à elle seule, exporte $2,7 \text{ km}^3 \text{ an}^{-1}$, soit 30 % des apports des rivières étudiés. En comparaison, le fleuve Saint-Laurent exporte environ 40 km^3 d'eau douce (Hudon *et al.*, 1996) à la hauteur de la ville de Québec. Les rivières étudiées représentent donc environ 22 % des apports du fleuve Saint-Laurent.

Les flux de silice, d'azote et de phosphore transportés par les rivières de la Côte-Nord sont de $17,6 * 10^3 \text{ t an}^{-1}$, $4,5 * 10^3 \text{ t an}^{-1}$, $0,68 * 10^3 \text{ t an}^{-1}$ respectivement (Tableau 3.10). Les flux spécifiques moyens, qui représentent la quantité de matière produite annuellement par surface, s'élèvent à $500 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$, $30 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$, $10 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour le SiO_4^{4-} , NO_2^- , NO_3^- et PO_4^{3-} respectivement.

Tableau 3.10: Flux annuels des éléments inorganiques dissous entre la Côte-Nord et l'estuaire du Saint-Laurent. Les estimations sont basées sur la méthode de calcul de moyenne pondérée (Montin *et al.*, 1998).

Rivières	Flux					Flux spécifique		
	SiO_4^{4-} ($10^3 t an^{-1}$)	$NO_2^- . NO_3^-$ ($10^3 t an^{-1}$)	PO_4^{3-} ($10^3 t an^{-1}$)	Débit ($km^3 an^{-1}$)	Bassin versant (km^2)	SiO_4^{4-} ($kg km^{-2} an^{-1}$)	$NO_2^- . NO_3^-$ ($kg km^{-2} an^{-1}$)	PO_4^{3-} ($kg km^{-2} an^{-1}$)
Natashquan	1.41	0.22	0.11	11.45	16110	87.72	13.51	6.72
Romaine	3.72	0.16	0.03	9,18	14349	259.30	11.14	1.99
Mingan*	1.70	0.06	0.01	1.58	2344	721.63	11.36	5.62
St-Jean*	2.91	0.15	0.03	3.77	5594	519.49	62.90	5.11
Magpie*	3.93	0.27	0.05	4,62	7641	514.00	48.78	20.26
Moisie	6.01	0.48	0.09	12,86	19191	313.38	24.91	4.78
Manicouagan	17.33	1.92	0.27	27,24	45843	377.93	41.87	5.95
Aux-Outardes	5.84	0.62	0.05	11,94	19069	306,03	32,50	2,78
Betsiamites	1.82	0.61	0.04	11,95	18700	257,64	32,43	2,11
Moyenne						373.34	27.28	4.58
Somme	47.6	4.5	0.68	2821				
Écart-type						187.30	9.96	1.82

* Calcul des flux basé sur les débits estimés (cf. section 3.2.1) : Les débits saisonniers ont été calculés à partir de l'hydrogramme de crue (Centre d'expertise hydrique du Québec).

Le flux annuel moyen de SiO_4^{4-} dans les rivières naturelles est de $3.15 * 10^3 t an^{-1}$, comparé à $7.9 * 10^3 t an^{-1}$ pour les rivières harnachées. Cette différence se retrouve aussi pour les flux de nitrite-nitrate avec $0.8 * 10^3 t an^{-1}$ et $0,2 * 10^3 t an^{-1}$ pour les rivières harnachées et les rivières naturelles respectivement. Ces résultats s'expliquent, d'une part, par le fait que le débit total des rivières harnachées est plus élevé ($7,7 km^3 an^{-1}$ versus $14 km^3 an^{-1}$) et d'autre part, au fait que les flux spécifiques sont légèrement plus élevés pour ces rivières (380,90 versus 363,89 pour SiO_4^{4-} et 20.61 versus 35.63 pour le $NO_2^- . NO_3^-$).

Finalement, les flux de phosphates moyens présentent eux aussi de fortes différences avec $0,1 * 10^3 \text{ t an}^{-1}$ et $0,05 * 10^3 \text{ t an}^{-1}$ pour les rivières harnachées et les rivières naturelles respectivement. La rivière Moisie a des valeurs moyennes plus fortes que les autres rivières naturelles de la Côte-Nord. Les flux spécifiques de phosphates des rivières harnachées ne présentent pas de différences avec les rivières naturelles ($4,28 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$ versus $4,84 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$) ou ($4,28 * 10^{-4} \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$ versus $4,84 * 10^{-4} \text{ kg ha}^{-1} \text{ an}^{-1}$).

Pour six des rivières avec des stations de jaugeage, la part des flux saison par saison a été calculée (Figure 3.10). La part des flux saisonniers de silicates sont très similaires entre les rivières naturelles et les rivières harnachées. Ils sont au maximum en automne et en hiver, et au minimum en été et au printemps. Les valeurs manquantes entraînent une surestimation des exports lors de certaines saisons. Une erreur de manipulation est à l'origine de cette perte d'échantillon.

Les flux saisonniers maximums de nitrites-nitrates (Figure 3.10) ont été mesurés en hiver et représentent 30,8 % de la quantité exportée et ce malgré les faibles débits enregistrés. La plus faible contribution a été mesurée en automne et en été avec 19,8 % et 21,5 % des flux de nitrites annuels. Les flux de nitrites et nitrates sont extrêmement variables dans les rivières naturelles. À l'inverse, dans les rivières harnachées, c'est en hiver que les flux de $\text{NO}_2^- - \text{NO}_3^-$ sont au maximum dans les rivières harnachés (Figure 3.10). Cela s'explique notamment par les forts débits hivernaux observés dans ces systèmes (Figure 3.5). Les flux annuels de phosphate sont au maximum au printemps et représentent 39 % des exports annuels (Figure 3.10). Les flux saisonniers les plus faibles ont été mesurés en hiver et représentent 11 % des exports. La différence majeure entre les flux de phosphates des rivières naturelles et ceux des rivières avec barrages est observable en hiver. Les composés inorganiques présentent de fortes variabilités. Les silicates en grandes concentrations dominant le réservoir de ces éléments. L'azote inorganique est en plus grande quantité dans les rivières harnachées que dans les rivières naturelles.

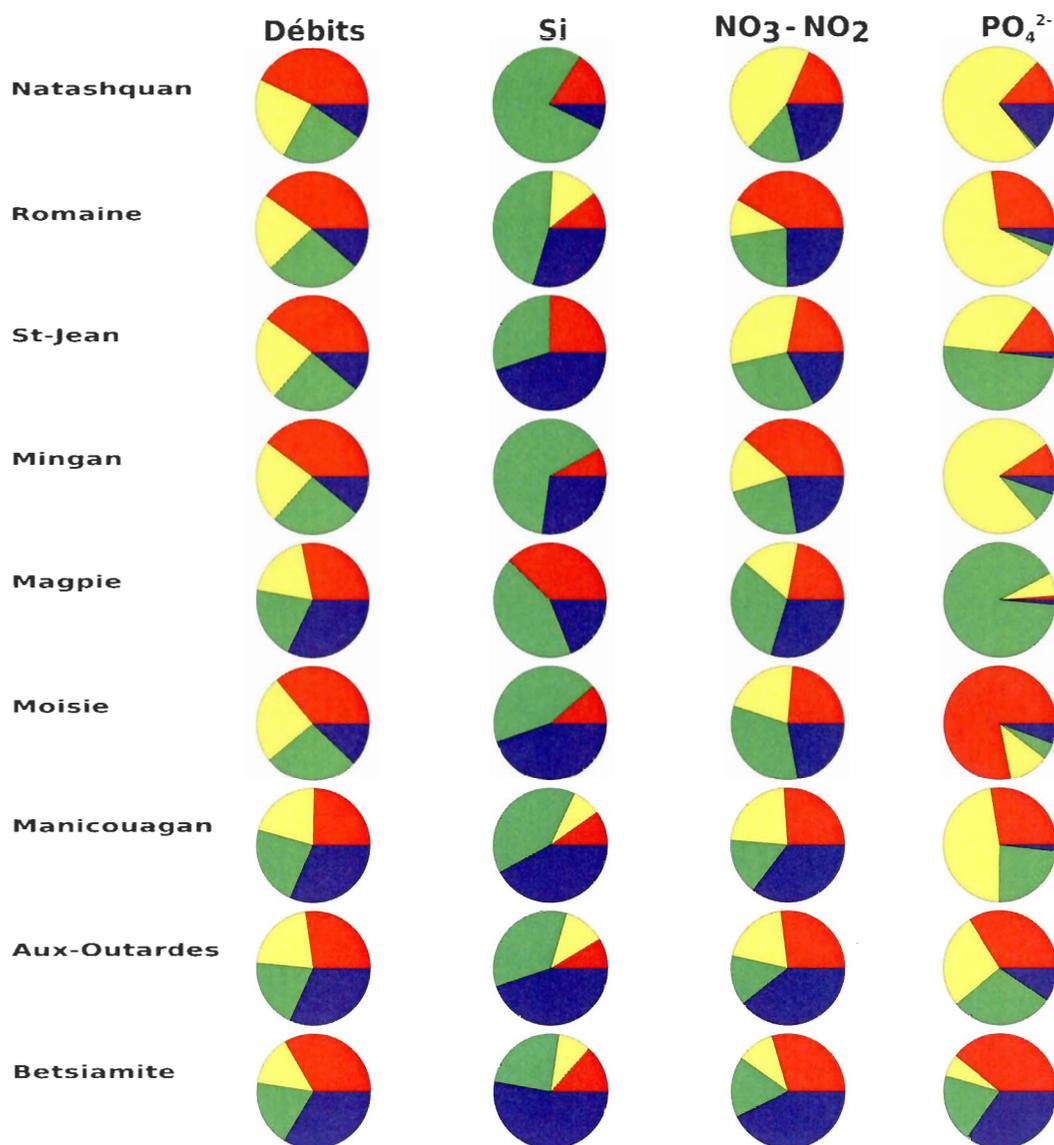


Figure 3.10: Variations saisonnières des flux de matière inorganique. En *Rouge* sont présentés les flux au printemps, en *jaune* les flux en été, en *vert* les flux en automne et en *bleu* les flux en hiver.

3.2.3 Nutriments organiques

3.2.3.1 Variations inter-rivières

La moyenne des concentrations de carbone organique dissous (COD) obtenue dans les rivières de la Côte-Nord est de $523 \mu\text{molL}^{-1} \pm 53$ (CV = 10 %) et une étendue allant de

447 μmolL^{-1} à 597 μmolL^{-1} (Tableau 3.11). Pour l'azote et le phosphore organique dissous (NOD et POD), les concentrations moyennes sont respectivement de 10,4 μmolL^{-1} et 0,52 μmolL^{-1} . Le ratio carbone sur azote (C/N) de la matière organique dissoute varie entre 40 et 58, ce qui est typique d'une matière terrigène riche en carbone. On note que les concentrations de COD, NOD et POD des rivières naturelles sont assez similaires à celles des rivières harnachées. Les valeurs de NOD ont été calculées à partir des données d'azote total dissous et de nitrites-nitrates. Les valeurs d'ammonium étant 10 fois moins élevées et le nombre d'échantillons extrêmement faible, nous avons voulu limiter les biais en excluant la valeur de NH_4^+ . La variabilité des concentrations est plus importante dans les petites rivières telles que la Mingan, St-Jean et Magpie avec des écart-types au-delà de 100 μmolL^{-1} .

Tableau 3.11: Concentrations en éléments et rapport stœchiométrique de la matière organique dans les rivières de la Côte-Nord.

Rivières	(n)	COD μmolL^{-1}	(n)	NOD μmolL^{-1}	(n)	POD μmolL^{-1}	C : N	C : N : P
Natashquan	15	591(25)	15	14,4 (6)	12	0.81(0.60)	57	730 : 18 : 1
Romaine	9	513 (42)	9	<i>8,0</i> (1.4)	7	0.30 (0.20)	58	1465 : 22 : 1
Mingan	5	<i>447</i> (259)	5	11,4 (2.9)	4	0.36 (0.20)	40	1242 : 31 : 1
St-Jean	5	514 (172)	5	9.2 (1)	4	1,7 (1.8)	52	302 : 5 : 1
Magpie	5	474 (127)	5	8,5 (1.3)	3	<i>0.24</i> (0,14)	<i>46</i>	1975 : 35 : 1
Moisie	15	533 (87)	14	12,8 (0.2)	13	0.49 (0.20)	40	1088 : 26 : 1
Manicouagan	13	477 (40)	12	9 (3.1)	11	0.63 (0.61)	52	757 : 14 : 1
Aux-Outardes	13	566 (32)	13	10.5 (1.1)	12	0.53 (0.40)	50	1068 : 20 : 1
Betsiamites	11	597 (87)	11	9.7(0.8)	13	0.41 (0.36)	55	1456 : 24 : 1
Moyenne		523		10,4		0.52	50	1154 : 22 : 1
Écart-type		53		2		0.21	6.7	436 : 8 : 0

(n) nombre de valeurs considérées pour le calcul des concentrations. En gras et en italique, les valeurs maximales et minimales respectivement pour chaque paramètre. Entre parenthèses les écart-types annuels. Moyenne calculée à partir des concentrations mesurées dans des échantillons d'eau douce.

Les valeurs d'azote organique domine largement les concentrations d'azote total. La

Figure 3.11 montre que l'azote présent dans les rivières naturelles est majoritairement organique. Il y a une légère diminution des concentrations d'azote organique, mais la quantité d'azote est la plus grande en hiver. Dans les rivières harnachées, les concentrations d'azote inorganique sont plus importantes que dans les rivières naturelles. Et la proportion d'azote organique au printemps dans ces rivières est significativement différentes des concentrations mesurées dans les rivières naturelles. Les concentrations de phosphore organique dominent largement les concentrations de phosphore totaux.

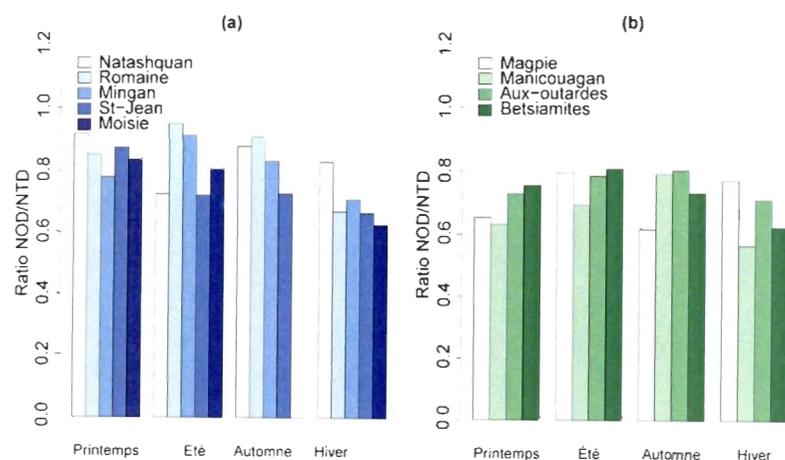


Figure 3.11: Ratio des concentrations entre les valeurs d'azote organique et l'azote total dissous.

Bien que des différences soient notables dans le ratio C :N :P, on ne note pas de tendances claires entre les rivières naturelles et harnachées. En moyenne, le rapport C :N :P est de 1154 :22 :1. Le rapport stœchiométrique C/N dans la matière organique présente une plus grande variabilité dans les rivières naturelles (entre 40 et 58) par rapport aux rivières harnachées (entre 46 et 50).

3.2.3.2 Variations saisonnières

Les concentrations de COD présentent des variations saisonnières plus fortes dans les rivières naturelles que dans les rivières harnachées (Figure 3.12). De très fortes concentrations de carbone ont été mesurées en août 2010 dans la rivière Mingan. Ces valeurs sont largement supérieures à tout ce qui a été mesuré dans les rivières de la Côte-Nord. Mon hypothèse est que ces valeurs élevées ont comme origine une remise en suspension importante de matière liée à un éboulement des berges de la rivière dans le bassin versant. Les concentrations sont les plus faibles en hiver dans les rivières naturelles ($373.6 \mu\text{molL}^{-1}$). Pour les rivières harnachées, les concentrations sont semblables entre les saisons, légèrement plus faibles en période d'étiage ($445,1 \mu\text{molL}^{-1}$). Les rivières harnachées et les rivières naturelles ne présentent pas de différences significatives entre les différentes saisons.

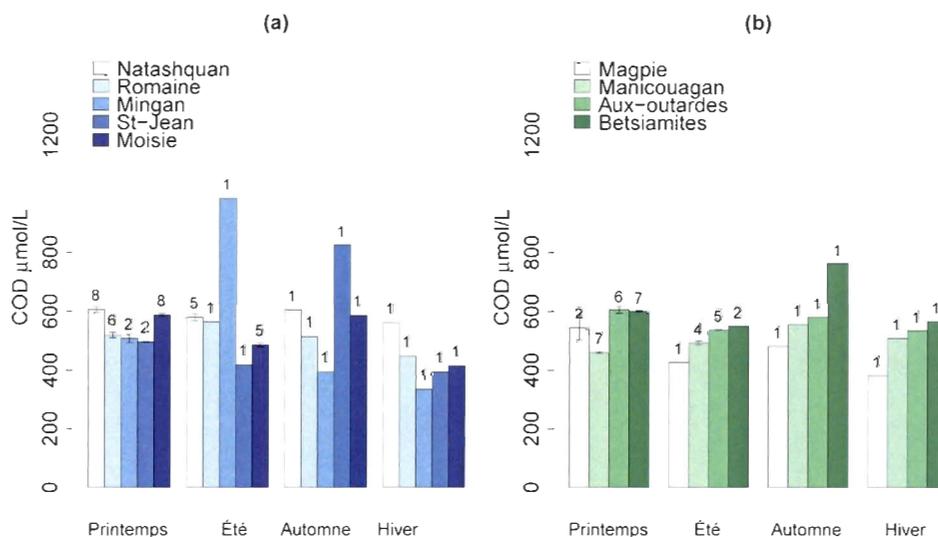


Figure 3.12: Variations de la concentration de carbone organique dissous en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord. Le nombre d'échantillons considérés est indiqué au dessus des histogrammes.

Les concentrations d'azote organique (Figure 3.13) en hiver présentent des variations importantes dans les rivières naturelles ($CV=44\%$). Dans les rivières avec barrages

en hiver, les concentrations de NOD présentent une plus faible variabilité ($CV=28\%$). Les concentrations restent tout de même assez homogènes entre les saisons que ce soit pour les rivières naturelles ou les rivières avec des barrages.

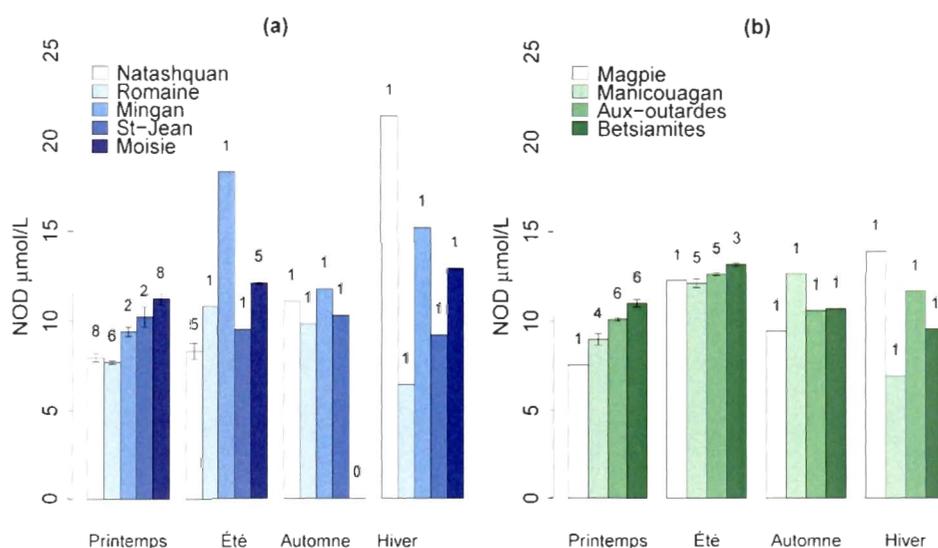


Figure 3.13: Variations de la concentration d'azote organique dissous en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord. Le nombre d'échantillons considérés est indiqué au-dessus des histogrammes.

Les concentrations de POD sont très faibles dans toutes les rivières (Figure 3.14). Dans les rivières avec des débits régulés, les concentrations sont à la limite de détection analytique.

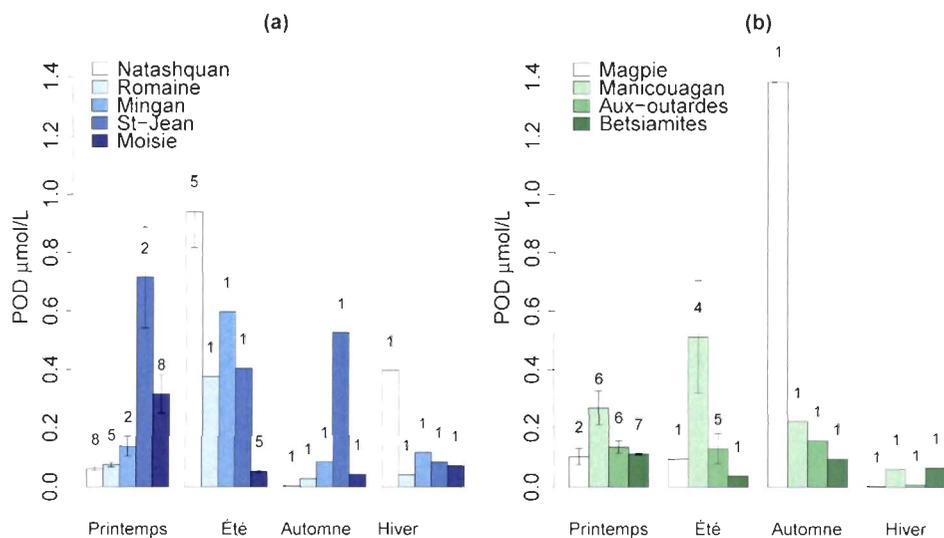


Figure 3.14: Variations de la concentration de phosphore organique dissous en μmolL^{-1} dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord. Le nombre d'échantillons considérés est indiqué au dessus des histogrammes.

Le rapport stœchiométrique entre le carbone et l'azote organique (Tableau 3.12) présente des variations importantes entre les saisons d'un système à l'autre. Le ratio est très variable en hiver avec des valeurs fortes pour les rivières harnachées ($p \leq 0,05$, Annexe 2). En général les rivières harnachées présente un ratio C/N de la MOD plus faible en été ($\sim 40-45$) par rapport aux autres saisons. La rivière Natashquan montre des variations importantes avec de très fortes valeurs de C :N au printemps (~ 77) et de très faibles valeurs en hiver (~ 25). Il est à noter que cette dernière observation coïncide avec le fait qu'une charge de matière en suspension nettement plus élevée fut observée sous un épais couvert de glace.

Tableau 3.12: Variations saisonnières du rapport C/N de la MOD.

	Printemps	(σ)	Été	(σ)	Automne	(σ)	Hiver	(σ)
Natashquan	76.91	(8.28)	74.63	(4.35)	51.83	(NA)	25.10	(NA)
Romaine	66.81	(4.02)	51.99	(NA)	52.00	(NA)	64.8	(NA)
Mingan	54.09	(9.66)	53.79	(NA)	32.92	(NA)	20.52	(NA)
St-Jean	50.41	(9.47)	43.73	(NA)	73.73	(NA)	40.95	(NA)
Magpie	72.55	(NA)	34.57	(NA)	50.34	(NA)	27.14	(NA)
Moisie	53.22	(6.13)	39.91	(2.02)	(NA)	(NA)	28.74	(NA)
Manicouagan	51.43	(2.98)	42.28	(0.36)	43.61	(NA)	73.05	(NA)
Aux-Outardes	59.53	(3.95)	42.38	(0.60)	54.82	(NA)	45.13	(NA)
Betsiamites	52.10	(2.20)	41.52	(1.37)	70.51	(NA)	56.76	(NA)

3.2.3.3 Flux annuel et saisonnier des éléments organiques

La somme des flux calculés pour chacun des bassins versants des rivières de la Côte-Nord (Tableau 3.13) pour le carbone, l'azote et le phosphore sont de $621 * 10^3 t an^{-1}$, $13 * 10^3 t an^{-1}$ et $1.9 * 10^3 t an^{-1}$ respectivement. Les flux spécifiques moyens pour ces mêmes éléments sont respectivement de $4 kg km^{-2} an^{-1}$, $0,08 kg km^{-2} an^{-1}$ et $0,013 kg km^{-2} an^{-1}$. Les flux spécifiques de COD sont légèrement plus importants dans les rivières naturelles avec en tête de liste la Natashquan suivie de la Moisie et de la Mingan. La rivière Romaine fait exception à cette tendance et se rapproche des rivières harnachées. En général, les exports d'azote organique dans les rivières naturelles sont plus faibles que dans les rivières harnachées. Les flux spécifiques de NOD ne présentent pas de tendances significatives.

Tableau 3.13: Flux annuels des éléments organiques dissous entre la Côte-Nord et l'estuaire du Saint-Laurent. Basé sur la méthode de calcul de moyenne pondérée (Moutin *et al.*, 1998).

	Flux					Flux spécifique		
	COD	NOD	DOP	Débit	Bassin ver- sant	COD	NOD	DOP
Rivières	$(10^3 t an^{-1})$	$(10^3 t an^{-1})$	$(10^3 t an^{-1})$	$(m^3 s^{-1})$	(km^2)	10^3 $(kg km^{-2} an^{-1})$	$(kg km^{-2} an^{-1})$	$(kg km^{-2} an^{-1})$
Natashquan	81,89	1,57	0,34	11,45	16110	5,08	97,49	21,09
Romaine	57,09	1,20	0,11	9,18	14349	3,98	83,97	7,93
Mingan*	10,31	0,29	0,01	1,58	2344	4,40	123,55	4,20
St-Jean*	23,69	0,53	0,15	3,77	5594	4,24	95,61	27,22
Magpie*	26,14	0,65	0,001	4,62	7641	3,42	73,05	7,07
Moisie	85,45	2,55	0,29	12,86	19191	4,45	132,98	15,22
Manicouagan	155,95	5,66	0,64	27,24	45843	3,40	123,36	13,96
Aux-Outardes	81,69	2,48	0,26	11,94	19069	4,28	129,94	13,81
Betsiamites	79,12	2,38	0,18	11,95	18700	4,23	127,03	9,87
Moyenne						4,1	109,66	13,37
Somme	601,32	17,31	1,99	2825,62	141200			
Écart-type						0,52	22,31	7,25

* Calcul des flux basé sur les débits estimés (cf. section 3.2.1); Les débits saisonniers ont été calculés à partir de l'hydrogramme de crue (Centre d'expertise hydrique du Québec).

En particulier, pour la rivière Manicouagan, les flux de carbone, azote et phosphore sont au maximum avec $155,95 * 10^3 t an^{-1}$, $5,66 * 10^3 t an^{-1}$ et $0,64 * 10^3 t an^{-1}$ respectivement. Cette rivière possède un débit particulièrement élevé, ce qui engendre ces flux importants. Malgré ses flux importants, la rivière Manicouagan présente des valeurs de flux spécifiques plus faibles que l'ensemble des autres rivières. L'export de MOD par

unité de surface dans ce bassin versant est plus faible que pour les autres rivières de la Côte-Nord.

Les variations saisonnières des flux organiques ont été calculées en pourcentage du flux annuel. Pour les rivières naturelles, les flux de COD et de NOD en période de crue sont au maximum et représentent en moyenne 44 % du total annuel (Figure 3.15). La rivière Natashquan présente un flux spécifique pour le COD significativement plus élevé que pour les autres systèmes ($5,08 * 10^3 \text{ kg km}^{-2} \text{ an}^{-1}$). En périodes d'étiages, en particulier l'hiver, les flux représentent 10 % de l'export annuel.

Au contraire, dans les rivières harnachées, les flux hivernaux sont les plus importants et représentent entre 31 % et 33 % du flux annuel. Comme pour les débits d'eau, les variations saisonnières sont plus faibles dans ces rivières. Les exports de phosphore des rivières de la Côte-Nord présentent des variations saisonnières plus marquées que pour le COD et le NOD (Figure 3.15). Les grandes différences se retrouvent, premièrement, au printemps où les flux de phosphate des rivières Natashquan et Romaine sont plus importants. Deuxièmement, les flux hivernaux de POD représentent plus de la moitié du flux annuel pour les rivières harnachées.

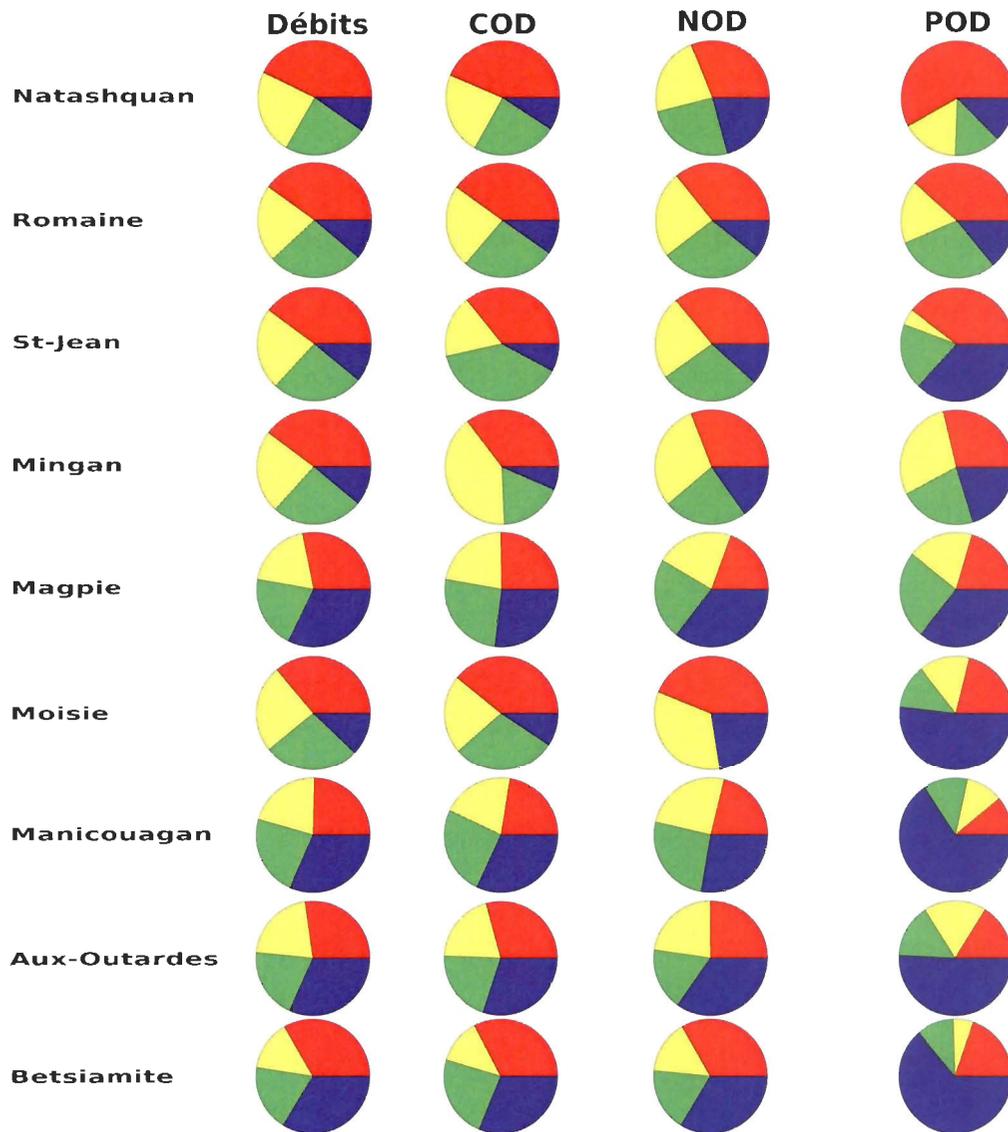


Figure 3.15: Variations saisonnières des flux de matière organique. En *Rouge* sont présentés les flux au printemps, en *jaune* les flux en été, en *vert* les flux en automne et en *bleu* les flux en hiver.

3.2.4 Matières en suspension

3.2.4.1 Matière particulaire en suspension (MPS)

En plus de transporter des éléments sous forme dissoute, les rivières transportent des particules en suspension vivantes et non vivantes. La fraction vivante comprend les

micro-organismes autotrophes et hétérotrophes qui interagissent avec la matière dissoute en la consommant ou en la produisant. La fraction non vivante comprend des débris organiques ou des particules minérales. Cette fraction est importante pour comprendre les variations dans les éléments dissous, mais également pour comprendre la réponse des instruments optiques *in situ* car elle peut interférer avec les mesures en atténuant le signal.

Cette section présente quelques indicateurs permettant de caractériser la quantité et la composition de la charge particulaire.

La quantité de matière en suspension dans les rivières de la Côte-Nord sont en moyenne de 67.54 mgL^{-1} . Cette quantité est très variable selon les systèmes et les saisons (Figure 3.16). Pour toutes les rivières, la concentration maximale de matière en suspension a été mesurée à l'automne 2010 dans la rivière St-Jean ($89,76 \text{ mgL}^{-1}$). À l'opposé, la saison où les concentrations de MPS sont les plus faibles est en été (0.69 mgL^{-1}). Les concentrations de MPS sont en général nettement les plus faibles pour les rivières harnachées ($\leq 3 \text{ mg L}^{-1}$) que pour les rivières naturelles ($> 3 \text{ mg L}^{-1}$ avec les pics $> 20 \text{ mg L}^{-1}$). à l'exception de la Betsiamites où on retrouve des berges en érosion après le dernier barrage juste avant l'estuaire. Il est connu que la présence des réservoirs entraîne la précipitation des particules les plus lourdes à l'amont des barrages pour la plupart à proximité des estuaires (Humborg *et al.*, 1997). Les variations saisonnières en terme de MPS dans les rivières naturelles sont beaucoup plus fortes que dans les rivières avec des barrages.

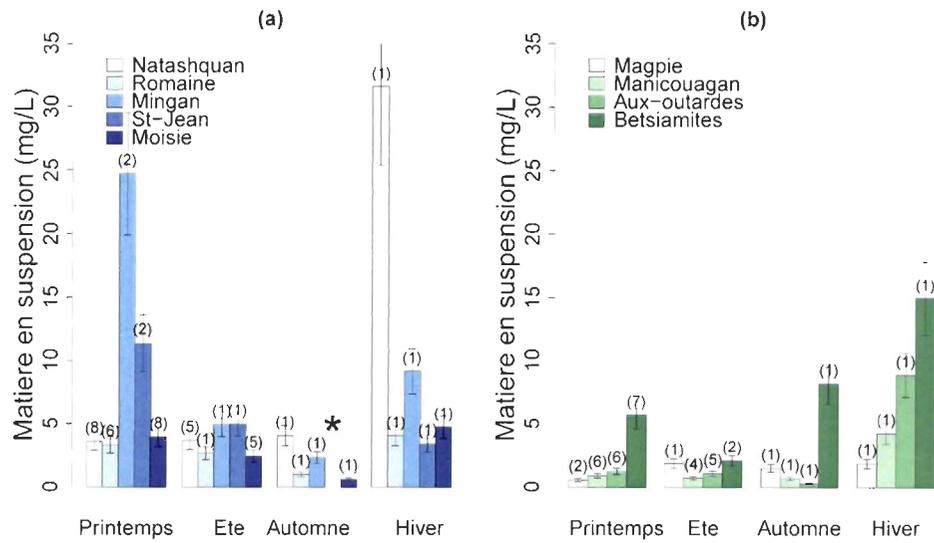


Figure 3.16: Variations saisonnières de la quantité de particules en suspension dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord. Le nombre d'échantillons est identifié entre parenthèses (voir section 2.2, Tableau 2.1). (*) Valeur de la rivière St-Jean $89,76 \text{ mg L}^{-1}$.

3.2.4.2 Population bactérienne

Les bactéries consomment et produisent de la MOD. Ainsi, on a voulu caractériser la population bactérienne afin de mieux interpréter les variations dans les quantités de nutriment et la composition de la MOD. Tel qu'attendu, l'abondance de bactéries est plus importante en été quand les températures de l'eau sont maximales, et minimales en hiver quand les températures approchent le point de congélation. Ce patron général est plus marqué pour les rivières naturelles (Mingan, Romaine et St-Jean). On note cependant que les rivières Manicouagan et Aux-Outardes ne suivent pas ce patron naturel avec des abondances maximales à l'automne et en hiver. L'abondance bactérienne présente des tendances saisonnières importantes. La Figure 3.14 présente l'abondance des bactéries. L'abondance bactérienne dans les rivières naturelles en hiver est significativement plus faible que lors des autres saisons et plus forte durant l'été ($p \leq 0,05$).

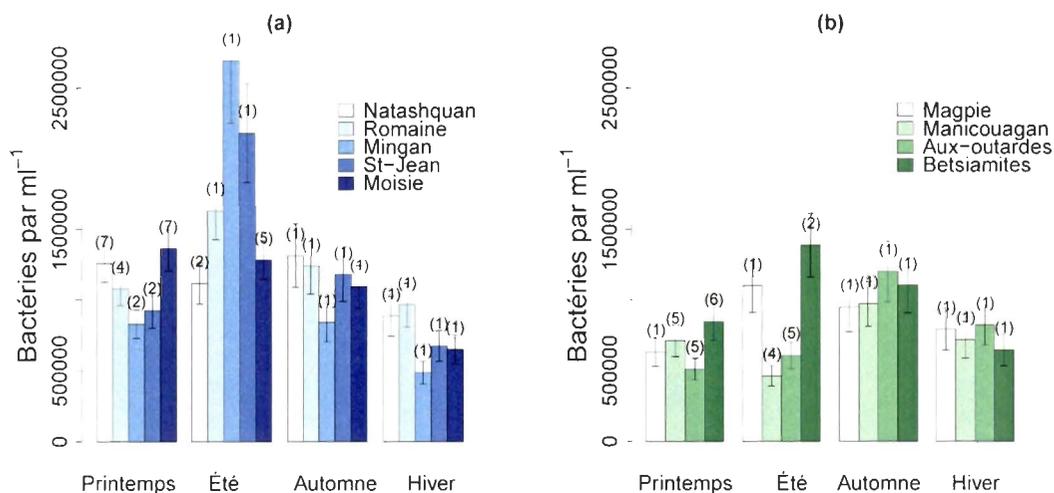


Figure 3.17: Variations saisonnières de l'abondance des bactéries dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.

Le dénombrement réalisé en cytométrie a permis de calculer le ratio entre les bactéries dites HNA et les bactéries LNA (Figure 3.18). Pour toutes les rivières, le ratio est faible au printemps et en été avec 1,4 et 2,4 respectivement. En automne et en hiver, les ratios sont de 4,9 et 4,8 respectivement. Le ratio HNA/LNA dans toutes les rivières est le plus élevé en automne (4,6) et en hiver (4,8). Dans les rivières naturelles, ce ratio est plus faible au printemps (1,5), la proportion de LNA étant plus importante en cette saison. Lors des saisons suivantes, la proportion de HNA augmente, jusqu'en automne où elle est au maximum (ratio de 5,2). Dans les rivières harnachées, la tendance générale est à l'augmentation des valeurs du ratio jusqu'en hiver de 1,3 à 5,1. Ce fort ratio en hiver indique que la proportion de HNA augmente, mais la quantité totale de bactéries quant à elle diminue.

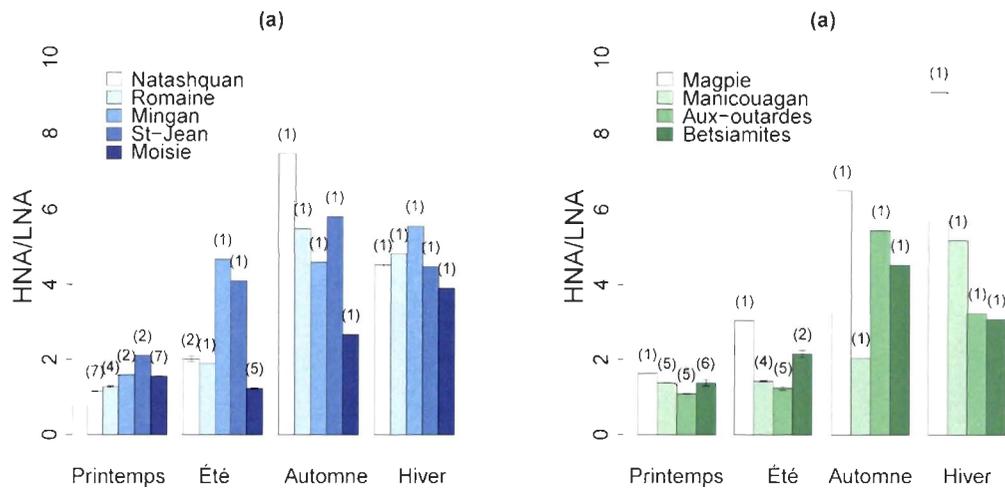


Figure 3.18: Variations saisonnières du rapport HNA/LNA obtenu à partir de la cytométrie en flux dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.

3.2.4.3 Chlorophylle α

La concentration de chlorophylle α , qui indique l'abondance de producteur primaire (phytoplancton), est maximale en été ($0,9 \pm 0,4 \mu gL^{-1}$) dans les rivières de la Côte-Nord (Figure 3.19). Les concentrations sont les plus faibles en hiver ($0,1 \pm 0,1 \mu gL^{-1}$). La chlorophylle α mesurée dans les rivières naturelles est maximale en été ($0,95 \pm 0,5 mgL^{-1}$). En hiver la chlorophylle est pratiquement 5 fois plus faible ($0,21 \pm 0,2 mgL^{-1}$) en raison d'un manque de lumière. Dans les rivières harnachées, la chlorophylle montre la même tendance avec un maximum en été ($0,98 \pm 0,4 mgL^{-1}$) et un minimum en hiver ($0,15 \pm 0,04 mgL^{-1}$).

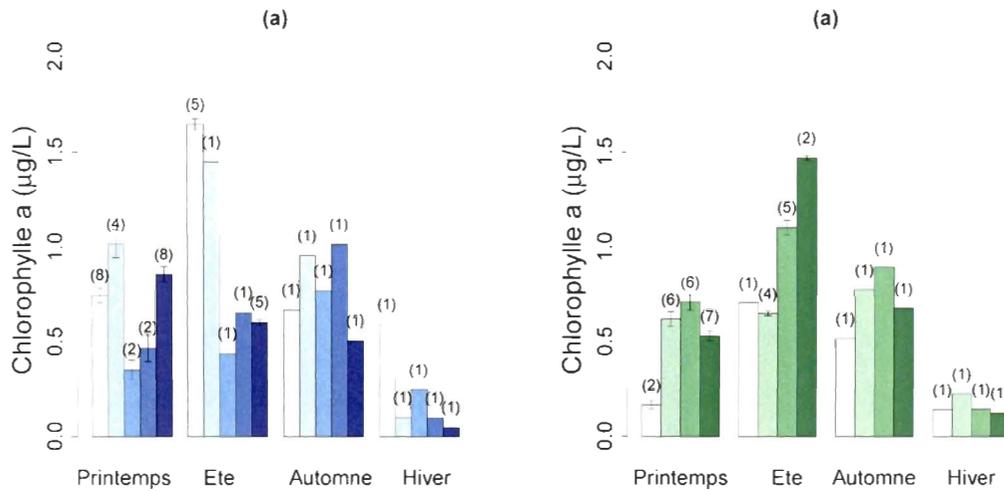


Figure 3.19: Variations saisonnières de la quantité de chlorophylle α dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b) de la Côte-Nord.

3.3 Propriétés optiques de la MODC

3.3.1 Absorption

Les propriétés optiques servent à quantifier et caractériser la composition de la MODC. Les indices tirés du coefficient d'absorption seront d'abord présentés (section 3.3.1). La section 3.3.2 présente les indices de fluorescence tirés des matrices d'excitation-émission (MEE).

Le coefficient d'absorption de la MODC à 350 nm A_{g350nm} est en moyenne de $13 \pm 3 m^{-1}$ pour les neuf rivières étudiées (Tableau 3.14). L'hiver, les valeurs d'absorption sont le plus faible avec $11,40 m^{-1}$. Les valeurs les plus fortes se retrouvent en automne avec $16,68 m^{-1}$. L'absorption est plus forte lors des saisons de crues automnales et printanières pour les rivières naturelles avec en moyenne $15,74 m^{-1}$ et $18,58 m^{-1}$ respectivement. L'été, la rivière Mingan a présenté une valeur très importante avec $33,23 m^{-1}$, ceci est cohérent avec les valeurs de COD importantes en été pour la rivière Mingan (Figure 3.12). Dans les rivières harnachées, la moyenne du coefficient d'absorption

à 350 nm est relativement similaire à celle mesurée dans les rivières naturelles (i.e. $13.26 \pm 2,38 m^{-1}$). Les variations entre les saisons sont plus faibles que dans les rivières naturelles.

Tableau 3.14: Variations du coefficient d'absorption A_{g350nm} de la MODC dans les rivières de la Côte-Nord.

	Printemps	(σ)	Été	(σ)	Automne*	(σ)	Hiver	(σ)	Moyenne	(σ)
Natashquan	18,90	1,43	16,76	0,22	21,62	NA	13,53	NA	17,7	3,4
Romaine	14,58	1,30	13,21	NA	15,74	NA	12,84	NA	14,1	1,3
Mingau	13,43	2,01	33,23	NA	NA	NA	<i>6,30</i>	NA	7,6	5,19
St-Jean	14,74	1,65	10,83	NA	NA	NA	NA	NA	11,9	2,12
Magpie	11,21	0,89	<i>10,30</i>	NA	13,30	NA	10,60	NA	11,2	1,4
Moisie	17,07	1,61	11,56	0,07	18,40	NA	10,55	NA	14,4	3,91
Manicouagan	<i>10,53</i>	0,33	11,00	0,05	<i>12,98</i>	NA	11,01	NA	11,4	1,1
Aux-Outardes	14,87	1,16	13,81	0,04	14,80	NA	13,37	NA	14,2	0,74
Betsiamites	14,73	0,82	13,70	0,08	20,97	NA	14,17	NA	16,2	3,33

* Valeurs obtenues avec les données du a-Sphere. En gras et en italique, les valeurs maximales et minimales respectivement pour chaque paramètre. Entre parenthèses les écart-types. Valeurs calculées à partir des échantillons d'eau douce.

Le S_r calculé présente de plus faibles valeurs dans les rivières naturelles par rapport aux rivières harnachées (0,8 vs 0,9). Les valeurs de cet indice présentent de fortes variations (Figure 3.20) dans les rivières naturelles (CV = 3 %) contrairement aux rivières harnachées (CV = 1 %).

Tableau 3.15: Variations de l'indice Sr (Helms *et al.*, 2008) de la MODC dans les rivières de la Côte-Nord.

	Printemps	(σ)	Été	(σ)	Hiver	(σ)	Moyenne	(σ)
Natashquan	<i>0,78</i>	0,003	0,80	0,003	0,83	NA	0,88	0,083
Romaine	0,80	0,003	0,83	NA	<i>0,79</i>	NA	0,86	0,031
Mingan	0,84	0,0003	<i>0,77</i>	NA	0,98	NA	0,92	0,15
St-Jean	0,80	0,003	0,83	NA	0,81	NA	0,86	0,034
Magpie	0,86	0,02	0,86	NA	0,84	NA	0,88	0,060
Moisie	0,80	0,01	0,85	0,002	0,82	NA	0,84	0,019
Manicouagan	0,86	0,004	0,86	0,004	0,86	NA	0,92	0,050
Aux-Outardes	0,84	0,013	0,85	0,003	0,86	NA	0,91	0,054
Betsiamites	0,83	0,013	0,86	0,01	0,86	NA	0,91	0,045

En gras et en italique, les valeurs maximales et minimales respectivement pour chaque paramètre. Entre parenthèses les écart-types. Valeurs calculées à partir des échantillons d'eau douce.

Le SUVA 254 (ratio de l'absorbance à 254 nm et du COD) (Tableau 3.16) présente des valeurs plus fortes le printemps ($4,5 \pm 0,3 \text{ Lmg}^{-1}\text{m}^{-1}$). La valeur la plus faible du SUVA se retrouve en été ($3,5 \pm 0,2 \text{ Lmg}^{-1}\text{m}^{-1}$). Les variations saisonnières de l'indice SUVA sont plus fortes dans les rivières naturelles (i.e. écart-type moyen de $1,27 \text{ Lmg}^{-1}\text{m}^{-1}$) (Figure 3.20). Au contraire, dans les rivières avec barrages, les écart-types entre les saisons sont en moyenne de $0,34 \text{ Lmg}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Tableau 3.16: Variations de l'indice SUVA en ($Lmg^{-1}m^{-1}$) de la MODC dans les rivières de la Côte-Nord.

	Printemps	(σ)	Été	(σ)	Automne*	(σ)	Hiver	(σ)	Moyenne	(σ)
Natashquan	4,50	0,33	3,79	0,38	6,61	NA	3,59	NA	4,62	1,38
Romaine	4,29	0,33	3,15	NA	5,57	NA	4,50	NA	4,24	1,01
Mingan	3,78	0,03	<i>0,41</i>	NA	NA	NA	3,24	NA	2,35	1,74
St-Jean	4,28	NA	NA	NA	NA	NA	3,97	NA	0,37	0,48
Magpie	<i>3,26</i>	1,51	3,45	NA	NA	NA	4,24	NA	3,93	0,72
Moisie	3,37	1,46	3,36	0,20	5,69	NA	<i>0,92</i>	NA	3,33	1,95
Manicouagan	3,60	0,17	3,39	0,22	4,33	NA	3,38	NA	3,72	0,53
Aux-Outardes	3,76	0,48	3,69	0,03	<i>4,33</i>	NA	3,83	NA	3,90	0,29
Betsiamites	4,02	0,31	3,59	0,01	5,03	NA	3,83	NA	4,11	0,64

* Valeurs obtenues avec les données du a-Sphere. En gras et en italique, les valeurs maximales et minimales respectivement pour chaque paramètre. Entre parenthèses les écart-types. Valeurs calculées à partir des échantillons d'eau douce.

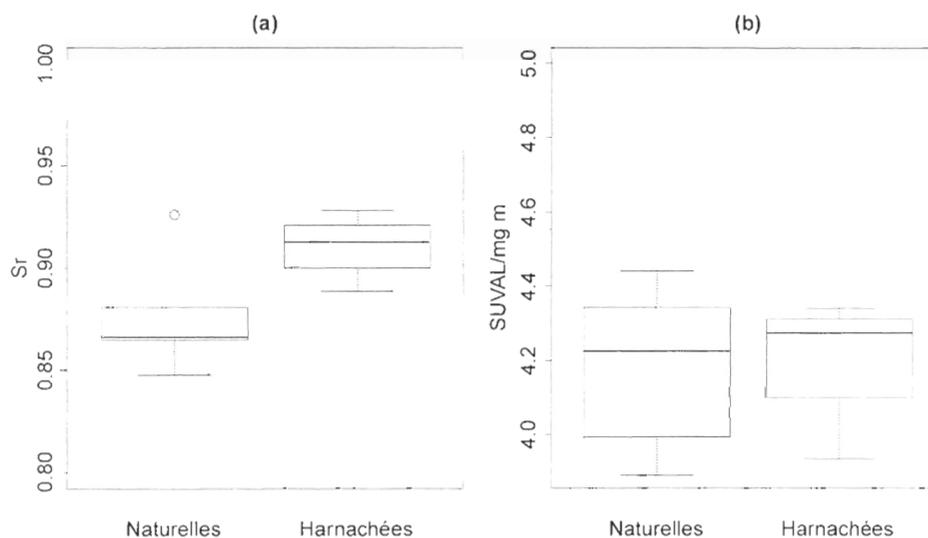
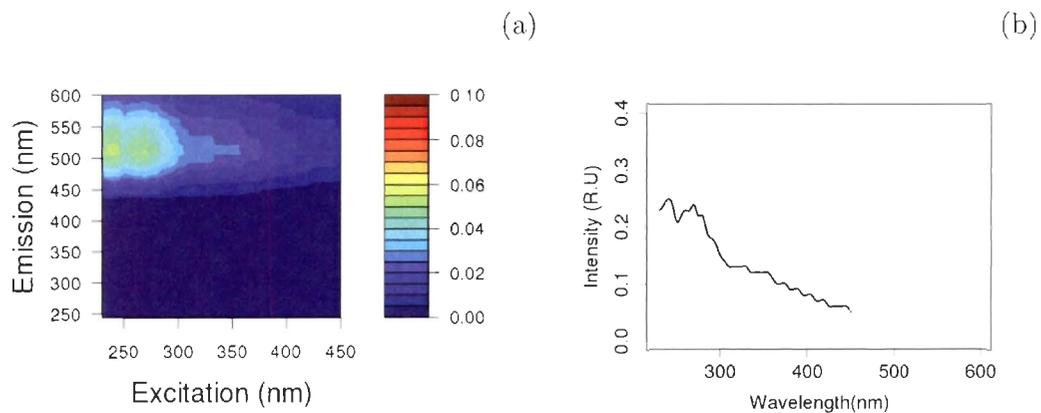


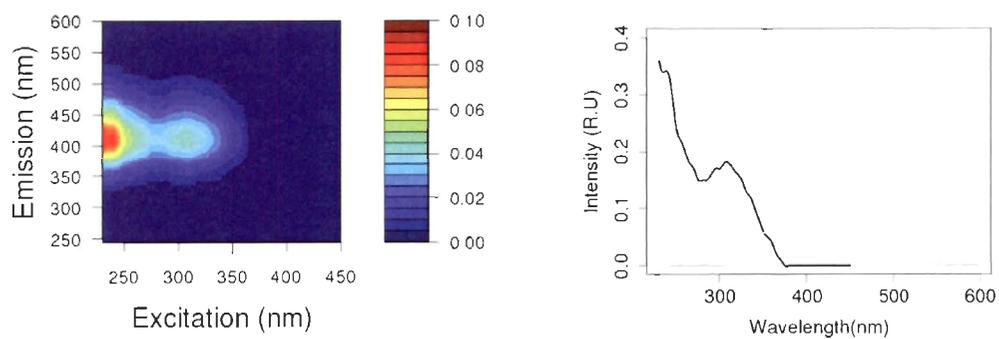
Figure 3.20: Comparaison entre les données de Sr (a) et les données de SUVA (b) pour les rivières naturelles et les rivières harnachées. Les valeurs extrêmes (points) sont \geq au quartiles (95 %).

3.3.2 Fluorescence

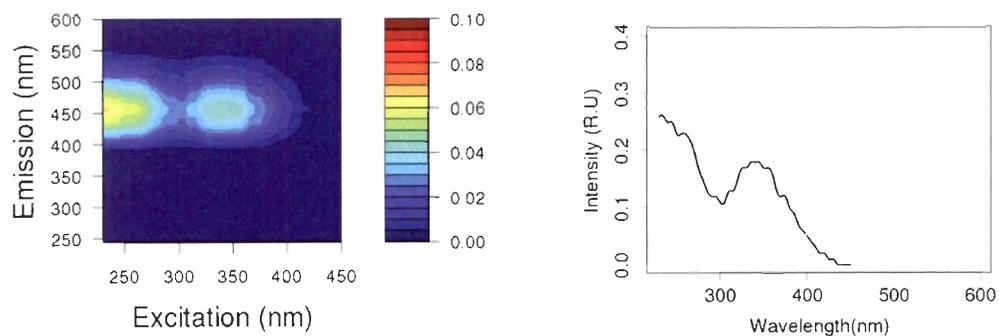
L'analyse PARAFAC a permis de distinguer cinq groupes de fluorophores (composantes) qui permettent d'expliquer la majorité de la variabilité de la fluorescence des échantillons des rivières de la Côte-Nord (Figure 3.21). Les composantes sont représentées par ordre décroissant de leur contribution à la variation de la fluorescence.



Composante 1



Composante 2



Composante 3

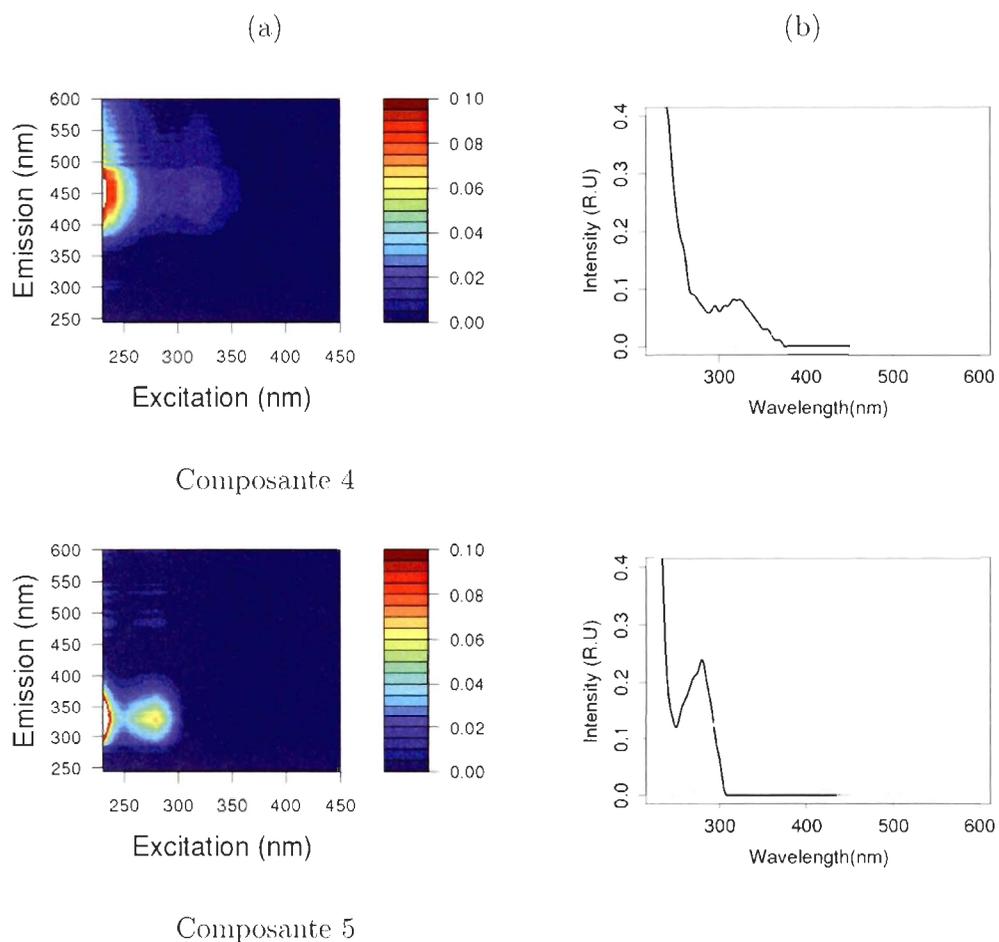


Figure 3.21: Propriétés spectrales de cinq fluorophores identifiés par l'analyse factorielle parallèle (PARAFAC). En (a) les matrices d'excitation et d'émission. En (b) les lignes présentent les émissions (lignes grises) et les excitations (lignes noires) de chacun des composés fluorescents isolés. L'échelle de couleur des graphiques des matrices d'excitation et d'émission varie de faible (bleu) à fort (rouge) en unité de Raman (UR).

Les composantes ont été identifiées précédemment et représentent la matière organique classique des rivières du globe (Tableau 3.17). Les composantes 1 et 2 possèdent un signal de fluorescence qui a été associé aux acides fulviques et humiques d'origine terrestre et sont associées à la matière organique dite "semi-labile" ou allochtone (Kieber *et al.*,

1990). La composante 3 présente une forte absorption (excitation) dans l'UVB (340-280 nm) et UVC (280-153nm) et un signal de fluorescence similaire à un produit de la photodégradation de la matière organique terrigène par les UV. Le signal de la composante 4 présente les caractéristiques d'un second produit de la photodégradation de la MODC (Stedmon et Markager, 2005). Finalement, la composante 5 présente la fluorescence caractéristique de la matière organique de type protéique comme la tyrosine, souvent considérée comme étant relativement labile ou autochtone dans la littérature (Stedmon et Markager, 2005).

Tableau 3.17: Comparaison des fluorophores identifiés par le modèle PARAFAC et la littérature.

Composantes	Excitation max	Emission max	Type	Références								
				I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	240 (280)	508	Humique	C3	C2	C1	C3	P3	C6†	C1†	C3	C3
2	230 (305)	410	Fulvique	C4	C5	C5	C2	P1	C2†	C2	C1	C2
3	230 (340)	456	Humique dégradée	C1	C1	...	C9	...	C1	C2	C6	C1†
4	230 (320)	450	Humique dégradée	C1	C1	...	C9	...	C1	C2	C6	C1
5	230 (280)	326	Protéinique	C5†	C8	C4	C1	P2/P5C3	C5	C5	C6	

Notes : Adapté de Massicotte et Frenette 2011. Les types d'écosystèmes où les composantes ont été trouvés dans la littérature citée sont : a. fjord, b. estuaires, c. lacs, d. océan, e. milieux humides, f. rivières. Les seconds maximums en excitation sont donnés entre parenthèses. Références : I (Stedmon *et al.*, 2003), II (Stedmon et Markager, 2005), III (Stedmon et Markager, 2005), IV (Murphy *et al.*, 2006), V (Murphy *et al.*, 2008), VI (Lapierre et Frenette, 2009), VII (Ohno et Bro, 2006), VIII (Stedmon *et al.*, 2007), IX (Massicotte et Frenette, 2011). La dague (†) représente les composantes identifiées partiellement. Les points (...) indiquent qu'aucune composante similaire n'a été identifiée.

Les Figures 3.22 à 3.24 représentent les variations des valeurs des Fmax des composantes. Rappelons que le Fmax est obtenu lors de l'analyse PARAFAC et il correspond à la contribution de chaque composante à la fluorescence totale de la MODC. La contribution de la première composante diminue de l'été vers l'hiver. Les valeurs de Fmax sont plus fortes au printemps dans les rivières naturelles par rapport aux rivières harnachées. La

composante 2 est la composante qui domine la fluorescence de la MODC des rivières naturelles, alors que la composante 3 domine la fluorescence dans les rivières harnachées. Les F_{max} des composantes C4 et C5 ont tendance à diminuer du printemps à l'hiver.

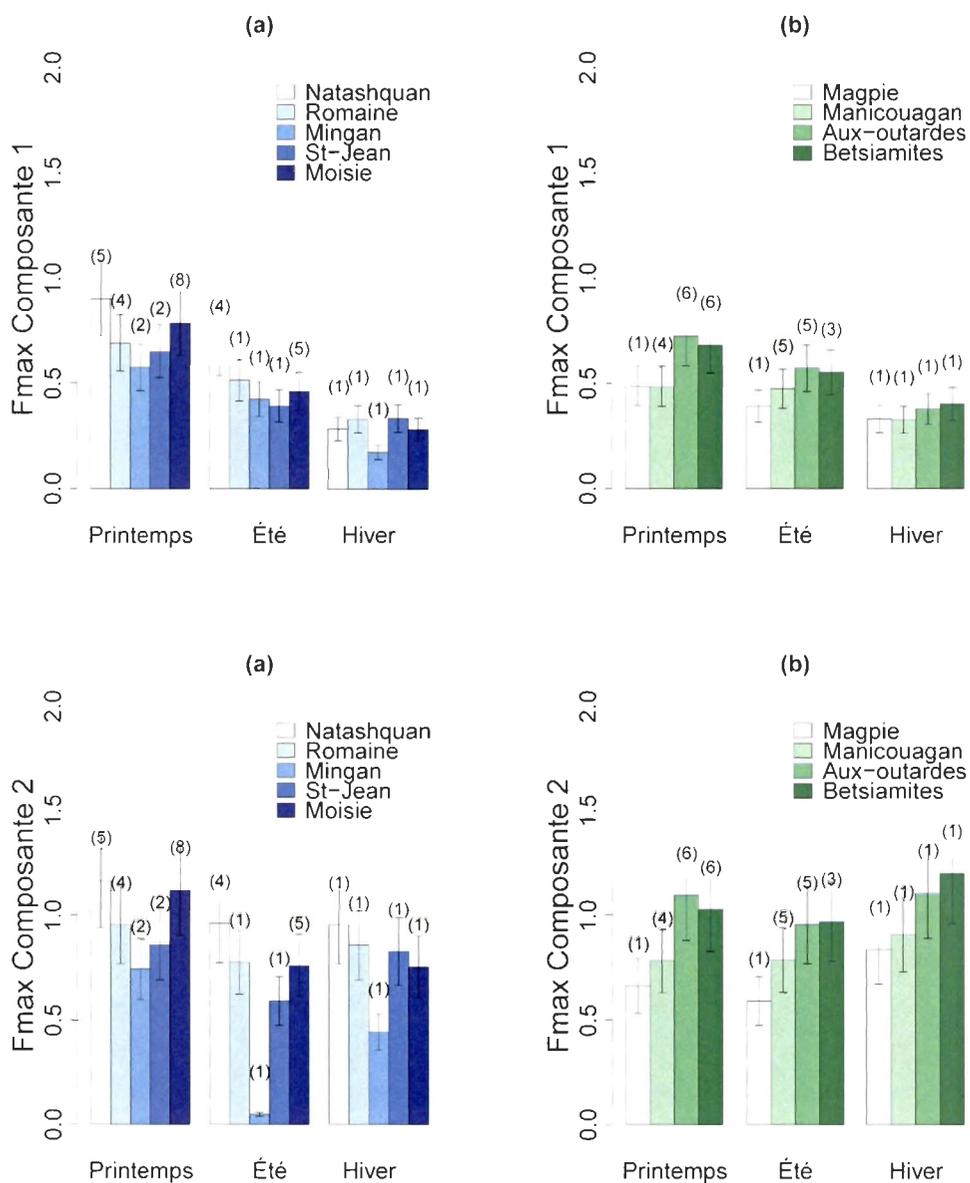


Figure 3.22: Comparaison des variations saisonnières des composantes C1 et C2 de la fluorescence de la MODC pour les rivières naturelles (a) et les rivières harnachées (b).

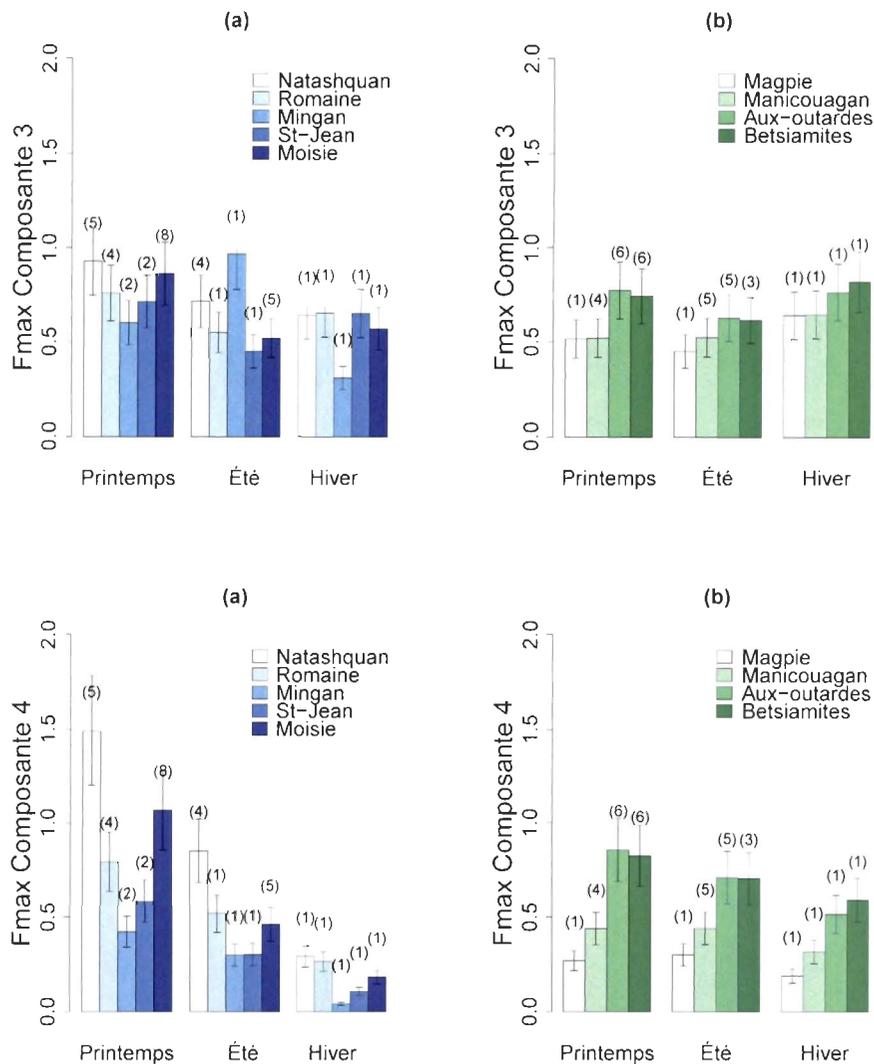


Figure 3.23: Comparaison des variations saisonnières des composantes C3 et C4 de la fluorescence de la MODC pour les rivières naturelles (a) et les rivières harnachées (b).

Les composantes C1 et C5 sont dépendantes des sources (terrestres vs aquatique) de la MODC (Figure 3.25). Les rivières naturelles possèdent des ratios plus faibles. En hiver, les Fmax de C5 sont plus forts pour les rivières Natashquan, Romaine et St-Jean. Dans les rivières avec barrages, la composante C5 reste systématiquement plus faible que C1.

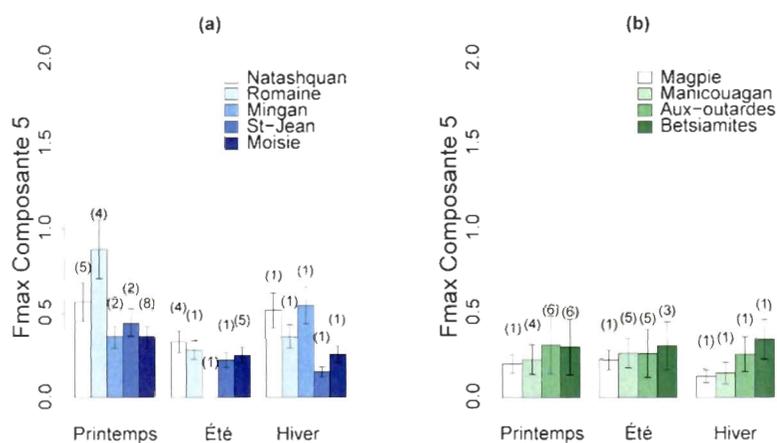


Figure 3.24: Comparaison des variations saisonnières des composantes C5 de la fluorescence de la MODC pour les rivières naturelles (a) et les rivières harnachées (b).

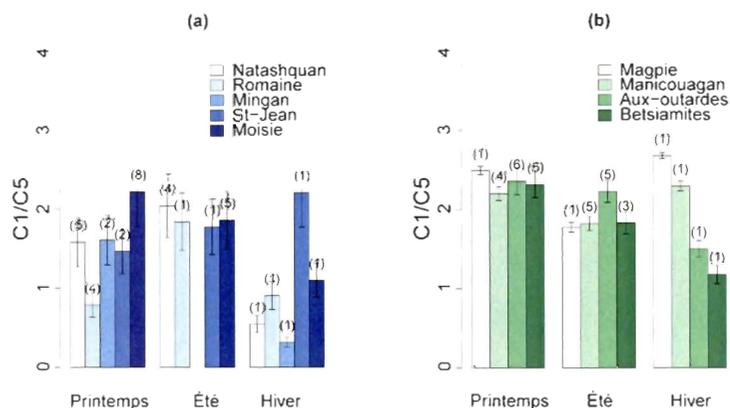


Figure 3.25: Ratio des valeurs de la fluorescence de la composante C1 et C5 dans les rivières naturelles (a) et harnachées (b).

Nous avons ensuite calculé le poids de chaque composante fournie par PARAFAC. Pour cela, l'intensité de la fluorescence des composantes a été intégrée sur l'ensemble du spectre. Nous avons multiplié ce coefficient à la contribution individuelle des composantes pour chaque échantillon. Finalement les composantes 1, 2, 3 et 4 ont été associées pour

connaître la contribution de la MODC terrigène et la composante 5 représente la contribution de la MODC protéique. À cause d'un problème de manipulation, nous n'avons pu corriger la fluorescence des échantillons d'automne. Par souci d'homogénéité, nous n'avons pas représenté les données de fluorescence en automne. La figure 3.26 montre la différence dans la proportion de matière organique dissoute labile entre les rivières harnachées avec des barrages et les rivières naturelles. Dans les rivières naturelles, la MODC protéique dite labile est présente en faible quantité, alors qu'en hiver, la proportion de MODC protéique augmente. Au contraire, la MODC dans les rivières avec barrages est très largement constituée de matière terrigène.

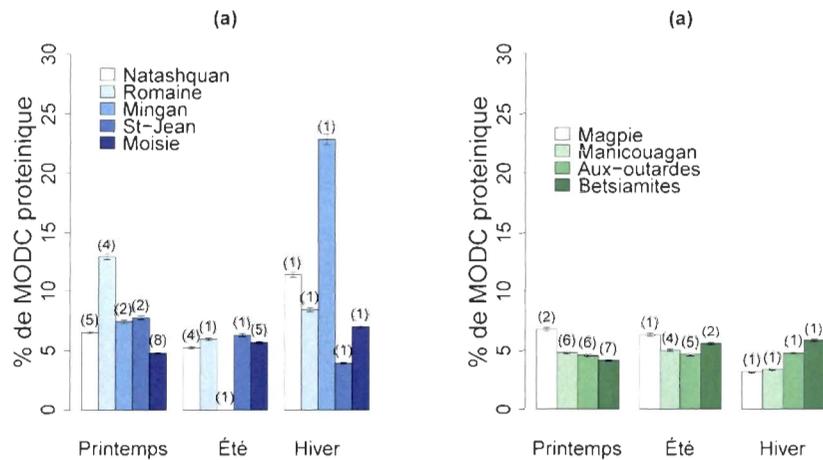


Figure 3.26: Pourcentages de la MODC protéique (labile) par rapport à la MODC terrestre (semi-labile) exportée par les rivières naturelles (a) et harnachées (b).

3.3.3 Variabilité du rendement quantique de fluorescence de la MODC des rivières de la Côte-Nord

Les données de rendement quantique de fluorescence (ϕ_{FCDOM}), présentées dans la Figure 3.27, sont maximales au mois de mai avec $0,0077 \pm 0,0002$ dans les rivières naturelles et $0,00813 \pm 0,0001$ dans les rivières avec barrages. Elles trouvent leurs minimums en hiver avec $0,0067 \pm 0,0009$ dans les rivières naturelles et $0,0069 \pm 0,0003$ dans les rivières avec barrages. Dans les rivières harnachées, il apparaît une tendance décroissante des valeurs de ϕ_{FCDOM} du printemps vers l'hiver. Dans ces rivières, les différences entre les saisons sont significatives ($p \leq 0,05$).

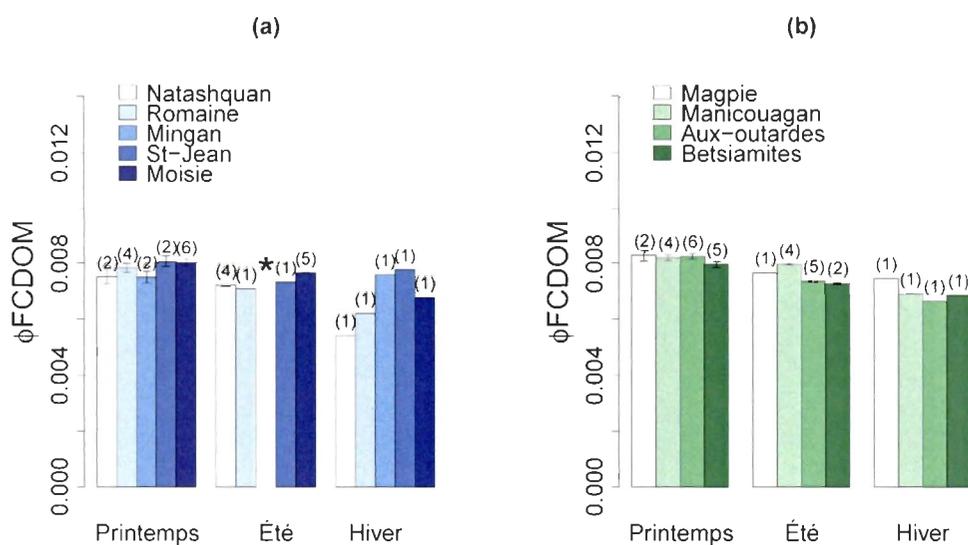


Figure 3.27: Comparaison du rendement quantique de fluorescence calculé pour la longueur d'onde 370 nm entre les rivières. (*) Valeur de la rivière Mingan = 0.067.

3.4 Relations entre les propriétés optiques et chimiques de la MOD

Cette section présente les relations entre les propriétés optiques et les propriétés chimiques de la MODC. Dans un premier temps, nous examinerons les relations entre le coefficient d'absorption et les concentrations de COD. Dans un deuxième temps, on examinera la possibilité d'estimer le COD avec la fluorescence de la MOD. Enfin, on examinera le potentiel des mesures optiques *in situ* pour estimer les propriétés chimiques des rivières étudiées.

3.4.1 Relations entre le COD et le coefficient d'absorption

La relation entre le coefficient d'absorption à 355 nm (A_{g355nm}) et les concentrations de COD (Figure 3.28) présente un coefficient de détermination R^2 de 0,45 significatif ($p \leq 0,05$). Le Tableau 3.18 présente les paramètres des relations entre les coefficients d'absorption et le COD. La relation entre le coefficient d'absorption à 440 nm et les concentrations de COD présente une bonne relation avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,51$.

Les mesures faites *in situ* de l'absorption totale à 355 nm sont corrélées très fortement $R^2 = 0,98$ aux mesures d' A_{g355nm} effectuées en laboratoire ($p \leq 0,005$) (Figure 3.29). Les mesures avec le a-Sphere comprennent l'absorption de la MODC ainsi que des particules en suspensions. En rouge sur la Figure 3.29, sont représentées les valeurs de l'absorption totale mesurée en laboratoire. La relation entre l'absorption totale mesurée en laboratoire par rapport aux mesures *in situ* présent un $R^2 = 0,99$.

La relation entre les mesures *in situ* de l'absorption totale par le a-Sphere (Hobilabs) et le COD (Figure 3.30) a été examiné. Nous n'avons pas déployé le a-Sphere dans les rivières lorsqu'il y avait de la glace, nous n'avons donc aucune valeur de l'absorption *in situ* pour la saison hivernale. La relation obtenue entre le COD et les valeurs d'absorption *in situ* est très significative avec un $R^2 = 0,49$.

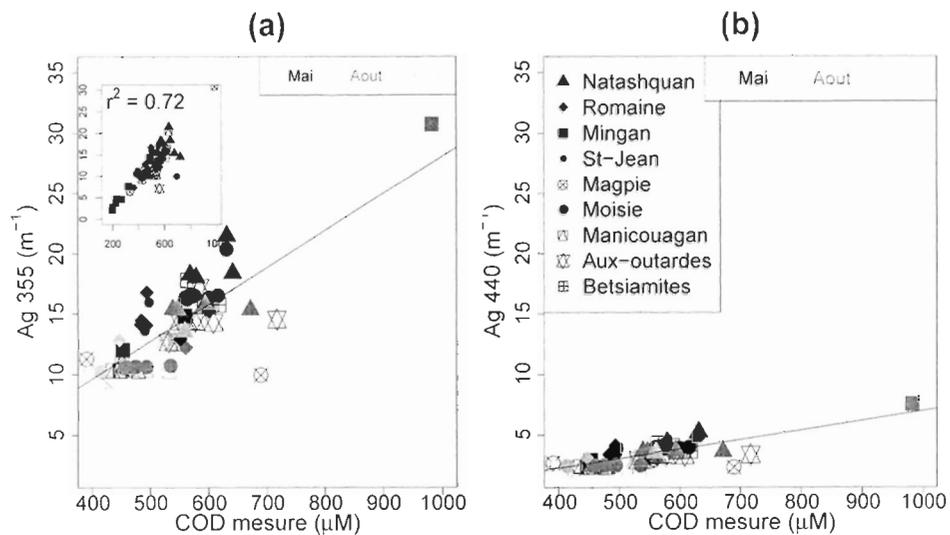


Figure 3.28: Relations entre les coefficients d'absorption à 355 nm (a) et 440 nm (b) mesurées en laboratoire et la concentration de carbone organique dissous, pour les eaux douces des rivières de la Côte-Nord. L'encart représente toutes les données (toutes salinités confondues) des coefficients d'absorption par rapport au COD pour les échantillons des rivières de la Côte-Nord.

Tableau 3.18: Relations entre le COD et l'absorption à 355 nm.

<i>Variables</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	Signif.
Ag_{355}	17,2	294	0,44	$p \leq 0,005$
Ag_{440}	69,5	303	0,51	$p \leq 0,005$
A_T 355 nm in situ	13,8	321	0,49	$p \leq 0,005$

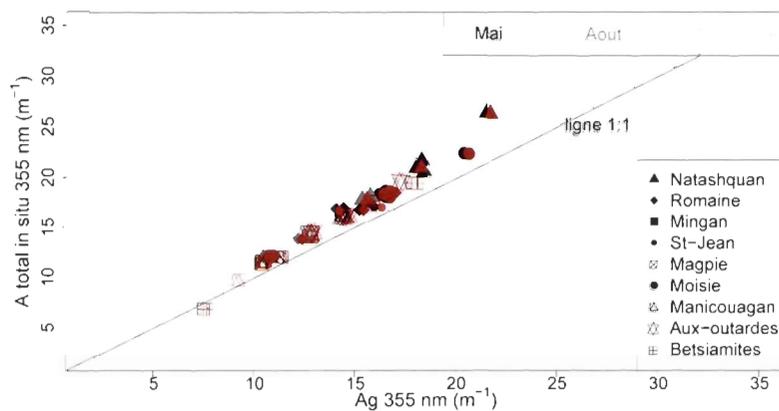


Figure 3.29: Relations entre les coefficients d'absorption mesurés en laboratoire et l'absorption totale (A_T) *in situ* à 355 nm, pour les eaux douces des rivières de la Côte-Nord. Relation : $y = 0,82 * x + 0,91$; $R^2 = 0,98$. En rouge est représentée la somme de l'absorption dissous et particulaire mesurée en laboratoire.

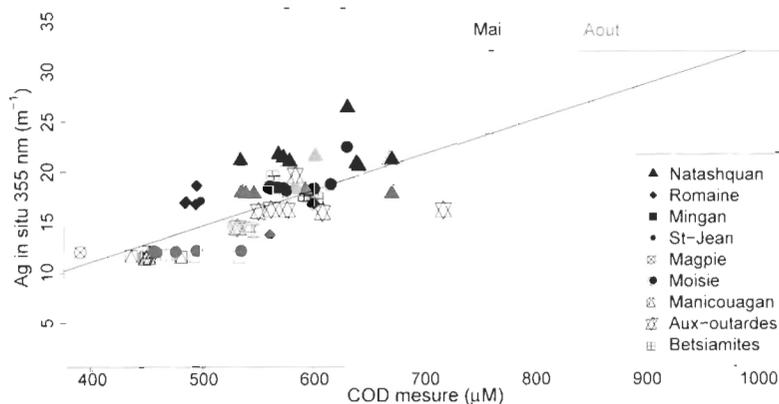


Figure 3.30: Relations entre A_T *in situ* à 355 nm et la concentration de carbone organique dissous, pour les eaux douces des rivières de la Côte-Nord.

Le modèle de Fichot et Benner (2011), qui emploie le coefficient d'absorption mesuré à deux longueurs d'onde de l'UVB, a été testé avec leurs paramétrisations (Tableau 3.19). Nous avons également déterminé les coefficients de la régression multiple à partir de nos observations ($n=148$). Le modèle utilise les longueurs d'onde 275 et 295 nm situées à la limite de l'éclairement naturel solaire :

$$\ln(\text{COD}) = \alpha + \beta * \ln(\text{Ag}275) + \gamma * \ln(\text{Ag}295) \quad (3.1)$$

Où COD représente les concentrations du COD. Ag est le coefficient d'absorption de la MODC aux longueurs d'onde et α , β , γ les coefficients de la régression multiple. Les coefficients obtenus et testés sont présentés dans le Tableau 3.19 et la performance du modèle à la figure 3.27.

Tableau 3.19: Coefficients de l'équation 3.1 déterminés dans cette étude et ceux de Fichot et Benner (2011) pour les eaux côtières du Golfe du Mexique et de la Mer de Beaufort.

	α	β	γ	R^2
Cette étude	3.010845	2.998	-2.320	0.68
(Fichot et Benner, 2011) Mer de Beaufort (FMB)	2.3603	3.0395	-2.1298	
(Fichot et Benner, 2011) Golfe du Mexique (FNGM)	2.9031	2.7703	-2.0.400	

Pour chacune des méthodes d'estimation, nous avons évalué les performances des modèles. Pour cela, nous calculons le critère AIC, le Δ_i des AIC, le biais moyen normalisé et le pourcentage de différence absolue (PDA) (voir section 2.6.2), présenté dans le Tableau 3.20. Le critère AIC est minimum pour la régression linéaire multiple de la méthode de Fichot et Benner (2011) avec nos paramètres calculés. Elle présente un faible biais avec 0.92 %. La RMS (erreur relative) est parmi les plus faibles avec 50,68 (μmol) et la précision est de 5,88 % et un biais de près de 0,35 %. Notons que nos paramètres permettent d'estimer le COD avec une précision pratiquement similaire qu'avec la relation dérivée par Fichot et Benner (2011) pour les eaux côtières du Golfe du Mexique (≤ 6 % de précision).

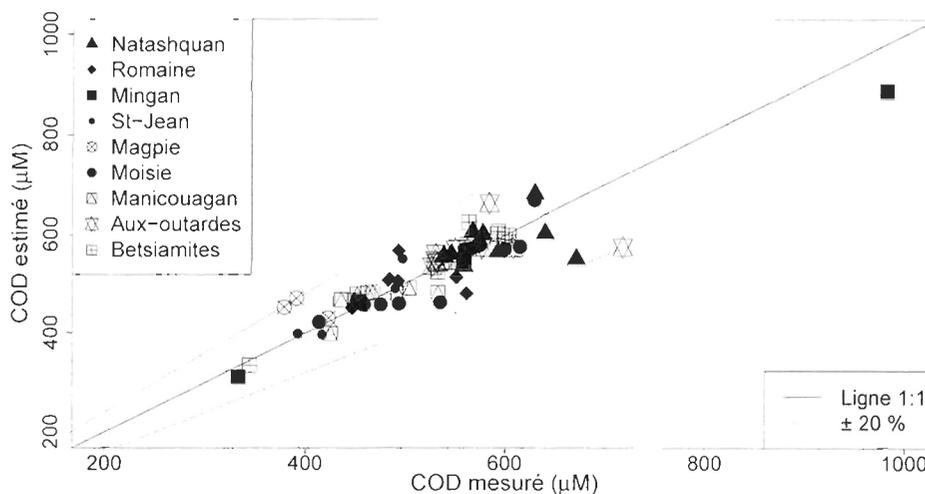


Figure 3.31: Estimation de la concentration de COD à l'aide des coefficients d'absorption selon la méthode de Fichot et Benner (2011). $R^2 = 0,65$.

Tableau 3.20: Performance des modèles de prédiction du COD en fonction des paramètres de l'absorption.

Modèle	Variables	AIC	Δ_i	R^2	RMS (μmol)	biais(%)	PDA (%)
1	Ag 355 nm	819,53	903,1	0,44	54,85	1,13	7,75
2	Ag 440 nm	913,87	1036,6	0,51	57,41	1,22	8,25
3	a-Sphere A_T 355 nm	746,73	878,27	0,49	48,04	0,74	6,68
4	Fichot paramètres calculés	-132,95	0,00	0,65	50,68	0,92	5,88
5	Fichot Golfe du Mexique			0,64	51,60	0,35	5,89
6	Fichot Mer de Beaufort			0,63	114,90	18,2	19,31

Il est intéressant de voir que l'estimation du COD à partir des coefficients d'absorption présentent des biais très faibles ($\leq 1.2\%$) et que l'erreur relative absolue la plus faible (6,68 %) a été obtenue avec les mesures d'absorption *in situ*. Rappelons que le spectromètre *in situ* a-Sphere mesure l'absorption totale (dissous et particulaire) et serait donc un aussi bon prédicteur des variations du COD que les coefficients d'absorption

mesurés en laboratoire. Pour toutes les rivières, la part de A_{g355} mesurée en laboratoire par rapport à A_T (355nm) *in situ* est ≥ 85 %.

3.4.2 Relations entre le COD et la fluorescence

La relation entre la fluorescence et le COD est très peu documentée dans la littérature. En effet, la fraction fluorescente de la MODC est plus faible que celle qui absorbe. Cependant, dans les environnements dominés par des apports où la matière est fortement colorée, on s'attend à ce que la fluorescence soit un bon indicateur de la composition élémentaire de la MOD. Dans le Tableau 3.21, les paramètres des relations entre la fluorescence $F_{(\lambda)}$ et le carbone organique dissous sont présentés, suivis dans le Tableau 3.22 des paramètres des régressions multiples.

Tableau 3.21: Relations entre la fluorescence $F_{(\lambda)}$ et le COD

<i>Variables</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	R^2	Signif.
Triplet $F_{(465)}$	0,181	23,58	0,23	$p \leq 0,005$
Triplet $F_{(500)}$	0,24	4,84	0,25	$p \leq 0,005$
Cary $F_{(465)}$	0,00073	-0,013	0,71	$p \leq 0,005$
Cary $F_{(500)}$	0,0007	-0,028	0,73	$p \leq 0,005$

Notes : Équations de la forme : $COD = a * Variables + b$

Tableau 3.22: Relations entre la fluorescence $F_{(\lambda)}$ et le COD (régressions multiples).

<i>Variables</i>	α	β	γ	R^2	Signif.
Triplet ($F_{(465)} + F_{(500)}$)	0,017	1,18	377,10	0,28	$p \leq 0,005$
Cary ($F_{(465)} + F_{(500)}$)	135,18	870,25	186,94	0,68	$p \leq 0,005$

Notes : Équations de la forme : $COD = \alpha * Variables1 + \beta * Variables2 + \gamma$

La fluorescence *in situ* présente une relation significative avec la fluorescence mesurée en laboratoire ($p \leq 0,005$). Seulement, comme la fluorescence *in situ* est fortement influencée par la présence de particules et la température de l'eau, le R^2 des relations à 465 et 500 nm sont $\geq 40\%$ (Figure 3.29).

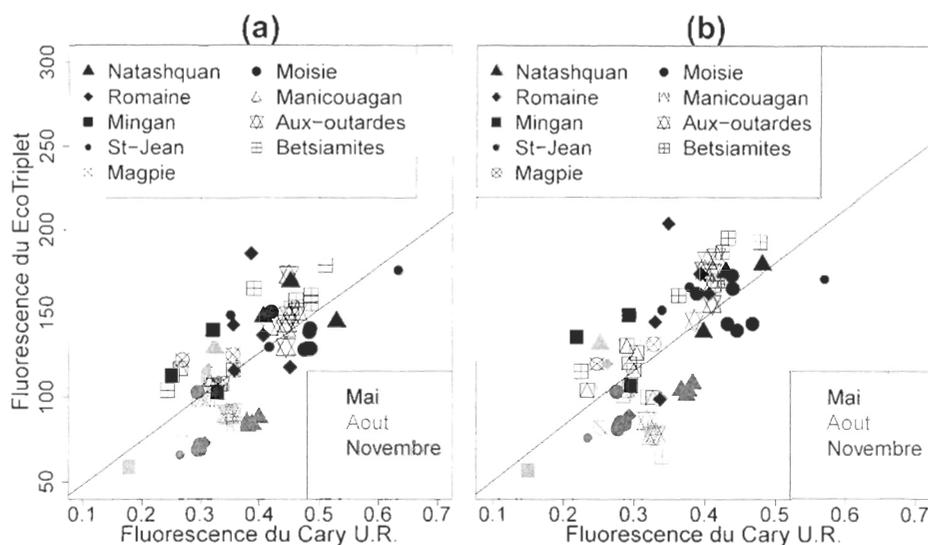


Figure 3.32: Relations entre la fluorescence mesurée en laboratoire et la fluorescence corrigée mesurée *in situ* à 465 nm (a) et 500 nm (b).

La Figure 3.30 représente la relation entre le COD et la fluorescence *in situ* de la MODC mesurée par l'ECOtriplet. Ces relations possèdent un faible coefficient de détermination avec 0,22 (Figure 3.30 (a)) et 0,26 (Figure 3.30 (b)) respectivement. Dans la Figure 3.29, on peut observer que la dispersion des valeurs mesurées à une émission de 500 nm est plus importante autour de la droite de régression. Il apparaît aussi y avoir une différence plus marquée entre le printemps et l'été au-dessus de la droite de régression puis l'automne et l'hiver en dessous. Ces différences sont probablement influencées par le changement de température de l'eau. Les résidus des régressions linéaires sont corrélés avec la température de l'eau ($370/465 R^2 = 0,50$ et $370/500 R^2 = 0,36$). Contrairement aux mesures d'absorption *in situ*, la température de l'eau est un paramètre important à prendre en compte lors des mesures de la fluorescence *in situ*.

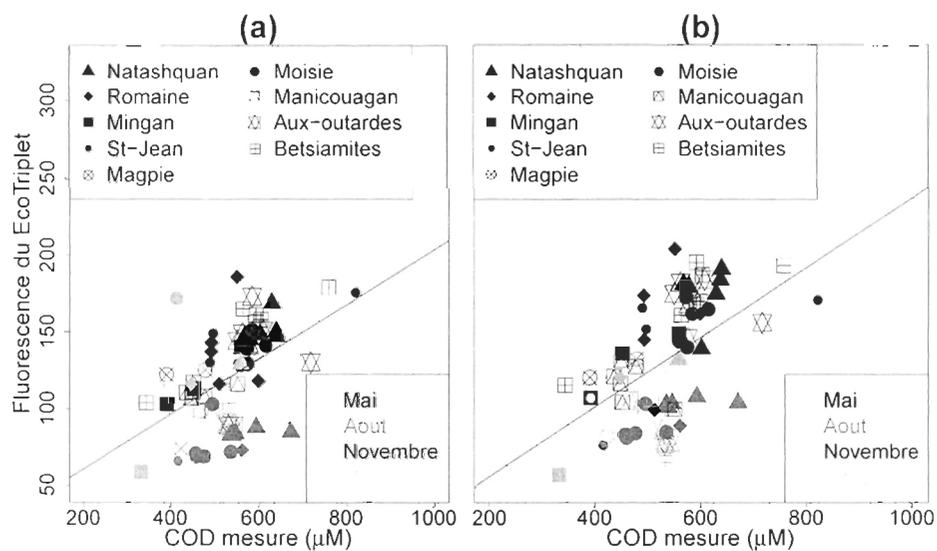


Figure 3.33: Relations entre le COD et la fluorescence corrigée de la fluorescence de l'eau pure mesurée *in situ* à 465 nm (a) et 500 nm (b).

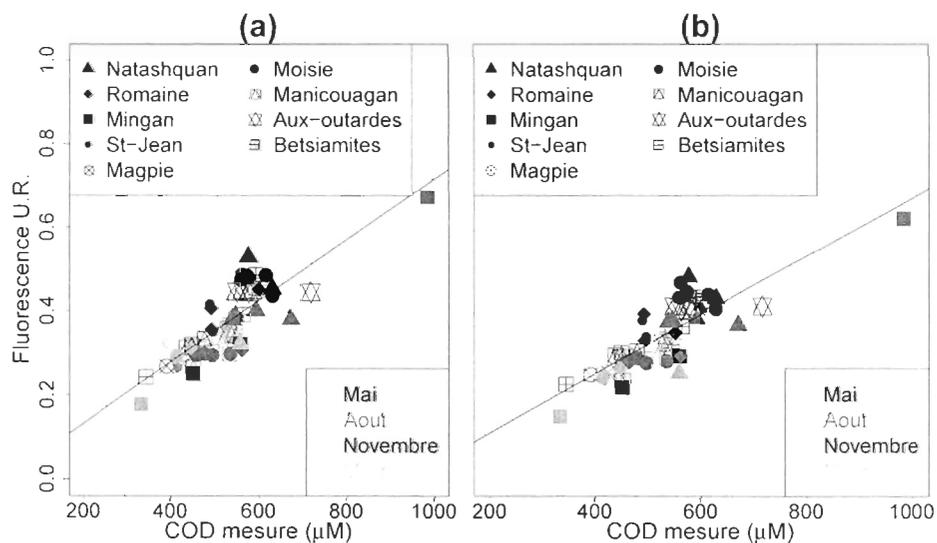


Figure 3.34: Relation entre le COD et la fluorescence corrigée mesurée en laboratoire à 465 nm (a) et 500 nm (b).

Nous avons extrait des matrices de fluorescence mesurées en laboratoire par le spectrofluorimètre Cary Eclipse, la valeur du couple d'excitation 370 nm et d'émission 465

nm et 500 nm en respectant les configurations spectrales du fluorimètre *in situ* (Figure 3.30). La relation entre la fluorescence et le COD est forte et les points sont moins dispersés autour de la droite ($R^2 > 0,64$ pour les deux couples Ex/Em).

Cette étude a permis d'explorer d'autres pistes pour mettre en relation les propriétés optiques et les concentrations en éléments chimiques. Ainsi, les résultats du modèle PARAFAC, et plus particulièrement les valeurs pondérées des composantes terrigènes et photo-dégradées, peuvent être associées aux concentrations de COD. Les résultats de la fonction *leaps* nous ont permis de sélectionner les composantes de l'analyse PARAFAC ayant le meilleur pouvoir prédictif de la concentration de COD.

Une régression linéaire multiple a été réalisée pour estimer les concentrations de COD :

$$\text{COD} = \alpha + \beta * C1 + \gamma * C2 + \epsilon * C3 \quad (3.2)$$

Où *COD* est la concentration de carbone organique dissous, *Composante 1*, *Composante 2*, *Composante 3* sont les composantes issues de PARAFAC et α , β , γ , ϵ les coefficients de la régression. La relation entre C1, C2, C3 et le COD présente une corrélation significative avec un R^2 de 0,52. Les coefficients obtenus à la suite de la régression, sont $\alpha = 323,9$, $\beta = 296,3$, $\gamma = -1054,8$ et $\epsilon = 2305,4$. Seulement deux observations, soit la rivière Moise au printemps ainsi que la rivière Aux-Outardes en mars, montrent une erreur ≥ 20 % (Figure 3.26).

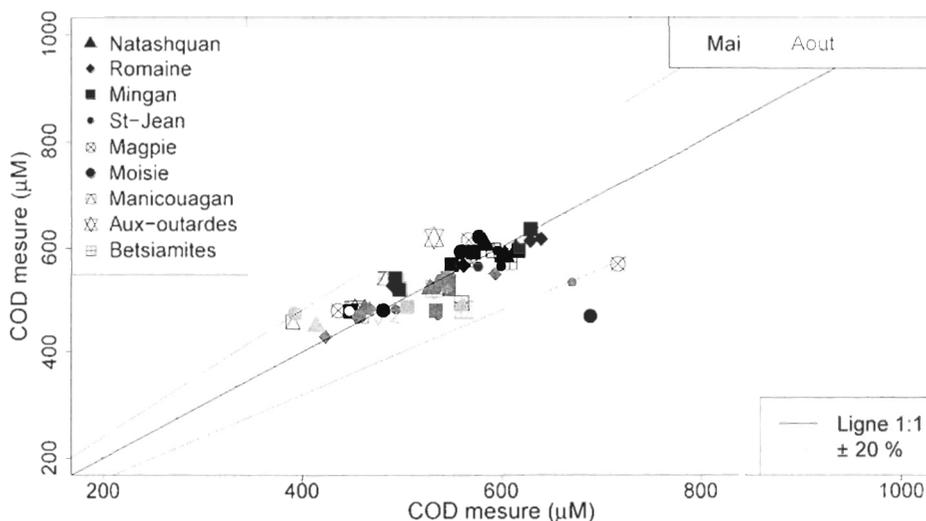


Figure 3.35: Estimation de la concentration de carbone (équation 3.2) à partir des composés de fluorescence issus de l'analyse PARAFAC.

La performance de chacune des relations entre la fluorescence et le COD est présentée dans le Tableau 3.29. Le critère AIC le plus faible a été obtenu pour la régression entre la fluorescence 370/500 nm mesurée en laboratoire. Ce modèle est assez performant pour estimer le COD ($R^2 = 0,67$; $RMS = 52\mu M$; $PDA = 7,5\%$). Le second modèle le plus performant est celui avec les deux longueurs d'onde (465 nm et 500 nm) de fluorescence associées dans une régression linéaire multiple. Mais l'ajout de la variable de fluorescence à 465 nm, n'apporte qu'une information limitée. Les erreurs et le biais de la méthode ne diminuent que très peu et le coefficient de détermination est de 0,66. Nous favoriserons donc l'utilisation de la fluorescence entre 370 nm d'excitation et 500 nm d'émission pour la modélisation du COD dans les rivières de la Côte-Nord. Contrairement aux attentes, les mesures de fluorescence *in situ* s'avèrent de piètres indicateurs du COD ($PDA \geq 10\%$ et $R^2 \leq 0,3$). Enfin l'usage des trois premières composantes de l'analyse PARAFAC a permis d'améliorer l'estimation du COD en terme d'erreur relative absolue ($PDA = 5,9\%$) et de RMS ($46\mu M$), mais ne permet pas de dépasser significativement les performances du modèle de Fichot et Benner (2011) présentées ci-haut.

Tableau 3.23: Performance des modèles prédictifs du COD en fonction de différents paramètres de la fluorescence.

Modèle	Variables	AIC	Δ_i	R^2	RMS (μmol)	biais (%)	PDA (%)
1	Triplet $F_{(465)}$	832,52	60,25	0,23	73,50	1,95	10,79
2	Triplet $F_{(500)}$	828,80	56,52	0,25	71,47	1,83	10,55
3	Triplet ($F_{(465)} + F_{(500)}$)	830,79	58,52	0,28	71,47	1,83	10,55
4	Cary $F_{(465)}$	777,73	5,46	0,71	54,09	1,02	7,86
5	Cary $F_{(500)}$	772,27	0,00	0,73	51,93	0,91	7,49
5	Cary ($F_{(465)} + F_{(500)}$)	774,27	2,00	0,68	51,92	0,91	7,50
6	Composantes terrigènes (C1; C2; C3)	796,71	24,44	0,52	46,54	0,76	5,86

En conclusion de cette section, il existe une bonne relation avec les coefficients d'absorption, la fluorescence et les concentrations de COD. Nous avons pu mettre en évidence une relation entre les données de fluorescence obtenues avec PARAFAC pour les composantes terrigènes de la matière organique et les concentrations de COD. Mais l'application de l'analyse PARAFAC est complexe et demande de multiples traitements, contrairement aux mesures directes ou en laboratoire.

Nous avons réalisé des régressions linéaires à l'aide des mêmes paramètres présentés précédemment et du NOD. Nous n'avons pas pu déterminer de relations significatives.

CHAPITRE IV

DISCUSSION

Ce chapitre discute les résultats présentés dans le chapitre précédent. Premièrement, les résultats de cette étude permettent de percevoir les différences entre les rivières naturelles et les rivières harnachées. De même, les exports et les flux spécifiques ont été documentés et seront mis en contexte avec la littérature. Par la suite, les relations entre les propriétés optiques et la composition chimique de la MODC seront discutées. Dans cette dernière section, nous présenterons l'importance de telles relations pour les suivis des exports des rivières.

4.1 Comparaison entre les rivières naturelles et harnachées

Les résultats de cette étude ont mis en évidence une différence importante de la variation des débits entre les rivières naturelles et les rivières harnachées. En effet, le régime d'écoulement des rivières naturelles de la Côte-Nord est caractérisé par d'importantes crues printanières et automnales. Au contraire, les rivières harnachées sont caractérisées par un régime hydrique inversé (Figure 3.4), c'est-à-dire que la période où les débits sont les plus importants est l'hiver quand la demande en énergie est maximale. Ce phénomène est connu depuis longtemps et nos observations sont cohérentes avec d'autres études dans la même région (Assani et Tardif, 2005; Assani, Lajoie et Laliberté, 2007; Matteau, Assani et Mesfioui, 2009).

Ainsi notre hypothèse était que les concentrations des éléments dissous seraient maximales durant les périodes de forts débits comme observé précédemment par Finlay *et al.*

(2006). En effet, la période de fonte dans les bassins versants de l'arctique exporte entre 39 et 55 % du total annuel de carbone organique dissous exporté annuellement par les rivières (Eimers, Buttle et Watmough, 2008; Finlay *et al.*, 2006a; Holmes *et al.*, 2011). Ces études ont montré qu'un lessivage des premiers horizons du sol était important à la fonte des neiges, ce qui avait pour effet d'augmenter significativement la concentration de COD. L'effet combiné de l'augmentation du COD et d'une saisonnalité extrême dans le débit des rivières arctiques résulte en un export printanier de COD vraiment important.

Notre hypothèse se confirme dans le cas des rivières naturelles : les résultats de ce mémoire montrent une tendance similaire à ce qui est présenté dans la littérature, soit 40 % du carbone organique annuel exporté au printemps (Tableau 3.16) (Laudon, Koehler et Buffam, 2004). Mais les concentrations de COD ne présentent pas une augmentation aussi marquée au printemps par rapport à l'Arctique. Dans ce milieu, les concentrations sont corrélées avec le débit, ce que notre suivi saisonnier n'a pas permis d'observer. Lors d'un suivi bimensuel de la rivière Moisie (données de 2013 non publiées), il apparaît cependant que les concentrations de COD sont significativement corrélées avec le débit.

Comme le COD, une part importante de l'azote est exportée au printemps (Tableaux 3.11 et 3.17). Le ratio d'azote inorganique (NID) versus organique (NOD) est de 25 %. Holmes *et al.* (2011), dans les rivières de l'arctique, ont relevé la même proportion au printemps.

Dans les rivières harnachées, au contraire, les concentrations printanières des éléments dissous organiques sont proches de la moyenne annuelle. En effet, le printemps est une période où les barrages relarguent un minimum d'eau pour permettre le remplissage des réservoirs. Le lessivage des horizons organiques a bien lieu lors de la fonte mais la MOD dans l'eau est retenue par les barrages.

Une particularité des rivières harnachées est que la proportion de NID par rapport à

l'azote total dissous (NTD) est $> 30 \%$ au printemps et en hiver. Notre hypothèse est que la matière organique présente dans ces rivières a subi une minéralisation dans les réservoirs (Humborg *et al.*, 1997). Ainsi, lors des exports d'eau par les barrages, une plus grande quantité de NID est emportée vers l'estuaire.

Dans les rivières harnachées, les concentrations de silicates sont plus fortes au printemps et en été, mais plus faibles en automne et en hiver que dans les rivières naturelles. Humborg *et al.* (2004) faisaient état de la diminution drastique de la concentration de SiO_4^{4-} suite à la construction d'un barrage sur le Danube (Europe). Contrairement aux résultats de Humborg *en al.* (1997), les rivières harnachées étudiées dans ce mémoire ne présentent pas cette diminution. La géologie de la Côte-Nord étant fortement constituée de silice, l'érosion de la roche mère entraîne la dissolution de cet élément dans les rivières.

C'est en hiver que les différences entre les rivières avec barrages et les rivières naturelles sont les plus importantes. Le débit des rivières harnachées est très important (Figure 3.5) (Matteau, Assani et Mesfioui, 2009); de ce fait, le couvert de glace sur ces rivières est inexistant et la température de l'eau est souvent supérieure à $0^{\circ}C$. À l'inverse, les écoulements dans les bassins versants sont très faibles. Il y a peu d'apports de nutriments dans les retenues d'eau et par conséquent, pas de renouvellement du réservoir de MO. Une partie des éléments inorganiques sont retenus et sont dégradés avant l'hiver dans les réservoirs. Ainsi, les concentrations des éléments sont plus faibles malgré le pic de crue en hiver dans les rivières harnachées.

4.1.1 Export à l'estuaire maritime et à la partie Nord du golfe du Saint-Laurent

Les calculs des flux ont mis en évidence qu'une grande quantité de matières est exportée par les rivières vers le fleuve pour l'année 2010-2011. Les études réalisées en 1982 (Walsh et Vigneault, 1986), en 1985 (Pocklington, 1987) et en 1992 par le ministère de l'Environnement du Québec (Ministère des ressources naturelles et de l'environnement, 1993) pour les rivières de la Côte-Nord, donnent des concentrations en carbone organique

significativement plus faibles que l'étude actuelle. Les biais observés peuvent être d'origine environnementale ou issus des manipulations, les techniques utilisées à l'époque n'étant pas les mêmes que pour la présente étude. Seulement, lors du suivi bimensuel de la rivière Moisie, il apparaît clairement que les coefficients d'absorption sont significativement corrélés avec les débits (données de 2013 non publiées). Dans l'environnement immédiat des rivières de la Côte-Nord, la rivière Saguenay est une très grande source de matière organique. Les exports de carbone organique de cette rivière présentés dans le Tableau 4.1 sont très similaires à ceux des rivières de la Côte-Nord. Pour avoir un bilan total des apports dans l'estuaire, il serait justifié d'inclure cette rivière dans les échantillonnages. Cette rivière ainsi que celles présentées dans ce mémoire sont assez grandes pour influencer les concentrations de nutriments et la pénétration de la lumière dans le fleuve.

Tableau 4.1: Données connues du COD dans les rivières de la Côte-Nord.

Rivières	Conc. (présente étude) (μmolL^{-1})	Flux spécifiques (présente étude) ($\text{tkm}^{-2}\text{an}^{-1}$)	Conc. (μmolL^{-1})	Flux spécifiques ($\text{tkm}^{-2}\text{an}^{-1}$)	Références
Natashquan	591,6	5,08	425	4,21	Walsh et Vignault 1986
Romaine	508,3	3,98	383,3	3,41	Walsh et Vignault 1986
Magpie	466,6	3,42	325	2,89	Walsh et Vignault 1986
Moisie	541,6	4,45	366,6	3,37	Walsh et Vignault 1986
Moisie	541,6	4,45	566,6	5,21	Naiman 1982
Manicouagan	475	3,40	375	3,11	Walsh et Vignault 1986
Manicouagan	475	4,40	333,3	2,77	MENVIQ 1993
Aux-Outardes	508,3	4,28	400	3,32	Walsh et Vignault 1986
Aux-Outardes	508,3	4,28	366,6	3,04	MENVIQ 1993
Betsiamites	591,6	4,23	433,3	2,92	Walsh et Vignault 1986
Saguenay			512,5	3,88	MENVIQ 1993
Saint-Laurent			400	1,37	Pocklington et Tan 1987

Finalement, les concentrations de COD mesurées dans le fleuve Saint-Laurent au sud de Québec présentent des valeurs plus faibles que les rivières de la Côte-Nord soit $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ en 1985 (Pocklington, 1987) et $291,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ pour l'année 2012 (résultats non publiés).

Les rivières de la Côte-Nord présentent des flux spécifiques de carbone de l'ordre de 3,28 à 6,53 ($tkm^{-2}an^{-1}$). Ces valeurs sont relativement hautes par rapport aux autres rivières du Canada. En effet, les résultats de Clair *et al.* (2013) montrent que seuls les flux spécifiques des rivières drainant la forêt humide tempérée de la Colombie-Britannique sont plus forts. Clair *et al.* mettent en avant l'influence de la pente sur les flux de COD. Nous n'avons pas déterminé de relation significative entre les pentes et les concentrations de COD pour les rivières de la Côte-Nord. Les flux spécifiques de COD des rivières de la Côte-Nord sont importants et relativement similaires aux flux spécifiques des rivières boréales d'Europe.

Tableau 4.2: Données de flux du COD dans les rivières boréales.

Biome	Flux spécifique COD ($tkm^{-2}an^{-1}$)	Références
Forêts boréales	3,3 à 6,5	présente étude
Forêts boréales	2,5 à 48	(Hope, Billett et Cresser, 1994)
Forêts boréales et Tundra	0,4 à 8,2	(Clair, Dennis et Bélanger, 2013)
Tundra	1,2 à 4,3	(Lobbes, Fitznar et Kattner, 2000)
Forêts boréales	3,6 à 7,6	(Laudon, Koehler et Buffam, 2004)

À travers le Canada, les résultats de Clair *et al.* (2013) montrent pour les flux d'azote total dissous, une forte influence de la position (latitude) des bassins versants, de la population, du pourcentage de surface agricole, du degré de la pente et des écoulements. Les concentrations diminuent en effet avec la latitude. Avec sa forte densité de population et des surfaces agricoles importantes, le sud du bassin versant du fleuve Saint-Laurent présente le plus fort flux spécifique d'azote au Canada (0,2 et 0,3 $tkm^{-2}an^{-1}$) (Clair, Dennis et Bélanger, 2013). Les bassins versants de la Côte-Nord, où les apports anthropiques de fertilisants sont à toute fin pratique nulles, ont des flux spécifiques plus faibles variant entre 0,08 et 0,12 ($tkm^{-2}an^{-1}$). Les positions (latitude) de nos bassins sont peu différentes entre elles (Tableau 3.1). Aussi, la faible population dans les bassins versants et la faible couverture en surface agricole ne permet pas de différencier significativement les bassins versants.

La Côte-Nord est une région de faible densité de population et avec peu d'activités agricoles. Les rivières de la Côte-Nord exportent plus de matières organiques que la moyenne des rivières mondiales, à cause de la présence de forêts boréales et de tourbières dans les bassins versants (Pastor *et al.*, 2003). Cette zone boréale recouvre 10 % des terres émergées et 30 % de la surface forestière au Canada (Service canadien des forêts, Ressources naturelles Canada).

4.2 Variabilités saisonnières et spatiales des propriétés de la MODC

La particularité de cette étude est l'analyse de la variabilité des propriétés optiques de la MODC dans les eaux douces des rivières de la Côte-Nord. Cette MODC est majoritairement terrigène (Figure 3.24) et très absorbante (Tableau 3.14).

Dans les rivières d'Amérique, les coefficients d'absorption ($A_g(350)$) présentés par Spencer *et al.* (2013) varient entre 2 et $22,8 m^{-1}$ (Côte-Nord : $10,82$ à $17,51 m^{-1}$). Ces variations sont dépendantes du débit annuel et de la surface de milieux humides dans les bassins versants des rivières (Spencer *et al.*, 2013). Les rivières de la Côte Nord drainent des surfaces de forêts boréales et de milieux humides qui sont une source importante de MODC terrigènes avec des coefficients d'absorption élevés (Tableau 3.14) (Pastor *et al.*, 2003). Notre hypothèse initiale estimait que les pics de crues étaient alimentés par des eaux de surface de ruissellement qui favorisent le lessivage et l'export de matériel jeune et fortement coloré. Pour les rivières avec un régime d'écoulement naturel, les résultats de ce mémoire appuient cette hypothèse : durant les périodes de crues de ces rivières, les coefficients d'absorption sont ainsi plus élevés. Mais avec l'échantillonnage saisonnier, seule des tendances non significatives ont été observées.

En effet, les études précédentes montrent qu'il existe un changement de l'origine de la MODC entre la crue printanière et l'étiage d'été. Il a été documenté qu'au printemps, le lessivage des horizons organiques du sol entraîne la dissolution d'une MODC très absorbante et très bio-disponible (Amon et Rinehart, 2012; Finlay *et al.*, 2006a).

Selon les propriétés optiques mesurées pour les rivières de la Côte-Nord, il semble y

avoir aussi un changement de la qualité de la matière. Les valeurs du SUVA ont tendance à diminuer du printemps à l'hiver (Tableau 3.16), indiquant une diminution de l'aromaticité des molécules de MODC (Weishaar *et al.*, 2003). Cette diminution est attribuée à un changement de la composition de la MODC, d'une matière plutôt terrigène et aromatique au printemps vers une matière dégradée à l'hiver (Miller et McKnight, 2010; Hernes *et al.*, 2009a). L'indice Sr présente des valeurs plus faibles l'été (Tableau 3.20), ce qui coïncide à une production bactérienne plus forte (Helms *et al.*, 2008).

Au contraire, dans les rivières avec barrages, les coefficients d'absorption ne sont pas plus élevés en hiver (Tableau 3.14). Les valeurs du SUVA sont légèrement supérieures (Tableau 3.16) et les molécules de la MODC des rivières harnachées sont plus aromatiques (Weishaar *et al.*, 2003). La matière organique des rivières harnachées est présente en plus petite quantité. Elle est, par contre, constituée d'une proportion de MODC terrigène plus importante que dans les rivières naturelles. Ceci est cohérent avec des valeurs de Sr plus élevées (Tableau 3.15). Entre les saisons, les résultats montrent une tendance similaire aux rivières naturelles, soit un changement dans la composition de la MODC. Les résultats du modèle PARAFAC permet d'identifier la MODC des rivières harnachées comme étant plus dégradée que celle des rivières naturelles. Les composantes C3 et C4 contribuent fortement à la fluorescence de la MODC des rivières harnachées au printemps et en été. L'hiver, la composante C5 assimilée à de la matière labile et protéinique contribue fortement à la fluorescence de la MODC (Stedmon et Markager, 2005). Ceci coïncide avec, premièrement, une abondance bactérienne faible (Figure 3.17) et des bactéries possédant une faible quantité d'acide nucléique (LNA) (Figure 3.18) et deuxièmement une quantité d'azote inorganique importante (Figure 3.8). Il semble que malgré l'hiver, la MODC présente dans les rivières avec des barrages soit similaire à une MOD issue de la production bactérienne.

4.3 Relations entre les propriétés chimiques et optiques de la matière

Les relations entre les propriétés optiques et chimiques dans les eaux côtières ont été documentées (Boehme *et al.*, 2004; Ferrari *et al.*, 1996a; Fichot et Benner, 2011; Vodacek

et al., 1997) pour faciliter l'estimation du transport d'éléments chimiques organiques.

Il apparaît clairement que le COD, traceur de la MODC, peut aisément être estimé par les propriétés optiques de cette matière (Tableau 3.23) (Vodacek *et al.*, 1997). Nos tests ont permis de déterminer que la méthode utilisant la pente du spectre d'absorption présentée dans Fichot *et al.* (2011) est la meilleure pour estimer les concentrations de COD dans l'eau. Cette méthode permet une estimation avec une précision de 5 %.

Au contraire, la relation entre le coefficient d'absorption à 355 nm ($a(355)$) *in situ* et le COD est légèrement moins précise (7 %). Mais cette relation est largement documentée, principalement en océanographie avec des coefficients de régression variant de 69 à 90 % (Chen *et al.*, 2002; Del Vecchio et Blough, 2004; Klinkhammer et McManus, 2000; Rochelle-Newall et Fisher, 2002).

Tableau 4.3: Régression linéaire pour la relation entre le COD et les coefficients d'absorption de la MODC

Équations	r^2	n	COD (μmolL^{-1})	Références	Origine
$a(355) = 1,465 * COD - 1,315$	0,98	31	74,1-400	(Seritti <i>et al.</i> , 1998)	Eaux côtières, Mer Tyrrhénienne, Italie
$a(440) = 0,280 * COD$	0,91	6	408,3-3391,6	(Yacobi <i>et al.</i> , 2003)	Rivières, Géorgie, USA
$a(440) = 0,235 * COD$	0,92	6	591,6-3375	(Yacobi <i>et al.</i> , 2003)	Rivières, Géorgie, USA
$a(440) = 0,429 * COD - 0,744$	0,73	64	20-1958,3	(Morris <i>et al.</i> , 1995)	Lacs, Alaska, Colorado, Pennsylvanie, Argentine
$a(300) = 3,584 * COD - 2,690$	0,71	26	64,1-275,8	(Del Castillo, Coble et Morell, 1999)	Eaux côtières, Venezuela
$a(440) = 0,131 * COD + 0,020$	0,58	39	17,5- 291,6	(Laurion <i>et al.</i> , 2000)	Lacs de haute altitude, Alpes, Autriche
$a(355) = 0,744 * COD - 2,176$	0,58	22	225-841,6	(Zhang <i>et al.</i> , 2005)	Lacs, Rivière Yangtze, Chine
$a(285) = 0,012 * COD + 0,005$	0,44	126	94,1-183,3	(Rostan et Cellot, 1995)	Rivières, Rhône, France
$a(355) = 2,7048 * COD - 3,7902$	0,72	149	200-975	Présente étude	Rivières boréales
$a(440) = 0,69588 * COD - 1,111$	0,69	149	200-975	Présente étude	Rivières boréales

Les relations entre l'absorption de la MODC dans les courtes longueurs d'onde et le COD est un excellent outil pour l'estimation des concentrations de COD (Rochelle-

Newall et Fisher, 2002; Seritti *et al.*, 1998). Seulement, les différences entre les relations suggèrent fortement des variations régionales des caractéristiques optiques et chimiques de la MODC.

Avec la fluorescence, le meilleur modèle est celui réalisé avec les mesures de la fluorescence en laboratoire (Tableau 3.26). Avec un coefficient de régression de $R^2 = 0,73$, ces relations sont cohérentes avec des études réalisées en milieu océanique (Chen *et al.*, 2002; Klinkhammer et McManus, 2000). Chen *et al.* (2002), ont déterminé que la fluorescence de la MODC représente entre 50 et 70 % du COD total (les 30 - 50 % restant étant de la MOD non chromatique).

Le deuxième modèle avec la meilleure précision prend en compte trois des composantes issues de l'analyse PARAFAC (Tableau 3.28). La limite de l'utilisation des valeurs issues de l'analyse PARAFAC est la difficulté d'obtenir les résultats d'une telle analyse. De nombreuses étapes sont nécessaires préalablement à la mise en place du modèle et une part de subjectivité est ajoutée lors de la sélection primordiale du nombre de composantes à tester.

L'utilisation du fluorimètre *in situ* Eco-Triplet pour l'estimation du COD ne nous a pas permis de déterminer de modèle performant (Figure 3.26). La fluorescence *in situ* est un paramètre dépendant de la température, du pH et des particules présentes. La variabilité des mesures à l'aide du Triplet est influencée par ces facteurs environnementaux qui devront être ajoutés aux modèles pour une meilleure estimation du COD.

La fluorescence est un outil intéressant pour la caractérisation de l'état ou de l'origine de la MODC. Mais elle n'est représentative que de la part chromatique de la MOD (Chen *et al.*, 2002). Les relations entre la fluorescence et le carbone organique dissous sont fortement influencées par les caractéristiques optiques locales de la MODC.

Ce type de modèle devrait permettre d'améliorer les connaissances sur la répartition de la MODC dans les écosystèmes, mais aussi de l'état de dégradation de celle-ci. Ces connaissances de l'interaction des photons avec la matière organique va permettre d'affiner

les connaissances du bilan radiatif (énergie incidente par rapport à l'énergie émise) des masses d'eaux terrestres. Ces informations primordiales devraient permettre de perfectionner les algorithmes de suivis des eaux côtières utilisés en télédétection.

CONCLUSION

Cette étude a permis d'approfondir notre compréhension des variations des propriétés optiques et biogéochimiques des apports de matière organique des rivières de la Côte-Nord à l'estuaire du fleuve Saint-Laurent. Ces rivières traversent et drainent des écosystèmes boréaux très riches en nutriments, elles se chargent lors de leur transit et apportent une quantité importante de matière au fleuve. Cette matière exportée par les rivières joue un rôle important dans le transfert des éléments chimiques entre les écosystèmes, elle est aussi une source importante d'énergie dans les réseaux trophiques. La contribution de la matière apportée par les rivières boréales au bilan global des composés comme le carbone (C), l'azote (N) et le phosphore (P) est particulièrement sous estimée par les modèles de fonctionnement des écosystèmes. Les résultats de cette étude ont permis une mise à jour des variations saisonnières des apports de matière vers l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent.

Les rivières de la Côte-Nord participent activement aux cycles biogéochimiques des éléments et à l'enrichissement des écosystèmes aquatiques côtiers. En une année, neuf (9) systèmes fluviaux de la Côte-Nord exportent vers la mer environ $621 \cdot 10^3 t$ de carbone, $22 \cdot 10^3 t$ d'azote et $1,5 \cdot 10^3 t$ de phosphore. Cette matière exportée est fortement influencée par la dynamique saisonnière des régimes hydriques des rivières. Le régime hydrique naturel est caractérisé par un débit maximum à la fonte de la neige et minimum en été. Les crues de printemps sont pour les rivières naturelles des "pics" qui permettent d'évacuer jusqu'à 50 % de la quantité totale de la matière organique dissoute. Nous avons donc des variations saisonnières importantes pour les rivières naturelles. Au contraire, la régulation du débit des rivières avec barrages ne permet pas un export massif printanier, ainsi les exports de matière dans ces rivières sont "tamponnés" par une régulation des débits.

L'utilisation combinée de techniques de spectrophotométrie et spectrofluorométrie a permis de déterminer les caractéristiques qualitatives et la dynamique de la MODC dans les rivières de la Côte-Nord. Les indices obtenus par spectrophotométrie sont particulièrement intéressants pour connaître la quantité et la taille des molécules de MODC. La fluorescence nous offre une information supplémentaire sur la matière. Les différentes composantes présentes et leurs contributions à la fluorescence totale nous permettent d'identifier la qualité de la MODC. Cette matière dans les rivières de la Côte-Nord est principalement réfractaire et composé d'acides fulviques et humiques. En été, la qualité de la matière varie légèrement vers une matière plus labile produite *in situ*. En hiver, les faibles écoulements dans les bassins versants entraînent une diminution de la MODC terrigène dans les rivières. Au même moment, la faible consommation de la part des organismes biologiques entraîne une augmentation de proportion de la matière labile dans la réservoir de la matière organique totale.

Cette étude a fait le lien entre les propriétés optiques de la MODC et ses propriétés chimiques. Les propriétés optiques sont obtenues à l'aide de mesures faciles à réaliser, reproductibles, peu coûteuses et peuvent être obtenues *in-situ*. Le meilleur modèle pour prédire les valeurs en concentration de COD utilise les coefficients d'absorption aux longueurs d'onde 275 nm et 295 nm avec une précision de 5,88 %. Un second modèle utilisant les composantes de fluorescence possède une précision similaire (5,86 %), mais la méthode est plus complexe et demande la maîtrise d'outils informatiques pour les calculs préliminaires. Nos analyses ne nous ont pas permis de déterminer de relations entre le NOD et les propriétés optiques. Par contre, nous avons déterminé que le ratio C/N peut être estimé avec une précision de 15,6 % à partir des mesures d'absorption *in situ* avec le a-Sphere. L'utilisation des propriétés optiques comme indicateurs des propriétés chimiques va permettre le suivi précis des modifications subies par la matière dans les milieux aquatiques (biodégradation ou photo-oxydation) à partir d'outils optiques. Le caractère synoptique des propriétés optiques de la MODC permet une meilleure connaissance de la variabilité temporelle et spatiale de la matière mais permet aussi d'améliorer nos connaissances de la composition élémentaire de la matière exportée.

La matière transportée par les rivières est une source primordiale de nutriments pour les écosystèmes côtiers. Seulement, les écosystèmes subissent de nombreuses modifications : l'impact des constructions anthropiques sur les exports de matières ont en effet une influence sur les écosystèmes qui en dépendent. L'augmentation d'évènements climatiques exceptionnels pourrait largement influencer la quantité et la qualité de la matière organique. Ces bouleversements devront être qualifiés et quantifiés, par exemple en développant nos connaissances des budgets globaux des éléments tels que le carbone, l'azote et le phosphore dans les écosystèmes naturels.

BIBLIOGRAPHIE

- Aitkenhead-Petererson, J. A., W. H. McDowell et J. C. Neff. 2003. *Sources, production and regulation of allochthonous dissolved organic matter inputs to surface watersology*. Coll. Findlay, S. E. G., et R. L. Sinsabaugh, éditeurs, Coll. « *Aquatic ecosystems : Interactivity of dissolved organic matterthe fluorescence of aquatic organic matter*. », p. 512. Academic édition.
- Alvarez-Cobelas, M., D. G. Angeler, S. Sánchez-Carrillo et G. Almendros. 2010. « A worldwide view of organic carbon export from catchments ». *Biogeochemistry*, vol. 107, no. 1-3, p. 275–293.
- Amon, R., et R. Benner. 1996. « Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter ». *Limnology and Oceanography*, vol. 41, no. 1, p. 41–53.
- Amon, R., H. Fitznar et R. Benner. 2001. « Linkages among the bioreactivity, chemical composition, and diagenetic state of marine dissolved organic matter ». *Limnology and Oceanography*, vol. 46, no. 2, p. 287–297.
- Amon, R., et A. Rinehart. 2012. « Dissolved organic matter sources in large Arctic rivers ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 94, no. 2, p. 217–237.
- Amon, R. M. W., et R. Benner. 2003. « Combined neutral sugars as indicators of the diagenetic state of dissolved organic matter in the Arctic Ocean ». *Deep Sea Research Part I : Oceanographic Research Papers*, vol. 50, no. 1, p. 151–169.
- Assani, A., F. Lajoie et C. Laliberté. 2007. « Impacts des barrages sur les caractéristiques des débits moyens annuels en fonction du mode de gestion et de la taille des bassins versants au Québec ». *Revue des sciences de l'eau/Journal of of Water*, vol. 20, p. 127–146.
- Assani, A., et F. Petit. 2004. « Impact of hydroelectric power releases on the morphology and sedimentology of the bed of the Warche River (Belgium) ». *Earth Surface Processes and Landforms* vol. 29, p. 133–143.
- Assani, A., et S. Tardif. 2005. « Classification, caractérisation et facteurs de variabilité spatiale des régimes hydrologiques naturels au Québec (Canada). Approche éco-géographique ». *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water*, vol. 18, p. 247–266.
- Assani, A., E. Stichelbout, A. G. Roy et F. Petit. 2006. « Comparison of impacts of dams on the annual maximum flow characteristics in three regulated hydrologic

- regimes in Québec (Canada) ». *Hydrological Processes*, vol. 20, no. 16, p. 3485–3501.
- Belzile, C., S. Brugel, C. Nozais, Y. Gratton et S. Demers. 2008. « Variations of the abundance and nucleic acid content of heterotrophic bacteria in Beaufort Shelf waters during winter and spring ». *Journal of Marine Systems*, vol. 74, no. 3-4, p. 946–956.
- Belzile, C., C. Roesler, J. Christensen, N. Shakhova et I. Semiletov. 2006. « Fluorescence measured using the WETStar DOM fluorometer as a proxy for dissolved matter absorption ». *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 67, no. 3, p. 441–449.
- Benner, R. 1998. « Photochemical transformations of surface and deep marine dissolved organic matter : Effects on bacterial growth ». *Limnology and Oceanography*, vol. 43, no. 6, p. 1373–1378.
- Bergkamp, G., et M. McCartney. 2000. « Dams, ecosystem functions and environmental restoration ». *WCD Thematic Review*. no. November.
- Boehme, J., P. Coble, R. Conmy et A. Stovall-Leonard. 2004. « Examining CDOM fluorescence variability using principal component analysis : seasonal and regional modeling of three-dimensional fluorescence in the Gulf of Mexico ». *Marine Chemistry*, vol. 89, no. 1-4, p. 3–14.
- Bricaud, A., A. Morel et L. Prieur. 1981. « Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. ». *Limnology and Oceanography*, vol. 26, no. 1, p. 43–53.
- Bro, R. 1997. « PARAFAC. Tutorial and applications ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 38, p. 149–171.
- Bro, R. 1999. « Exploratory study of sugar production using fluorescence spectroscopy and multi-way analysis ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 46, no. 2, p. 133–147.
- Campbell, J., J. Hornbeck et W. McDowell. 2000. « Dissolved organic nitrogen budgets for upland, forested ecosystems in New England ». *Biogeochemistry*. no. 3, p. 123–142.
- Carder, K. L., R. G. Steward, G. R. Harvey et P. B. Ortner. 1989. « Marine humic and fulvic acids : Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll ». *Limnology and Oceanography*, vol. 34, no. 1, p. 68–81.
- Carignan, R., et R. J. Steedman. 2000. « Impacts of major watershed perturbations on aquatic ecosystems ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 57, no. S2, p. 1–4.

- Chambers, J. M. 1992. *Linear Models*. Coll. « Statistical Models in S ». Chapman & Hall London.
- Chen, R., Y. Zhang, P. Vlahos et S. Rudnick. 2002. « The fluorescence of dissolved organic matter in the Mid-Atlantic Bight ». *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, vol. 49, no. 20, p. 4439–4459.
- Clair, T. a., I. F. Dennis et S. Bélanger. 2013. « Riverine nitrogen and carbon exports from the Canadian landmass to estuaries ». *Biogeochemistry* vol. 115, no. 1-3, p. 195–211.
- Coble, P. 1996. « Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy ». *Marine Chemistry*, vol. 51, no. 4, p. 325–346.
- Cory, R., et D. McKnight. 2005. « Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter ». *Environmental science & technology*, vol. 39, no. 21, p. 8142–9.
- Dagg, M., R. Benner, S. Lohrenz et D. Lawrence. 2004. « Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves influenced by large rivers : plume processes ». *Continental Shelf Research*, vol. 24, no. 7-8, p. 833–858.
- Ministere des ressources naturelles et de L'environnement, Q. P. M. 1993. *État de l'environnement au Québec : 1992*. Guérin.
- Del Castillo, C., P. Coble et J. Morell. 1999. « Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy ». *Marine Chemistry*.
- Del Vecchio, R., et N. V. Blough. 2002. « Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters : kinetics and modeling ». *Marine Chemistry*, vol. 78, no. 4, p. 231–253.
- Del Vecchio, R., et N. V. Blough. 2004. « Spatial and seasonal distribution of chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in the Middle Atlantic Bight ». *Marine Chemistry*, vol. 89, p. 169–187.
- Dionne, J.-C. 1977. « La mer de Goldthwait au Québec ». *Géographie physique et Quaternaire*, vol. 31, no. 1-2, p. 61.
- Eimers, M., J. Buttle et S. A. Watmough. 2008. « Influence of seasonal changes in runoff and extreme events on dissolved organic carbon trends in wetland-and upland-draining streams ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 808, p. 796–808.
- Elser, J. J., W. F. Fagan, R. F. Denno, D. R. Dobberfuhl, a. Folarin, a. Huberty, S. Interlandi, S. S. Kilham, E. McCauley, K. L. Schulz, E. H. Siemann et R. W.

- Sterner. 2000. « Nutritional constraints in terrestrial and freshwater food webs. ». *Nature*, vol. 408, no. 6812, p. 578–80.
- Fellman, J. B., E. Hood, R. T. Edwards et D. V. D'Amore. 2009. « Changes in the concentration, biodegradability, and fluorescent properties of dissolved organic matter during stormflows in coastal temperate watersheds ». *Journal of Geophysical Research*, vol. 114, no. G1, p. G01021.
- Ferrari, G., M. Dowell, S. Grossi et C. Targa. 1996. « Relationship between the optical properties of chromophoric dissolved organic matter and total concentration of dissolved organic carbon in the southern Baltic Sea ». *Marine Chemistry*, vol. 55, no. 3-4, p. 299–316.
- Fichot, C. G., et R. Benner. 2011. « A novel method to estimate DOC concentrations from CDOM absorption coefficients in coastal waters ». *Geophysical Research Letters*, vol. 38, no. 3, p. 1–5.
- Finlay, J., J. Neff, S. Zimov, A. Davydova et S. Davydov. 2006. « Snowmelt dominance of dissolved organic carbon in high-latitude watersheds : Implications for characterization and flux of river DOC ». *Geophysical Research Letters*, vol. 33, no. 10, p. 2-6.
- Friedl, G., et A. Wüest. 2002. « Disrupting biogeochemical cycles-Consequences of damming ». *Aquatic Sciences*, vol. 64, p. 55–65.
- Ghassen, I. 2011. Géologie et géomorphologie quaternaire de la zone de GIEBV Duplessis. Rapport.
- Green, S., et N. Blough. 1994. « Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters ». *Limnology and Oceanography*, vol. 39, no. 8, p. 1903–1916 .
- Guéguen, C., M. Granskog, G. McCullough et D. Barber. 2011. « Characterisation of colored dissolved organic matter in Hudson Bay and Hudson Strait using parallel factor analysis ». *Journal of Marine Systems*, vol. 88, no. 3, p. 423–433.
- Guéguen, C., L. Guo et N. Tanaka. 2005. « Distributions and characteristics of colored dissolved organic matter in the Western Arctic Ocean ». *Continental Shelf Research*, vol. 25, no. 10, p. 1195–1207.
- Hedges, J., J. Baldock, Y. Gelin et C. Lee. 2002. « The biochemical and elemental compositions of marine plankton : A NMR perspective ». *Marine Chemistry*, vol. 78, p. 47–63.
- Hedges, J., R. Keil et R. Benner. 1997. « What happens to terrestrial organic matter in the ocean? ». *Organic Geochemistry*, vol. 27, no. 5–6, p. 195–212.

- Helms, J. R., A. Stubbins, J. D. Ritchie, E. C. Minor, D. J. Kieber et K. Mopper. 2008. « Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter ». *October*, vol. 53, no. 3, p. 955–969.
- Hernes, P., B. Bergamaschi, R. Eckard et R. Spencer. 2009. « Fluorescence-based proxies for lignin in freshwater dissolved organic matter ». *Journal of geophysical research-Biogeosciences*, vol. 114, p. G00F03.
- Hernes, P. J., B. a. Bergamaschi, R. S. Eckard et R. G. M. Spencer. 2009b. « Fluorescence-based proxies for lignin in freshwater dissolved organic matter ». *Journal of Geophysical Research*, vol. 114, p. 1–10.
- Holmes, R., A. Aminot et R. K erouel. 1999. « A simple and precise method for measuring ammonium in marine and freshwater ecosystems ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 1808, p. 1801–1808.
- Holmes, R. M., J. W. McClelland, B. J. Peterson, S. E. Tank, E. Bulygina, T. I. Eglinton, V. V. Gordeev, T. Y. Gurtovaya, P. a. Raymond, D. J. Repeta, R. Staples, R. G. Striegl, A. V. Zhulidov et S. a. Zimov. 2011. « Seasonal and Annual Fluxes of Nutrients and Organic Matter from Large Rivers to the Arctic Ocean and Surrounding Seas ». *Estuaries and Coasts*, vol. 35, no. 2, p. 369–382.
- Hope, D., M. Billett et M. Cresser. 1994. « A review of the export of carbon in river water : Fluxes and processes ». *Environmental Pollution*, vol. 84, no. 3, p. 301–324.
- Hope, D., et M. F. Billett. 1994. « A review of the export of carbon in river water : fluxes and processes ». *Environmental Pollution*, vol. 84, p. 301–324.
- Hopkinson, C., B. Fry et A. Nolin. 1997. « Stoichiometry of dissolved organic matter dynamics on the continental shelf of the northeastern USA ». *Continental Shelf Research*, vol. 17, no. 5, p. 473–489.
- Hopkinson, C. S., et J. J. Vallino. 2005. « Efficient export of carbon to the deep ocean through dissolved organic matter. ». *Nature*, vol. 433, no. 7022, p. 142–145.
- Hudon, C., R. Morin, J. Bunch et R. Harland. 1996. « Carbon and nutrient output from the Great Whale River (Hudson Bay) and a comparison with other rivers around Quebec ». *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, vol. 53, no. 7, p. 1513–1525.
- Hudson, N. 2007. « Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters a review ». *River Research and Applications*, vol. 649, no. April, p. 631–649.

- Humborg, C., D. J. Conley et L. Rahm. 2000. « Silicon retention in river basins : far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments ». *Ambio*.
- Humborg, C., V. Ittekkot, A. Cociasu et B. Bodungen. 1997. « Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure ». *Nature*, vol. 386, p. 385–388.
- Humborg, C., E. Smedberg, S. Blomqvist, C.-M. Mörth, J. Brink, L. Rahm, A. s. Danielsson et J. Sahlberg. 2004. « Nutrient variations in boreal and subarctic Swedish Rivers : Landscape control of land-sea fluxes ». *Limnology and Oceanography*, vol. 49, no. 5, p. 1871–1883.
- Kieber, R., X. Zhou, K. Mopper et R. J. Keiber. 1990. « Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters : Fate of riverine carbon in the sea ». *Limnology and Oceanography*, vol. 35, no. 7, p. 1503–1515.
- Klinkhammer, G., et J. McManus. 2000. « Behavior of terrestrial dissolved organic matter at the continent-ocean boundary from high-resolution distributions ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, no. 16, p. 2765–2774.
- Koehler, B., E. von Wachenfeldt, D. Kothawala et L. J. Tranvik. 2012. « Reactivity continuum of dissolved organic carbon decomposition in lake water ». *Journal of Geophysical Research*, vol. 117, no. G1, p. 1–14.
- Lapierre, J.-F., et J.-J. Frenette. 2009. « Effects of macrophytes and terrestrial inputs on fluorescent dissolved organic matter in a large river system ». *Aquatic Sciences*, vol. 71, no. 1, p. 15–24.
- Latifovic, R., Z.-L. Zhu, J. Cihlar, C. Giri et I. Olthof. 2004. « Land cover mapping of North and Central America Global Land Cover 2000 ». *Remote Sensing of Environment*, vol. 89, no. 1, p. 116–127.
- Laudon, H., S. Koehler et I. Buffam. 2004. « Seasonal TOC export from seven boreal catchments in northern Sweden ». *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries*, vol. 66, no. 2, p. 223–230.
- Lauerwald, R., J. Hartmann, W. Ludwig et N. Moosdorf. 2012. « Assessing the nonconservative fluvial fluxes of dissolved organic carbon in North America ». *Journal of Geophysical Research*, vol. 117, no. G1, p. 1–19.
- Laurion, I., M. Ventura, J. Catalan, R. Psenner et R. Sommaruga. 2000. « Attenuation of ultraviolet radiation in mountain lakes : Factors controlling the among- and within-lake variability ». *Limnology and Oceanography*, vol. 45, no. 6, p. 1274–1288.

- Lebaron, P., et P. Servais. 2002. « Variations of bacterial-specific activity with cell size and nucleic acid content assessed by flow cytometry ». *Aquatic microbial and Ecology*, vol. 28, p. 131–140.
- Leenheer, J., et J. Croué. 2003. « Characterizing dissolved aquatic organic matter ». *Environ. Sci. Technol* vol. 37, no. 1, p. 18A–26A.
- Li, T., et J. P. Ducruc. 1999. Les provinces naturelles. Niveau I du cadre écologique de référence du Québec. Rapport, Ministère de l'Environnement.
- Lobbés, J. M., H. P. Fitznar et G. Kattner. 2000. « Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, no. 17, p. 2973–2983.
- Luciani, X., S. Mounier, R. Redon et A. Bois. 2009. « A simple correction method of inner filter effects affecting FEEM and its application to the PARAFAC decomposition ». *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 96, no. 2, p. 227–238.
- Massicotte, P., et J.-J. Frenette. 2011. « Spatial connectivity in a large river system : resolving the sources and fate of dissolved organic matter. ». *Ecological applications : a publication of the Ecological Society of America*, vol. 21, no. 7, p. 2600–2617.
- Matteau, M., A. Assani et M. Mesfoui. 2009. « Application of multivariate statistical analysis methods to the dam hydrologic impact studies ». *Journal of Hydrology*, vol. 371, no. 1-4, p. 120–128.
- McGroddy, M. 2004. « Scaling of C : N : P stoichiometry in forests worldwide : implications of terrestrial Redfield-type ratios ». *Ecology*, vol. 85, no. 9, p. 2390–2401.
- McKnight, D. M., et G. R. Aiken. 1998. *Sources and Ages of aquatic humus*. Coll. Hessen, D. O., éditeur, Coll. « *Aquatic Humic Substances : Ecology and Biogeochemistry (Google eBook)* », p. 346. Springer.
- McKnight, D. M., E. W. Boyer, P. K. Westerhoff, P. T. Doran, T. Kulbe et D. T. Andersen. 2001. « Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity ». *Limnology and Oceanography*, vol. 46, no. 1, p. 38–48.
- Meybeck, M. 1982. « Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers ». *Am. J. Sci*, vol. 282, no. 40, p. 1–450.
- Miller, A. 2002. *Subset Selection in Regression*. CRC Press.
- Miller, M., B. Simone et D. McKnight. 2010. « New light on a dark subject : comment ». *Aquatic Sciences* vol. 72, no. 3, p. 269–275.

- Miller, M. P., et D. M. McKnight. 2010. « Comparison of seasonal changes in fluorescent dissolved organic matter among aquatic lake and stream sites in the Green Lakes Valley ». *Journal of Geophysical Research*, vol. 115, p. G00F12.
- Mobed, J. J., S. L. Hemmingsen, J. Autry et L. B. Mcgown. 1996. « Fluorescence Characterization of IHSS Humic Substances : Total Luminescence Spectra with Absorbance Correction ». *Environmental Science & Technology*, vol. 30, no. 10, p. 3061-3065.
- Moran, M., W. Sheldon et R. Zepp. 2000. « Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter ». *Limnology and Oceanography*, vol. 45, no. 6, p. 1254-1264.
- Morris, D. P., H. Zagarese, C. E. Williamson, E. G. Balseiro, B. R. Hargreaves, B. Modenutti, R. Moeller et C. Queimalinos. 1995. « The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon ». *Limnology and Oceanography*, vol. 40, no. 8, p. 1381-1391.
- Moutin, T., P. Raimbault, H. L. Golterman et B. Coste. 1998. « The input of nutrients by the Rhône river into the Mediterranean Sea : recent observations and comparison with earlier data. ». *Hydrobiologia*, vol. 131, p. 237-246.
- Mulholland, P. 1997. « Dissolved organic matter concentration and flux in streams ». *Journal of the North American Benthological Society*, vol. 16, no. 1, p. 131-141.
- Murphy, K. R., G. M. Ruiz, W. T. M. Dunsmuir et T. D. Waite. 2006. « Optimized parameters for fluorescence-based verification of ballast water exchange by ships. ». *Environmental science & technology*, vol. 40, no. 7, p. 2357-62.
- Murphy, K. R., C. a. Stedmon, T. D. Waite et G. M. Ruiz. 2008. « Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy ». *Marine Chemistry*, vol. 108, no. 1-2, p. 40-58.
- Nieke, B., R. Reuter, R. Heuermann, H. Wang, M. Babin et J. C. Therriault. 1997. « Light absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) , in the St. Lawrence Estuary (Case 2 waters) ». *Continental Shelf Research*, vol. 17, no. 3, p. 235-252.
- Obernosterer, I. 2004. « Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon ». *Limnology and Oceanography*, vol. 49, no. 1, p. 117-124.
- Ohno, T. 2002. « Fluorescence Inner-Filtering Correction for Determining the Humification Index of Dissolved Organic Matter ». *Environmental Science & Technology*, vol. 36, no. 4, p. 742-746.

- Ohno, T., et R. Bro. 2006. « Dissolved Organic Matter Characterization Using Multiway Spectral Decomposition of Fluorescence Landscapes ». *Soil Science Society of America Journal*, vol. 70, no. 6, p. 2028.
- Opsahl, S., et R. Benner. 1998. « Photochemical reactivity of dissolved lignin in river and ocean waters ». *Limnology and Oceanography*, vol. 43, no. 6, p. 1297–1304.
- Pakarinen, P., et K. Tolonen. 1977. « Distribution of lead in Sphagnum fuscum profiles in Finland ». *Oikos*, vol. 28, no. 1, p. 69–73.
- Parsons, T. R., Y. Maita et C. M. Lalli. 1984. *A manual of chemical and biological methods for seawater analysis*. Pergamon p édition.
- Pastor, J., J. Solin, S. D. Bridgham et K. Updegraff. 2003. « Global warming and the export of dissolved organic carbon from boreal peatlands ». *Oikos*, vol. 2, no. 2, p. 380–386.
- Pocklington, R. 1987. « Seasonal and annual variations in the organic matter contributed by the St Lawrence River to the Gulf of St. Lawrence ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol. 51, no. 9, p. 2579–2586.
- R Development Core Team, R. 2011. R : A Language and Environment for Statistical Computing.
- Redfield, A. 1958. « The biological control of chemical factors in the environment ». *American Scientist*, vol. 46, no. 3, p. 205–221.
- Retamal, L., W. F. Vincent, C. Martineau et C. L. Osburn. 2007. « Comparison of the optical properties of dissolved organic matter in two river-influenced coastal regions of the Canadian Arctic ». *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 72, no. 1-2, p. 261–272.
- Rochelle-Newall, E., et T. Fisher. 2002. « Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay ». *Marine Chemistry*, vol. 77, no. 1, p. 23–41.
- Rostan, J., et B. Cellot. 1995. « On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the upper Rhône River ». *Aquatic sciences*.
- Röttgers, R., et S. Gehnke. 2012. « Measurement of light absorption by aquatic particles : improvement of the quantitative filter technique by use of an integrating sphere approach. ». *Applied optics*, vol. 51, no. 9, p. 1336–51.
- Sakamoto, Y., M. Ishiguro et K. G. 1986. *Akaike information criterion statistics*. KTK Scientific Publishers.
- Schlesinger, W. H. ., et J. M. Melack. 1981. « Transport of organic carbon in the world's rivers ». *Tellus*, vol. 33, no. 2, p. 172–187.

- Schnitzer, M. 1974. « Alkaline cupric oxide oxidation of a methylated fulvic acid ». *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 6, no. 21, p. 1-6.
- Seitzinger, S. P., J. a. Harrison, E. Dumont, A. H. W. Beusen et a. F. Bouwman. 2005. « Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone : An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application ». *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 19, no. 4, p. 1-11.
- Seitzinger, S. P., E. Mayorga, a. F. Bouwman, C. Kroeze, a. H. W. Beusen, G. Billen, G. Van Drecht, E. Dumont, B. M. Fekete, J. Garnier et J. a. Harrison. 2010. « Global river nutrient export : A scenario analysis of past and future trends ». *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 24, p. GB0A08.
- Seritti, a., D. Russo, L. Nannicini et R. Del Vecchio. 1998. « DOC, absorption and fluorescence properties of estuarine and coastal waters of the Northern Tyrrhenian Sea ». *Chemical Speciation and Bioavailability*, vol. 10, no. 3, p. 95-106.
- Servais, P., C. Courties, P. Lebaron et M. Troussellier. 1999. « Coupling Bacterial Activity Measurements with Cell Sorting by Flow Cytometry ». *Microbial Ecology*, vol. 38, no. 2, p. 180-189.
- Spencer, R. G. M., G. R. Aiken, M. M. Dornblaser, K. D. Butler, R. M. Holmes, G. Fiske, P. J. Mann et A. Stubbins. 2013. « Chromophoric dissolved organic matter export from U.S. rivers ». *Geophysical Research Letters*, vol. 40, no. 8, p. 1575-1579.
- Stedmon, C. A., et R. Bro. 2008. « Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis : a tutorial ». *Limnology Oceanography : Methods*, vol. 6, p. 572-579.
- Stedmon, C. a., et S. Markager. 2005. « Resolving the variability of dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis ». *Limnology and Oceanography*, vol. 50, no. 2, p. 686-697.
- Stedmon, C. a., S. Markager, R. Bro, C. Stedmon, C A ; Markager et C. Markager. 2003. « Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy ». *Marine Chemistry*, vol. 82, no. 3-4, p. 239-254.
- Stedmon, C. a., S. Markager, L. Tranvik, L. Kronberg, T. Slätis et W. Martinsen. 2007. « Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea ». *Marine Chemistry*, vol. 104, no. 3-4, p. 227-240.
- Sven, J., et S. G. R. 1999. « Within-stand nutrient cycling in arctic and boreal wetlands ». *Ecology*, vol. 80, no. 7, p. 2139-2150.
- Tassan, S., et G. Ferrari. 1998. « Measurement of light absorption by aquatic particles retained on filters : determination of the optical pathlength amplification by

- the 'transmittance-reflectance' method ». *Journal of Plankton Research*, vol. 20, no. 9, p. 1699–1709.
- Thurman, E. M. 1985. *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Kluwer aca édition.
- Twardowski, M., E. Boss, J. Sullivan et P. Donaghay. 2004. « Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter ». *Marine Chemistry*, vol. 89, no. 1-4, p. 69–88.
- Vasseur, C., B. Mostajir, C. Nozais, M. Denis, E. Fouilland, B. Klein et S. Demers. 2003. « Effects of bio-optical factors on the attenuation of ultraviolet and photosynthetically available radiation in the North Water Polynya, northern Baffin Bay : ecological implications ». *Marine Ecology Progress Series*, vol. 252, p. 1–13.
- Vodacek, A., N. V. Blough, M. D. Degrandpre, E. T. Peltzer et R. K. Nelson. 1997. « Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight : Terrestrial inputs and photooxidation ». *Limnology and Oceanography*, vol. 42, no. 4, p. 674–686.
- Walsh, G., et Y. Vigneault. 1986. Analyse de la qualité de l'eau de rivières de la Côte-Nord du golfe Saint-Laurent en relation avec les processus d'acidification. Rapport, 'Rapport technique canadien des sciences halieutiques et aquatiques.
- Weishaar, J. L., G. R. Aiken, B. a. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii et K. Mopper. 2003. « Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. ». *Environmental science & technology*, vol. 37, no. 20, p. 4702–8.
- Whitehead, R. F., S. de Mora, S. Demers, M. Gosselin, P. Monfort et B. Mostajir. 2000. « Interactions of ultraviolet-B radiation, mixing, and biological activity on photobleaching of natural chromophoric dissolved organic matter : A mesocosm study ». *Limnology and Oceanography*, vol. 45, no. 2, p. 278–291.
- Wiegner, T. 2001. « Photochemical and microbial degradation of external dissolved organic matter inputs to rivers ». *Aquatic Microbial Ecology*, vol. 24, p. 27–40.
- Yacobi, Y., J. Alberts, M. Takacs et M. McELVAINE. 2003. « Absorption spectroscopy of colored dissolved organic carbon in Georgia (USA) rivers : the impact of molecular size distribution ». *Journal of Limnology*, vol. 62, no. 1, p. 41–46.
- Zepp, R. G., W. M. Sheldon et M. A. Moran. 2004. « Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters : correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation-emission matrices ». *Marine Chemistry*, vol. 89, no. 1-4, p. 15–36.
- Zepp, R. R. 2003. *Solar ultraviolet radiation and aquatic carbon, nitrogen, sulfur and metals cycles*. Coll. Zagarese, H. E., éditeur, Coll. « *Uv Effects in Aquatic Organisms and Ecosystems* », chapitre 5, p. 575. Royal Society of Chemistry.

- Zhang, Y., M. A. V. Dijk, M. Liu, G. Zhu et B. Qin. 2009. « The contribution of phytoplankton degradation to chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in eutrophic shallow lakes : Field and experimental evidence ». *Water Research*, vol. 43, no. 18, p. 4685–4697.
- Zhang, Y., B. Qin, L. Zhang, G. Zhu et W. Chen. 2005. « Spectral Absorption and Fluorescence of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Shallow Lakes in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River ». *Journal of Freshwater Ecology*, vol. 20, no. 3, p. 451–459.

Annexe 1 : Carte d'échantillonnage



Figure 4.1: Stations d'échantillonnages de la rivière Natashquan.

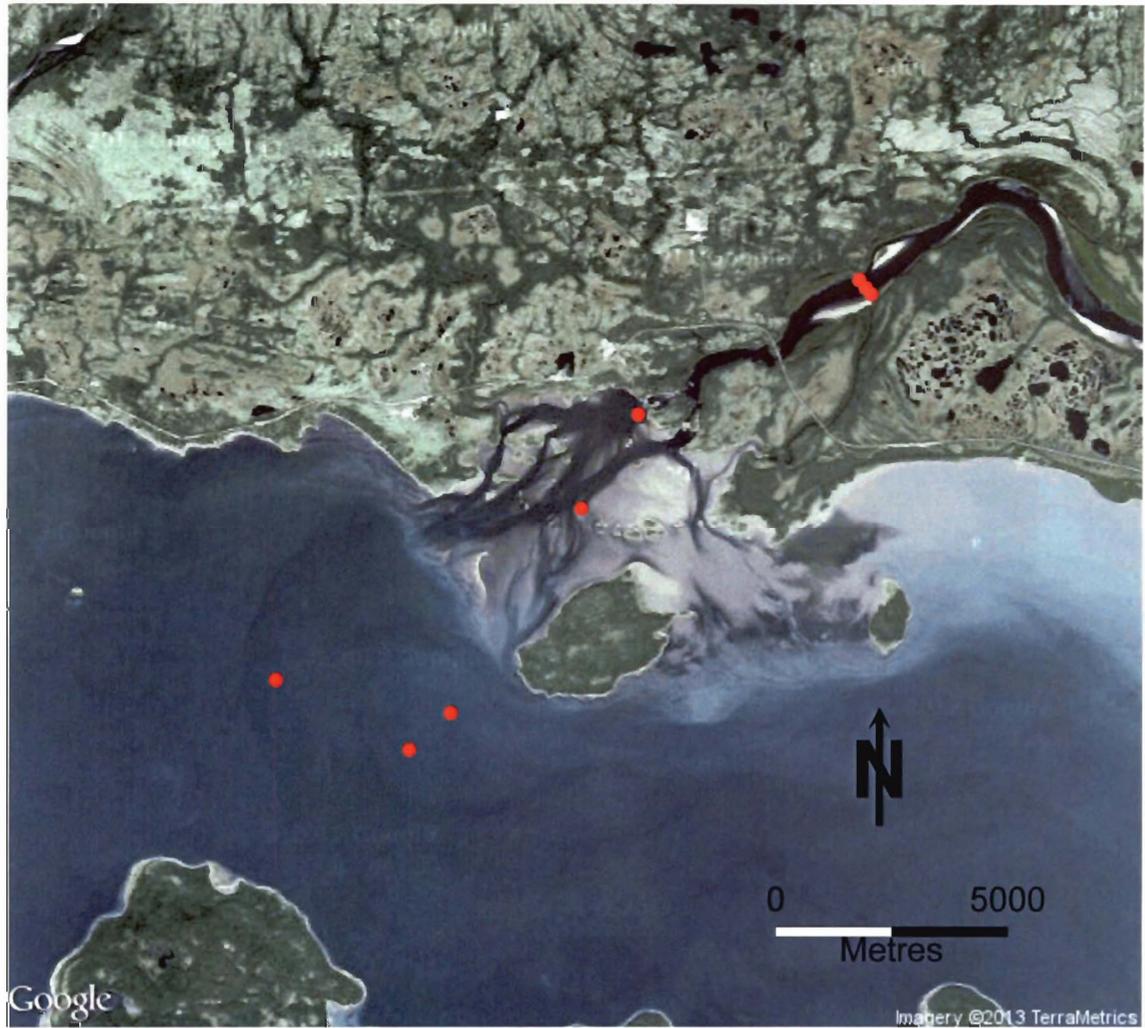


Figure 4.2: Stations d'échantillonnages de la rivière Romaine.



Figure 4.3: Stations d'échantillonnages de la rivière Manicouagan.



Figure 4.4: Stations d'échantillonnages de la rivière Aux-Outardes.

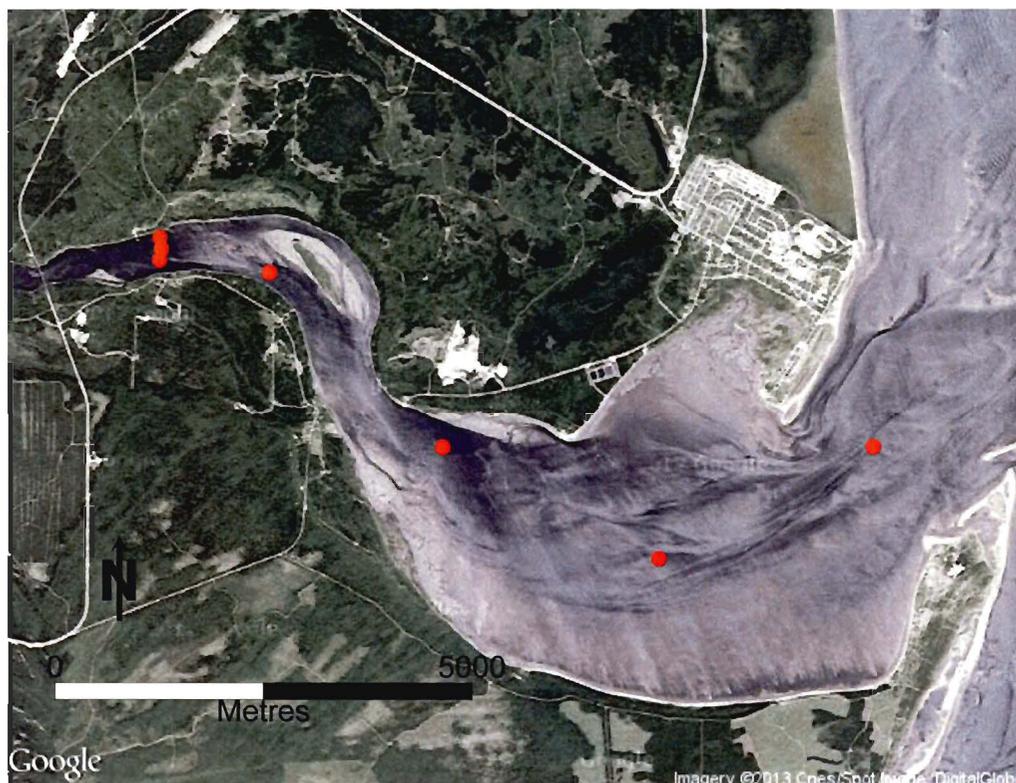


Figure 4.5: Stations d'échantillonnages de la rivière Betsiamites.

Annexe 2 : Calculs des
probabilités d'occurrences des
différences entre les rivières et
entre les saisons pour les
éléments chimiques des rivières
de la Côte-Nord.

Les analyses statistiques ont été réalisées sur les séries de données des concentrations des éléments chimiques. Des tests paramétriques de comparaison des moyennes (test t de Student) ont été réalisés lorsque les prérequis de normalité et de homoscedasticité avaient été validés. Lorsque les hypothèses initiales n'étaient pas validées, des tests non-paramétriques ont été réalisés (test de Wilcoxon). Les valeurs en gras présentent les différences significatives observées.

Tableau 4.4: Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le COD.

	Natashquan	Romaine	Mingan	St-Jean	Magpie	Moisie	Manicouagan	Outardes	Betsiamites
Natashquan	NA								
Romaine	0,003	NA							
Mingan	0,004	0,095	NA						
St-Jean	0,034	0,475	0,473	NA					
Magpie	0,004	0,272	0,861	0,444	NA				
Moisie	0,044	0,383	0,016	0,383	0,134	NA			
Manicouagan	$2 * 10^{-7}$	0,028	0,292	0,588	0,275	0,009	NA		
Outardes	0,135	0,071	0,011	0,094	0,006	0,434	$4 * 10^{-5}$	NA	
Betsiamites	0,818	0,003	0,003	0,028	0,018	0,038	$3 * 10^{-5}$	0,112	NA

Tableau 4.5: Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le NOD.

	Natashquan	Romaine	Mingan	St-Jean	Magpie	Moisie	Manicouagan	Outardes	Betsiamites
Natashquan	NA								
Romaine	0,640	NA							
Mingan	0,072	0,002	NA						
St-Jean	0,184	0,008	0,218	NA					
Magpie	0,082	0,002	0,521	0,383	NA				
Moisie	0,001	$4 * 10^{-6}$	0,530	0,139	0,898	NA			
Manicouagan	$4 * 10^{-5}$	$1 * 10^{-7}$	0,959	0,057	0,661	0,592	NA		
Outardes	$3 * 10^{-5}$	$2 * 10^{-9}$	1,000	0,064	0,633	0,678	0,829	NA	
Betsiamites	$5 * 10^{-5}$	$5 * 10^{-10}$	0,661	0,026	0,221	0,043	0,481	0,230	NA

Tableau 4.6: Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le POD.

	Natashquan	Romaine	Mingan	St-Jean	Magpie	Moisie	Manicouagan	Outardes	Betsiamites
Natashquan	1,000								
Romaine	0,034	1,000							
Mingan	0,081	0,601	1,000						
St-Jean	0,933	0,435	0,841	1,000					
Magpie	0,073	0,672	0,918	0,548	1,000				
Moisie	0,436	0,056	0,142	0,501	0,168	1,000			
Manicouagan	0,647	0,047	0,195	0,799	0,199	0,858	1,000		
Outardes	0,191	0,080	0,184	0,633	0,393	0,856	0,504	1,000	
Betsiamites	0,032	0,506	0,821	0,440	0,950	0,091	0,154	0,316	1,000

Tableau 4.7: Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le silicate.

	Natashquan	Romaine	Mingan	St-Jean	Magpie	Moisie	Manicouagan	Outardes	Betsiamites
Natashquan	1,000								
Romaine	0,856	1,000							
Mingan	0,063	0,068	1,000						
St-Jean	0,238	0,190	0,872	1,000					
Magpie	0,230	0,241	0,267	0,533	1,000				
Moisie	0,254	0,175	0,415	0,646	0,836	1,000			
Manicouagan	0,511	0,573	0,119	0,364	0,483	1,000	1,000		
Outardes	0,037	0,832	0,068	0,234	0,153	0,928	0,373	1,000	
Betsiamites	0,065	0,603	0,044	0,267	0,107	0,300	0,230	0,617	1,000

Tableau 4.8: Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le nitrite/nitrate.

	Natashquan	Romaine	Mingan	St-Jean	Magpie	Moisie	Manicouagan	Outardes	Betsiamites
Natashquan	1,000								
Romaine	0,251	1,000							
Mingan	0,354	0,145	1,000						
St-Jean	0,373	0,113	0,946	1,000					
Magpie	0,054	0,036	0,284	0,248	1,000				
Moisie	0,059	0,001	0,724	0,647	0,320	1,000			
Manicouagan	0,0000001	0,000000004	0,010	0,007	0,122	0,000003	1,000		
Outardes	0,001	0,00000001	0,029	0,087	0,898	0,002	0,0001	1,000	
Betsiamites	0,001	0,00000003	0,096	0,071	0,961	0,009	0,012	0,504	1,000

Tableau 4.9: Comparaison statistique des moyennes, rivière par rivière, pour le phosphate.

	Natashquan	Romaine	Mingan	St-Jean	Magpie	Moisie	Manicouagan	Outardes	Betsiamites
Natashquan	1,000								
Romaine	0,084	1,000							
Mingan	0,243	0,277	1,000						
St-Jean	0,207	0,358	0,985	1,000					
Magpie	0,617	1,000	0,788	0,774	1,000				
Moisie	0,142	0,734	0,957	0,970	0,693	1,000			
Manicouagan	0,739	0,345	0,510	0,481	0,823	0,537	1,000		
Outardes	0,132	0,520	0,916	0,578	0,483	0,509	0,550	1,000	
Betsiamites	0,680	0,152	0,600	0,660	0,301	0,394	0,566	0,494	1,000

Tableau 4.10: Comparaison statistique du ratio C/N entre les rivières.

	Natashquan	Romaine	Mingan	St-Jean	Magpie	Moisie	Manicouagan	Outardes	Betsiamites
Natashquan	1,000								
Romaine	0,173	1,000							
Mingan	0,017	0,057	1,000						
St-Jean	0,048	0,167	0,415	1,000					
Magpie	0,172	0,1468531469	0,5643133593	0,9757005714	1,000				
Moisie	0,0006	0,0003	0,6761	0,504	0,964	1,000			
Manicouagan	0,001	0,002	0,470	0,761	0,646	0,4908	1,000		
Outardes	0,002	0,005	0,352	0,959	0,502	0,216	0,622	1,000	
Betsiamites	0,005	0,009	0,313	0,954	0,509	0,159	0,494	0,827	1,000

Tableau 4.11: Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le COD.

	Printemps riv. nat.	Printemps riv. harna.	Été riv. nat.	Été riv. harna.	Automne riv. nat.	Automne riv. harna.	Hiver riv. nat.	Hiver riv. harna.
Printemps riv. nat.	1,00000							
Printemps_harna	0,16304	1,00000						
Été riv. nat.	0,10570	0,71558	1,00000					
Été riv. harna.	0,00087	0,16028	0,37602	1,00000				
Automne riv. nat.	0,89426	0,66578	0,78003	0,32838	1,00000			
Automne riv. harna.	0,76267	0,47807	0,66975	0,07802	0,92804	1,00000		
Hiver riv. nat.	0,01622	0,03455	0,03361	0,08177	0,10135	0,06703	1,00000	
Hiver riv. harna.	0,14979	0,33364	0,28043	0,70824	0,31656	0,23270	0,27552	1,00000

Tableau 4.12: Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le NOD.

	Printemps riv. nat.	Printemps riv. harna.	Été riv. nat.	Été riv. harna.	Automne riv. nat.	Automne riv. harna.	Hiver riv. nat.	Hiver riv. harna.
Printemps riv. nat.	1,00000							
Printemps riv. harna.	0,15874	1,00000						
Été riv. nat.	0,10950	0,27620	1,00000					
Été riv. harna.	0,00008	0,00002	0,01352	1,00000				
Automne riv. nat.	0,01240	0,08819	0,76124	0,07011	1,00000			
Automne riv. harna.	0,08032	0,29771	0,98233	0,10282	0,73991	1,00000		
Hiver riv. nat.	0,10274	0,22423	0,33019	0,57434	0,73016	0,55556	1,0000	
Hiver riv. harna.	0,41685	0,69712	0,91421	0,26154	0,76640	0,89900	0,33060	1,00000

Tableau 4.14: Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le Silicate.

	Printemps riv. nat.	Printemps riv. harna.	Été riv. harna.	Automne riv. nat.	Automne riv. harna.	Hiver riv. nat.	Hiver riv. harna.
Printemps riv. nat.	1,00000						
Printemps riv. harna.	0,04019	1,00000					
Été riv. harna.	0,00858	0,00844	1,00000				
Automne riv. nat.	0,00005	0,02449	0,00505	1,00000			
Automne riv. harna.	0,00015	0,01286	0,00606	0,74150	1,00000		
Hiver riv. nat.	0,00232	0,00985	0,10606	0,28876	0,35931	1,00000	
Hiver riv. harna.	0,01527	0,02065		0,39888	0,19232	0,14447	1,00000
			0,03395				

Tableau 4.15: Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le Nitrate.

	Printemps riv. nat.	Printemps riv. harna.	Été riv. nat.	Été riv. harna.	Automne riv. nat.	Automne riv. harna.	Hiver riv. nat.	Hiver riv. harna.
Printemps riv. nat.	1,00000							
Printemps riv. harna.	$7 * 10^{-15}$	1,00000						
Été riv. nat.	0,00251	0,00065	1,00000					
Été riv. harna.	$8 * 10^{-9}$	0,05300	0,05598	1,00000				
Automne riv. nat.	0,24203	0,03170	0,52625	0,04906	1,00000			
Automne riv. harna.	0,03186	0,72602	0,20633	0,94621	0,11636	1,00000		
Hiver riv. nat.	0,00002	0,70649	0,05855	0,54584	0,03742	0,58635	1,00000	
Hiver riv. harna.	0,00021	0,08141	0,00119	0,08164	0,00856	0,24272	0,51413	1,00000

Tableau 4.16: Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le Phosphate.

	Printemps riv. nat.	Printemps riv. harna.	Été riv. nat.	Été riv. harna.	Automne riv. nat.	Automne riv. harna.	Hiver riv. nat.	Hiver riv. harna.
Printemps riv. nat.	1,00000							
Printemps riv. harna.	0,91619	1,00000						
Été riv. nat.	0,17514	0,37556	1,00000					
Été riv. harna.	0,08127	0,02134	0,23777	1,00000				
Automne riv. nat.	0,73044	0,69201	0,04747	0,51031	1,00000			
Automne riv. harna.	0,03521	0,19440	0,88757	0,54977	0,33739	1,00000		
Hiver riv. nat.	0,84605	0,78821	0,20752	0,12961	0,84966	0,19048	1,00000	
Hiver riv. harna.	0,05450	0,01950	0,02269	0,17033	0,55556	0,05714	0,22495	1,00000

Tableau 4.17: Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le ratio C/N.

	Printemps riv. nat.	Printemps riv. harna.	Été riv. nat.	Été riv. harna.	Automne riv. nat.	Hiver riv. nat.	Hiver riv. harna.
Printemps riv. nat.	1,00000						
Printemps riv. harna.	0,12893	1,00000					
Été riv. nat.	0,03438	0,56293	1,00000				
Été riv. harna.	0,00090	0,00047	0,36761	1,00000			
Automne riv. nat.	0,21523	0,18781	0,83440	0,91429	1,00000		
Hiver riv. nat.	0,03118	0,37096	0,21674	0,66234	0,44196	1,00000	
Hiver riv. harna.	0,03493	0,16368	0,17300	0,90476	0,37907	0,92291	1,00000

Tableau 4.18: Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour l'azote total.

	Printemps riv. nat.	Printemps riv. harna.	Été riv. nat.	Été riv. harna.	Automne riv. nat.	Automne riv. harna.	Hiver riv. nat.	Hiver riv. harna.
Printemps riv. nat.	1,00000							
Printemps riv. harna.	0,00003	1,00000						
Été riv. nat.	0,00292	0,21818	1,00000					
Été riv. harna.	0,00000	0,00002	0,00014	1,00000				
Automne riv. nat.	0,05284	0,24559	0,57315	0,02050	1,00000			
Automne riv. harna.	0,00063	0,40372	0,24177	0,07049	0,12701	1,00000		
Hiver riv. nat.	0,00739	0,22423	0,20752	0,57434	0,41270	0,55556	1,00000	
Hiver riv. harna.	0,02201	0,35304	0,23806	0,59890	0,14386	0,60496	0,41762	1,00000

Tableau 4.19: Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour la concentration de Chlorophylle a.

	Printemps riv. nat.	Printemps riv. harna.	Été riv. nat.	Été riv. harna.	Automne riv. nat.	Automne riv. harna.	Hiver riv. nat.	Hiver riv. harna.
Printemps riv. nat.	1,00000							
Printemps riv. harna.	0,00708	1,00000						
Été riv. nat.	0,44736	0,05483	1,00000					
Été riv. harna.	0,11888	0,00161	0,64860	1,00000				
Automne riv. nat.	0,94495	0,08492	0,13740	0,17281	1,00000			
Automne riv. harna.	0,45659	0,18206	0,05944	0,05693	0,58010	1,00000		
Hiver riv. nat.	0,00143	0,01840	0,00027	0,00016	0,00316	0,00602	1,00000	
Hiver riv. harna.	0,00252	0,00190	0,00084	0,00110	0,01587	0,00420	0,73016	1,00000

Tableau 4.20: Comparaison statistique des moyennes, saison par saison, pour le rapport HNA/LNA.

	Printemps riv. nat.	Printemps riv. harna.	Été riv. nat.	Été riv. harna.	Automne riv. nat.	Automne riv. harna.	Hiver riv. nat.	Hiver riv. harna.
Printemps riv. nat.	1,00000							
Printemps riv. harna.	0,35189	1,00000						
Été riv. nat.	0,18311	0,05878	1,00000					
Été riv. harna.	0,66690	0,08839	0,45615	1,00000				
Automne riv. nat.	0,00072	0,00008	0,01166	0,00065	1,00000			
Automne riv. harna.	0,00268	0,00033	0,06758	0,00440	0,65489	1,00000		
Hiver riv. nat.	0,00072	0,00008	0,00014	0,00002	0,54204	0,97391	1,00000	
Hiver riv. harna.	0,00209	0,00033	0,11310	0,00110	0,97351	0,76959	0,90476	1,00000

