

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

**VARIABILITÉ OPTIQUE DES MASSES D’EAU DU FLEUVE SAINT-
LAURENT**

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise en géographie

en vue de l’obtention du grade de maître ès sciences

PAR

© **Zoe Amorena**

Août 2018

Composition du jury :

Prof. Michel Gosselin, président du jury, Université du Québec à Rimouski

Prof. Simon Bélanger, directeur de recherche, Université du Québec à Rimouski

Prof. Jean-François Lapierre, examinateur externe, Université de Montréal

Dépôt initial le 27 avril 2018

Dépôt final le 31 août 2018

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 adresser mes sincères remerciements à mon directeur de recherche, le professeur Simon Bélanger, de m'avoir accueilli dans le programme de géographie à l'Université du Québec à Rimouski et de m'avoir offert l'opportunité de travailler sur un sujet aussi stimulant. J'étais loin d'imaginer toutes les connaissances que j'allais acquérir en optique aquatique. Ta patience, tes encouragements (nombreux) et surtout ta passion pour la recherche m'ont donné le goût de persévérer et de mener à bien ce travail. Tu es une personne très importante à mes yeux car tu as fait de mes cinq années à Rimouski une expérience inoubliable tant sur le plan scientifique que personnel. Je garde un merveilleux souvenir des repas de Noël avec tes délicieuses pizzas !

Ce mémoire n'aurait pas pu aboutir sans les membres de mon comité d'évaluation. C'est pourquoi je veux remercier le professeur Michel Gosselin de l'Université du Québec à Rimouski et le professeur Jean-François Lapierre de l'Université de Montréal pour leurs commentaires et leurs suggestions. Merci d'avoir pris part à mon projet.

Je tiens également à remercier le professeur Jean-Jacques Frenette de l'Université du Québec à Trois-Rivières de m'avoir légué une partie de ses données récoltées lors de la campagne de terrain « Riverscape ». Grâce à elles, j'ai pu étudier la composition pigmentaire du seston et donner une tout autre ampleur à cette recherche.

Je remercie Thomas Jaegler pour son aide lors de mes débuts en laboratoire avec les mesures d'absorption particulaire ; Philippe Massicotte de m'avoir orienté en cartographie et pour ses nombreux conseils ; Mathieu Babin et Joannie Charrette qui m'ont accompagné dans l'analyse de mes échantillons par HPLC ; Alain Caron pour sa grande disponibilité lors de mes analyses statistiques ; Nicolas Casajus, Antoine Biehler et Frédéric Diotte pour leur appui très précieux avec

le langage de programmation *R*. J'adresse aussi toute ma gratitude aux membres du laboratoire d'optique Aquatique et de Télédétection (AquaTel – UQAR) ainsi qu'à mes camarades géographes pour leur soutien et leur belle énergie.

Je voudrais également remercier tous les amis que j'ai rencontrés depuis mon arrivée au Québec. J'étais loin d'imaginer toutes ces fantastiques découvertes relationnelles. Parmi elles, j'ai une pensée spéciale pour Catherine et Martin, mon coup de cœur amical qui m'a accompagné jusqu'au bout de cette aventure. Merci également à Anne et Émilien pour leur soutien affectif et leur disponibilité. Enfin, je remercie tendrement ma famille, mes proches et mes amis qui depuis l'autre bord de l'Atlantique m'ont encouragé et soutenu dans mes choix. Merci à ma grand-mère pour ses nombreux colis de figues séchées.

Avant de vous laisser avec la lecture de ce mémoire, j'aimerais terminer avec un point qui me tient particulièrement à cœur. Ces dernières années à côtoyer le Saint-Laurent (par les nombreuses ballades hivernales sur ses rives glacées et les sorties estivales à la voile) ont fait croître mon émerveillement quant à la diversité et à la beauté de ce grand fleuve. J'ai aussi constaté la forte fragilité de ses écosystèmes et l'urgence de les protéger et de les conserver. Alors, j'espère de tout cœur que nous saurons prendre les bonnes décisions pour le préserver.

RÉSUMÉ

Cette recherche traite de la variabilité des propriétés optiques des masses d'eau du fleuve Saint-Laurent de la sortie des Grands Lacs (Cornwall) jusqu'à l'embouchure de la rivière Chaudière près de la ville de Québec. L'objectif général est d'étudier la variabilité de la couleur de l'eau en fonction des propriétés optiques des substances optiquement actives (SOA) et leur impact sur la composition pigmentaire du phytoplancton. Pour ce faire, des mesures radiométriques multispectrales ont été réalisées à 44 stations dans le Saint-Laurent lors d'une campagne d'échantillonnage en juillet 2013 afin de déterminer les propriétés optiques apparentes des masses d'eau, soit la réflectance et le coefficient d'atténuation diffus de l'éclairement descendant dans la colonne d'eau. En parallèle, les spectres d'absorption de la lumière par le phytoplancton ($a_{ph}(\lambda)$), les particules non algales ($a_{nap}(\lambda)$) et la matière organique dissoute colorée ($a_{MODC}(\lambda)$) ainsi que les concentrations pigmentaires ont été mesurés sur des échantillons de surface. Deux méthodes de classifications appliquées aux mesures de réflectance ont été testées. La première se base sur l'échelle de couleur de Forel-Ule (FU) et la deuxième sur une analyse en composantes principales des spectres de réflectance. Les deux méthodes ont révélées une importante variabilité spatiale de la couleur de l'eau le long de l'axe fluvial du Saint-Laurent. La méthode FU a permis d'identifier neuf classes optiques d'eau allant du vert au brun et s'est révélée un excellent indicateur du coefficient d'atténuation diffus spectral de la lumière dans la colonne d'eau. Les mesures d'absorption des SOA ont permis de mettre évidence la dominance de la MODC et les NAP dans les courtes et les longues longueurs d'onde respectivement dans le bilan d'absorption. De plus, l' $a_{MODC}(443)$ et l' $a_{nap}(443)$ ont tendance à augmenter en fonction de la classe FU. La contribution du phytoplancton à l'absorption totale de la lumière reste marginale dans tous les types d'eau et il n'y a pas de relation avec les classes FU. Cependant, on observe une forte absorption spécifique du phytoplancton ($a_{ph}^*(\lambda)$) – en comparaison avec les eaux océaniques – qui diminue en fonction de la concentration de chlorophylle *a*. Les fortes valeurs de $a_{ph}^*(\lambda)$ suggèrent que les populations de phytoplancton dans le Saint-Laurent sont de petite taille et qu'il y a une augmentation rapide de l'empilement des pigments (en anglais sous le terme de « *packaging effect* ») avec l'augmentation de la biomasse. Pour finir, les analyses pigmentaires ont permis d'identifier 16 pigments dont trois groupes de pigments qui se distinguent. On remarque l'importance des pigments caroténoïdes ainsi qu'un certain regroupement pigmentaire selon la classe FU, suggérant une relation faible mais significative entre la couleur de l'eau et la composition pigmentaire. Ces résultats permettront d'améliorer les modèles bio-optiques utilisés en télédétection dans le but de suivre la qualité optique des eaux du Saint-Laurent.

Mots clés : absorption spectrale, substances optiquement actives, pigments, phytoplancton, couleur de l'eau, propriétés optiques, eaux intérieures, télédétection

ABSTRACT

This research deals with the variability of the optical properties of water bodies in the St. Lawrence River from the Great Lakes (Cornwall) to the mouth of the Chaudière River near Quebec City. The general objective is to study the variability of watercolor as a function of the absorption properties of optically active constituents (OAC) and their impact on the pigment composition of phytoplankton. To achieve this, multispectral radiometric measurements were taken at 44 stations in the St. Lawrence River during a sampling campaign in July 2013 to determine the apparent optical properties (AOPs) of water bodies, namely the reflectance and the diffuse attenuation of downward irradiance in the water column. In parallel, light absorption spectra by phytoplankton ($a_{ph}(\lambda)$), non-algal particles ($a_{nap}(\lambda)$) and colored dissolved organic matter ($a_{CDOM}(\lambda)$) as well as pigment concentrations have been measured on discrete surface water samples. Two methods of classifications applied to reflectance measurements have been tested. The first is based on the Forel-Ule color scale (FU) and the second on a principal component analysis on the reflectance spectra. Both methods revealed significant spatial variability in the watercolor along the river axis of the St. Lawrence River. The FU method allowed identifying nine optical classes of water ranging from green to brown and proved to be an excellent indicator of the spectral diffuse attenuation coefficient of downward irradiance in the water column. The absorption spectra of the OACs have demonstrated the dominance of the CDOM and the NAP in the short and long wavelengths, respectively, in the absorption budget. In addition, the $a_{MODC}(443)$ and the $a_{nap}(443)$ tend to increase depending on the FU class. The contribution of phytoplankton to the total light absorption remains marginal in all types of water and there is no relationship with the FU classes. However, we found a high phytoplankton specific absorption coefficient ($a_{ph}^*(\lambda)$) – in comparison with oceanic waters – which decreases with the concentration of chlorophyll *a*. The large values of $a_{ph}^*(\lambda)$ suggest that the phytoplankton populations in the St. Lawrence are small increasing their efficiency to absorb light and that there is a rapid increase of the pigment packing with increasing biomass. Finally, the pigment analyzes identified 16 pigments including three groups of pigments that stand out. We note the importance of carotenoid pigments and a certain pigment grouping according to the FU class, suggesting a weak but significant relationship between the color of the water and the pigment composition. These results will improve the bio-optical models used in remote sensing in order to monitor the optical quality of the St. Lawrence waters.

Keywords : spectral absorption, optically active constituents, pigments, phytoplankton, watercolor, optical properties, inland waters, remote sensing

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	VII
RÉSUMÉ	IX
ABSTRACT.....	XI
TABLE DES MATIÈRES.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES FIGURES.....	XVII
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	XXI
LISTE DES SYMBOLES	XXIII
1. INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1. Problématique	1
1.2. Objectifs de l'étude	7
1.3. Concepts fondamentaux.....	8
<i>1.3.1. Qualité de l'eau et turbidité.....</i>	<i>8</i>
<i>1.3.2. Qualité optique de l'eau.....</i>	<i>13</i>
<i>1.3.3. Couleur de l'eau</i>	<i>16</i>
<i>1.3.4. Composition pigmentaire et absorption de la lumière par le phytoplancton</i>	<i>19</i>
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	25
2.1. Site d'étude et échantillonnage.....	25
2.2. Mesures discrètes	29
<i>2.2.1. Mesures physico-chimiques.....</i>	<i>29</i>
<i>2.2.2. Mesures d'absorption particulière</i>	<i>30</i>
<i>2.2.3. Mesures d'absorption de la matière organique dissoute colorée.....</i>	<i>33</i>
<i>2.2.4. Mesures pigmentaires</i>	<i>34</i>

2.3.	Mesures optiques <i>in situ</i>	39
2.3.1.	<i>Propriétés optiques apparentes</i>	39
2.3.2.	<i>Propriétés optiques inhérentes in situ.....</i>	40
2.4.	Analyses statistiques.....	41
2.4.1.	<i>Classification optique des eaux du Saint-Laurent</i>	42
2.4.2.	<i>Données pigmentaires.....</i>	44
3.	RÉSULTATS.....	47
3.1.	Conditions environnementales pendant l'échantillonnage.....	47
3.2.	Couleur de l'eau, réflectance et atténuation spectrale de la lumière.....	49
3.2.1.	<i>Classification selon l'échelle de Forel-Ule.....</i>	49
3.2.2.	<i>Classification selon l'analyse en composantes principales.....</i>	50
3.3.	Spectres d'absorption et bilan	54
3.4.	Variabilité de la chlorophylle <i>a</i> et de l'absorption phytoplanctonique	60
3.5.	Biomasse et composition pigmentaire.....	62
3.5.1.	<i>Variabilité des caroténoïdes photoprotecteurs (PPC) et photosynthétiques (PSP).....</i>	62
3.5.2.	<i>Analyse en composantes principales des assemblages pigmentaires</i>	66
4.	DISCUSSION	69
4.1.	Classification optique.....	69
4.2.	Bilan d'absorption et variabilité spectrale de l'absorption	72
4.3.	Absorption phytoplanctonique	73
4.4.	Composition pigmentaire et couleur de l'eau.....	74
CONCLUSION GÉNÉRALE		77
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		81

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Temps de rétention relatifs (TR) par ordre d'apparition sur les chromatogrammes des 16 pigments identifiés par HPLC grâce aux standards (détection en absorbance à 450 nm pour les pigments et à 412 nm pour les phéopigments).	36
Tableau 2.2. Caractéristiques des pigments retrouvés sur le site d'étude et analysés par HPLC. Adapté de Roy <i>et al.</i> (2011).	37
Tableau 3.1. Paramètres physico-chimiques échantillonnés par station.	48
Tableau 3.2. Concentration des pigments analysés par HPLC selon la valeur moyenne, minimale et maximale ($\mu\text{g L}^{-1}$) ainsi que selon différents regroupements pigmentaires (PPC, PPS et PSP).....	63

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1.** Turbidité le long de l'axe fluvial du Saint-Laurent par masse d'eau : nord, centrale et sud. (« LSF » pour le lac Saint-François, « LSL » pour le lac Saint-Louis, « LSP » pour le lac Saint-Pierre, « FE » pour l'estuaire fluvial, et « ETZ » pour la zone de transition estuarienne). Figure tirée de Frenette *et al.* (2012). 12
- Figure 1.2.** Facteurs anthropiques et naturels de la qualité optique de l'eau. Schéma modifié d'après Julian *et al.* (2013). 16
- Figure 1.3.** Variabilité optique de la couleur de l'eau observée dans le fleuve Saint-Laurent lors de la campagne d'échantillonnage « Riverscape » à l'été 2013. A) confluence de la rivière Richelieu (station 21b ; Fig. 2.1.B.), B) eaux riches en MODC de la rivière Saint-Maurice (station 38/38b ; Fig. 2.1.C), et C) eaux turbides de la rivière Nicolet (station 29 ; Fig. 2.1.B.). Crédit photo : Julien Pommier et Simon Bélanger. 18
- Figure 1.4.** Spectres d'absorption spécifique des pigments déterminés par HPLC. Figure tirée de Bricaud *et al.* (2004). 22
- Figure 2.1.** Cartes localisant les principaux tributaires et les stations échantillonnées le long de l'axe fluvial du Saint-Laurent de la sortie des Grands Lacs à la rivière Chaudière. Le site d'étude est divisé en plusieurs sections : A) de Cornwall à Repentigny incluant la métropole montréalaise (...) 27
- (Suite Fig. 2.1.)** (...) B) la région du lac Saint-Pierre, C) de la rivière Saint-Maurice à la rivière Saint-Anne, et D) de la rivière Jacques-Cartier à la rivière Chaudière. La couleur associée à chaque station correspond à la classification de la couleur de l'eau apparente selon l'échelle de Forel-Ule (voir section 2.4.1.) 28
- Figure 3.1.** A) Valeurs de réflectance (R_{rs}) et B) d'atténuation (K_d) pour les longueurs d'onde de 400 à 800 nm ; C) analyse en composantes principales (ACP) de la réflectance pour l'ensemble des stations échantillonnées (la distribution des stations est représentée selon la classification de la

couleur de l'eau apparente par l'échelle de Forel-Ule), et D) dendrogramme sur l'analyse en composantes principales des valeurs de réflectance.....	52
(Suite Fig. 3.1.)	53
Figure 3.2. IOP par classes FU : A) absorption du phytoplancton à 443 nm, B) absorption du phytoplancton à 676 nm, C) absorption des particules non-algales à 443 nm, D) pente spectrale des particules non-algales de 300 à 500 nm, E) absorption de la matière organique dissoute colorée à 443 (λ), et E) pente spectrale de la matière organique dissoute colorée de 350 à 500 nm.	57
Figure 3.3. Bilan de la contribution relative de la matière organique dissoute colorée (MODC), des particules non algales (NAP) et du phytoplancton (ph) à l'absorption totale, pour toutes les stations échantillonnées et dans quatre régions spectrales : 380 nm (ultraviolet), 443 nm (bleu), 555 nm (vert), et 676 nm (rouge). La couleur associée à chaque station correspond à la classification de la couleur de l'eau apparente selon l'échelle de Forel-Ule.....	58
Figure 3.4. Variabilité des spectres d'absorption : totale (a_{tot}), de l'eau pure (a_w), de la matière organique dissoute colorée (a_{MODC}), du phytoplancton (a_{ph}) et des particules non-algales (a_{nap}) de 400 à 700 nm à différentes stations échantillonnées : A) 11 (FU11), B) 14 (FU13), C) 17 (FU12), D) 38 (FU17), E) BSA1 (FU16), et (F) 41 (FU14). L'échelle de l'axe des y varie selon les stations.	59
Figure 3.5. Concentration de la chlorophylle <i>a</i> totale ($\mu\text{g L}^{-1}$) par classes de couleurs FU.....	60
Figure 3.6. (A) Variabilité de l'absorption du phytoplancton à 676 nm et (B) de l'absorption spécifique du phytoplancton à 676 nm en fonction de la chlorophylle <i>a</i> et en comparaison des valeurs observées dans Bricaud <i>et al.</i> (1995).	61
Figure 3.7. Concentration de la chlorophylle <i>a</i> totale (TChl- <i>a</i>) et concentration cumulée des autres pigments phytoplanctoniques ; A) en valeurs absolues ($\mu\text{g L}^{-1}$), et B) en valeurs relatives (%) (voir le Tableau 3.2. pour les acronymes).	64
Figure 3.8. Concentration de la chlorophylle totale (TChl), des pigments photosynthétiques caroténoïdes (PSC), des pigments photoprotecteurs caroténoïdes (PPC), de la lutéine, de la	

phéophytine *a*, de la néoxanthine, et de la phéophorbide *a* ; A) en valeurs absolues ($\mu\text{g L}^{-1}$), et B) en valeurs relatives (%). Le diagramme montre les proportions moyennes relatives des regroupements (%). 65

Figure 3.9. Analyse en composantes principales des pigments A) et C) par facteurs (pigments) ; B) et D) par individus (stations). 67

Figure 3.10. Bâton brisé de l'analyse en composantes principales sur les pigments. 68

Figure 3.11. Dendrogramme de l'analyse en composantes principales sur les pigments. 68

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

ACP	Analyse en composantes principales
AOP	Propriétés optiques apparentes
AP	Particules algales
Chl-<i>a</i>	Chlorophylle <i>a</i>
DO	Oxygène dissout
DOC	Carbone organique dissout
DN	Azote dissout
DP	Phosphore dissout
FSL	Fleuve Saint-Laurent
FU	Forel-Ule
FUME	Forel-Ule MERIS
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
IOP	Propriétés optiques inhérentes
IS	Sphère intégrante
MES	Matière en suspension
MIP	Matière inorganique particulaire
MODC	Matière organique dissoute colorée (en anglais sous le terme de « <i>colored dissolved organic matter</i> » (CDOM))
MOC	Matière organique dissoute
MOP	Matière organique particulaire
NAP	Particules non-algales
PH	Phytoplancton
PPC	Caroténoïdes photoprotecteurs mesurés par HPLC
PSC	Caroténoïdes photosynthétiques mesurés par HPLC

PSP	Pigments photosynthétiques mesurés par HPLC
QO	Qualité de l'eau
QOE	Qualité optique de l'eau
R	Réflectance
RPA	Radiation photosynthétiquement active
SI	Standards internes
SOA	Substances optiquement actives (en anglais sous le terme de « <i>optically active constituents</i> » (OAC))
SS	Sédiments en suspension
T	Température
TChl-<i>a</i>	Chlorophylle <i>a</i> totale
TOC	Carbone organique total
TN	Azote total
TP	Phosphore total
TPig	Total des pigments
T-R	Transmittance-Réflectance
UTN	Unité de turbidité néphélométrique
YSI	Sonde multiparamètres de la qualité de l'eau

LISTE DES SYMBOLES

λ	Longueur d'onde de la lumière (nm)
$a_{MODC}(\lambda)$	Coefficient d'absorption de la matière organique dissoute colorée (m^{-1})
$a_{nap}(\lambda)$	Coefficient d'absorption des particules non-algales (m^{-1})
$a_p(\lambda)$	Coefficient d'absorption des particules algales (m^{-1})
$a_{ph}(\lambda)$	Coefficient d'absorption du phytoplancton (m^{-1})
$a_{tot}(\lambda)$	Coefficient d'absorption total (m^{-1})
$a_w(\lambda)$	Coefficient d'absorption de l'eau pure (m^{-1})
$b(\lambda)$	Coefficient de diffusion total (m^{-1})
$\beta(\lambda)$	Coefficient angulaire de diffusion (m^{-1})
$b_b(\lambda)$	Coefficient de rétrodiffusion (m^{-1})
$b_p(\lambda)$	Coefficient de diffusion des particules (m^{-1})
c	Coefficient d'atténuation (m^{-1})
$E_d(\lambda)$	Éclairement descendant ($W\ m^{-2}$)
$E_u(\lambda)$	Éclairement ascendant ($W\ m^{-2}$)
f	Facteur d'amplification
F	Aire occupée par les particules sur le filtre (m^{-2})
$K_d(\lambda)$	Coefficient d'atténuation diffuse (m^{-1})
$OD(\lambda)$	Densité optique
$ODf_{ap}(\lambda)$	Densité optique des particules algales
$ODf_{anap}(\lambda)$	Densité optique des particules non-algales
$ODr(\lambda)$	Densité optique du filtre de référence (sans la matière en suspension)
$ODs(\lambda)$	Densité optique de l'échantillon (avec la matière en suspension)
$R_{rs}(\lambda)$	Réflectance spectrale
V	Volume d'eau filtrée pour l'échantillon (m^{-3})

1. INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1. Problématique

Le Québec est un territoire recouvert à 10 % d'eau douce. Avec 4 500 rivières et un demi-million de lacs, il concentre 3 % des réserves d'eau douce renouvelables de la planète et pas moins de 40 % de cette eau se retrouve dans le bassin hydrographique du Saint-Laurent (Gouvernement du Québec, 2002). Ce cours d'eau, qui fait partie des trois principaux fleuves d'Amérique du Nord (Environnement Canada, 1993), prend sa source dans les Grands Lacs et rejoint l'océan Atlantique après avoir parcouru 1 500 km. Le système Saint-Laurent peut être assimilé à un petit océan avec sa superficie de 1 344 200 km² divisée entre le fleuve, l'estuaire – fluvial et moyen – et le golfe (Levasseur *et al.*, 2009). Entre Cornwall et Québec, le Saint-Laurent reçoit les eaux de nombreux tributaires et est sillonné par trois lacs fluviaux (Saint-François, Saint-Louis et Saint-Pierre). L'apport de ces différentes masses d'eaux et des nombreuses zones discontinues confère au Saint-Laurent le caractère de mosaïque fluviale complexe et engendre une grande variabilité spatiale des propriétés physico-chimiques de l'eau (Frenette *et al.*, 2012). Le Saint-Laurent possède une très grande diversité d'écosystèmes aquatiques qui servent d'habitats pour des espèces floristiques (en particulier la végétation des milieux humides telle que les plantes vasculaires et les macroalgues) et faunistiques (poissons, invertébrés, oiseaux et mammifères) – dont certaines sont exotiques – très variées (Environnement Canada, 2008). Même si les programmes de suivi de l'état du Saint-Laurent diagnostiquent sa santé globale actuelle comme intermédiaire à bonne, il demeure un écosystème

fortement vulnérable et particulièrement en ce qui concerne la qualité de l'eau, la biodiversité et les milieux humides.

Dans les années 1970, le doublement de la démographie sur les rives du Saint-Laurent et de ses affluents ainsi que la forte croissance des activités industrielles et agricoles, ont contribué à la dégradation de la qualité de l'eau. Parmi leurs conséquences, on remarque l'augmentation des problèmes d'eutrophisation ainsi que de la turbidité dans les cours d'eau et les lacs du bassin versant du Saint-Laurent (Hudon et Carignan, 2008). L'impact de l'agriculture avec notamment l'application de fertilisants et l'augmentation de l'érosion des sols sur la qualité des cours d'eau est reconnu comme un problème mondial (Foley *et al.*, 2005). Il s'agit malheureusement d'une dégradation qui s'effectue lentement et les impacts s'observent au fil du temps. Alors que la qualité de l'eau est bonne sur les premiers 260 kilomètres du Saint-Laurent, elle se dégrade rapidement en aval de Montréal, particulièrement dans le lac Saint-Pierre. Cette dégradation n'est pas très surprenante compte tenu du fait que cinq grands tributaires (les rivières Outaouais, Assomption, Richelieu, Yamaska et Saint-François) – drainant environ 50 % des terres agricoles cultivées au Québec (1.85 million ha en 2001, Statistique Canada, 2001) – se jettent dans le fleuve entre Montréal et le lac Saint-Pierre. De plus, à partir de Montréal, le Saint-Laurent reçoit les effluents de plus de 3 millions de personnes. La concentration moyenne de phosphore total passe de 8 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (Cornwall) à 14 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (en aval de Montréal) puis à 36 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (Québec) (Hudon et Carignan, 2008). Les effluents municipaux et les tributaires agricoles représentent environ 15 % et 85 % des charges de phosphore apportées au lac Saint-Pierre (Hudon et Carignan, 2008). Enfin, le lac Ontario (Grands Lacs) agit comme un énorme bassin de sédimentation à la source du Saint-Laurent, car même si ses eaux sont faibles en éléments nutritifs elles apportent des charges considérables grâce à leur débit (Hudon et Carignan, 2008).

De surcroît, le réchauffement climatique a également un impact sur la santé des écosystèmes du Saint-Laurent en entraînant des déséquilibres importants (p. ex. croissance des cyanobactéries et des espèces envahissantes, pollution, augmentation de la température de l'eau, baisse du niveau de l'eau, érosion côtière, etc.). Au Québec, la majorité des espèces les plus menacées se concentrent dans le corridor du Saint-Laurent (fluvial et marin). Parmi elles, des poissons (p. ex. dard de sable, bec-de-lièvre, bar rayé, anguille), des mammifères marins (p. ex. béluga, phoque commun), mais aussi des mollusques, des animaux vertébrés et des plantes vasculaires (Tardif *et al.*, 2005).

La lumière dans les milieux aquatiques joue un rôle fondamental sur la physique de l'environnement et sur les processus photo-biologiques comme la production primaire (Kirk, 1994). Dans les environnements peu profonds, les producteurs primaires sont en compétition pour la lumière. On parle ici du phytoplancton qui vit en suspension dans la colonne d'eau, mais aussi des espèces végétales aquatiques comme les macroalgues, les épiphytes et le micro-phytobenthos. En plus des organismes vivants, la lumière peut également être captée (ou absorbée) par les substances organiques colorées dissoutes et/ou particulaires (détritiques ou minérales) non vivantes qui réduisent la profondeur de la zone euphotique, c.-à-d. la couche où l'on trouve des radiations photosynthétiquement actives (RPA) qui sont nécessaires à la photosynthèse. Ces substances sont particulièrement abondantes dans les milieux fluviaux et dominant souvent le bilan d'absorption des RPA. La contribution relative et l'abondance des substances dites « optiquement actives » (les SOA) déterminent la couleur de l'eau. Dans la portion fluviale du Saint-Laurent, on peut aisément distinguer plusieurs masses d'eau optiques à partir d'images satellitaires multispectrales (Frenette *et al.*, 2006, 2012). Frenette *et al.* (2012) illustrent notamment que la « couleur de l'eau » conditionne jusqu'à un certain point la structure des communautés phytoplanctoniques dans le paysage fluvial du Saint-

Laurent. Plus précisément, ils ont montré que les apports de matière allochtone (dissoute et particulaire) modifiaient l'environnement spectral subaquatique en réduisant progressivement la disponibilité de la lumière bleue et verte entre la sortie des Grands Lacs et l'estuaire du Saint-Laurent. La conséquence de ce changement de la qualité spectrale de la lumière s'est traduite par une diminution graduelle du nombre total de cellules de phytoplancton et une diminution de la contribution relative des plus petites cellules (picophytoplancton de 0,2 à 2 μm de diamètre) au nombre total de cellules. De plus, une corrélation relativement forte a été observée entre le ratio de lumière bleu-vert et le ratio entre les cyanobactéries et les eucaryotes, suggérant un lien direct entre la couleur de la lumière subaquatique et la structure des communautés phytoplanctoniques (Frenette *et al.*, 2012).

La structure des communautés phytoplanctoniques peut être déterminée par diverses techniques plus ou moins récentes et qui ont chacune des avantages et des inconvénients. Traditionnellement, la microscopie était employée pour définir les groupes d'algues dominants (Utermöhl von H., 1931 ; Brock, 1978). Cependant, cette méthode – toujours utilisée et pertinente – ne permet pas de détecter les cellules de très petite taille ($< 3\text{--}5 \mu\text{m}$). Frenette *et al.* (2012) ont employé la cytométrie en flux afin de caractériser les classes de tailles inférieures à 20 μm de diamètre permettant de dénombrer le picophytoplancton et le nanophytoplancton (2–20 μm) et de distinguer les eucaryotes des procaryotes (c.-à-d. le phytoplancton eucaryote des cyanobactéries). Les communautés de phytoplancton peuvent également être caractérisées en étudiant la composition pigmentaire de leur appareil photosynthétique. La composition pigmentaire sera à la fois dictée par le type de micro-organismes et par la photoadaptation des organismes aux conditions d'éclairement. L'identification des assemblages pigmentaires grâce à la technique HPLC (*High Performance Liquid*

Chromatography) est utilisée pour compléter les méthodes de taxonomie classique depuis le milieu des années 1980 (Roy *et al.*, 1996).

Dans les eaux naturelles, les pigments photosynthétiques du phytoplancton peuvent être difficiles à séparer à cause de leur faible concentration et de leur similarité (ressemblance des structures). On sait que la chlorophylle *a* est un bon indicateur du développement du phytoplancton et l'un des principaux agents producteurs de la couleur de l'eau, car il détermine en grande partie les propriétés optiques à la surface de l'eau (Morel et Prieur, 1977). De nombreuses études ont investigué la signature pigmentaire des algues et ont montré que certains pigments se développent dans des groupes d'algues spécifiques (Wright *et al.*, 1991 ; Jeffrey *et al.*, 1997 ; Vidussi *et al.*, 2001, 2004). Par exemple, la fucoxanthine est un pigment brunâtre qui existe dans la plupart des diatomées, la zéaxanthine principalement dans les cyanobactéries et les prochlorophytes, alors que l'alloxanthine se trouve uniquement dans les cryptophycées (Vidussi *et al.*, 2001). Le développement des méthodes basées sur l'analyse des pigments en parallèle avec les méthodes de taxonomie classique a mené au déploiement des méthodes de chemotaxonomie pour l'identification des groupes fonctionnels de phytoplancton (IOCCG, 2015). Le programme de matrice de factorisation CHEMTAX (CHEMical TAXonomy) a été appliqué dans plusieurs environnements marins pour estimer la biomasse phytoplanctonique des classes algales grâce aux concentrations pigmentaires déterminées par la méthode HPLC (Mackey *et al.*, 1996 ; Jeffrey *et al.*, 1997 ; Coupel *et al.*, 2012 ; Eker-Develi *et al.*, 2012). Mais la composition pigmentaire dans les environnements d'eau douce (Descy *et al.*, 2005, 2009 ; Schlüter *et al.*, 2006, 2016 ; Tamm *et al.*, 2015) reste moins bien connue que dans les milieux marins.

Effectivement, les études se sont beaucoup consacrées à déterminer la composition pigmentaire et les propriétés optiques inhérentes (IOP) dans les eaux océaniques. Celles-ci, qui ont une configuration optique simple (Gordon, 1975 ; Kirk, 1994) sont essentiellement dominées par le phytoplancton dont la chlorophylle *a* est le principal pigment. Au contraire, les eaux intérieures et côtières ont des conditions optiques plus complexes car elles sont très souvent dominées par les particules inorganiques terrestres en suspension et la matière organique dissoute colorée. C'est pourquoi, l'utilisation en télédétection des algorithmes et des modèles basés uniquement sur la chlorophylle *a* n'est pas valide dans les eaux intérieures et côtières. Une meilleure compréhension des processus qui agissent dans le comportement optique des substances optiquement actives (SOA) et la quantification de leur variabilité dans les IOP permettra de mieux utiliser les images satellites pour suivre l'évolution de la couleur de l'eau à des échelles spatiales et temporelles plus grandes.

La santé du Saint-Laurent est en lien direct avec la qualité de ses eaux et de ses habitats. À ce jour, peu d'études à l'échelle fluviale du Saint-Laurent (Frenette *et al.*, 2012 ; Massicotte *et al.*, 2013a, b) se sont intéressées aux relations entre la couleur de l'eau et les propriétés d'absorption spectrale des substances dissoutes colorées (MODC), des particules non-algales (NAP) et des pigments phytoplanctoniques. Or, le bilan d'absorption des SOA est important pour quantifier les processus photochimiques en milieux aquatiques comme la production primaire et la photochimie de la matière dissoute. Cette étude permettra d'accroître nos connaissances sur la photoadaptation du phytoplancton dans un environnement fluvial par le biais de l'analyse des pigments par HPLC et de ses propriétés d'absorption de la lumière. C'est donc dans le but de mieux comprendre les interactions entre les substances optiquement actives et la lumière et d'acquérir des connaissances sur la couleur de l'eau dans le fleuve Saint-Laurent que cette recherche est appliquée.

1.2. Objectifs de l'étude

Considérant la grande variabilité des sources de SOA et la complexité des processus écologiques qui modifient la qualité optique des masses d'eaux du Saint-Laurent, on s'attend à ce que les propriétés optiques des SOA soient très variables le long de l'axe fluvial du Saint-Laurent. Cette variabilité n'a été que partiellement décrite dans la littérature (p. ex. Frenette *et al.*, 2003, 2006, 2012). Or, une meilleure compréhension de cette dernière s'avère cruciale pour comprendre l'impact des SOA sur la qualité optique de l'eau, sur la composition pigmentaire du phytoplancton et pour mieux interpréter les images satellitaires. L'**objectif général** de ce mémoire est d'étudier la variabilité de la couleur de l'eau en fonction des propriétés optiques des SOA et leur impact sur la composition pigmentaire du phytoplancton le long du tronçon fluvial du Saint-Laurent. Ce travail s'inscrit également dans le cadre des recherches sur la télédétection des milieux aquatiques qui proposent des outils permettant de cartographier la couleur de l'eau ainsi que les SOA de manière systématique et continue.

Les **objectifs spécifiques** sont : (1) documenter la variabilité spatiale de la couleur de l'eau extraite à partir de mesures radiométriques multispectrales réalisées dans la colonne d'eau ; (2) documenter la variabilité des coefficients d'absorption de la lumière des principales SOA (la matière organique dissoute colorée, les particules non-algales et les pigments phytoplanctoniques) ; et (3) analyser la composition pigmentaire du phytoplancton dans les différentes masses d'eau optique qui composent le fleuve Saint-Laurent.

L'hypothèse de cette recherche – à l'instar des observations rapportées par Frenette *et al.* (2012) – est qu'il existe une relation entre la couleur de l'eau et la composition pigmentaire le long du tronçon fluvial du Saint-Laurent. Les masses d'eau en provenance des tributaires du nord et du

sud influenceraient de façon significative la composition pigmentaire des communautés phytoplanctoniques et par conséquent leurs propriétés spectrales d'absorption de la lumière. Ainsi, cette étude se démarque des recherches antérieures car elle comprend une description plus précise des propriétés optiques des eaux du Saint-Laurent (atténuation, absorption et réflectance spectrale) afin d'expliquer le rôle des substances optiquement actives dans le « climat lumineux subaquatique ». Il s'agit aussi d'une première tentative de mettre en relation les pigments phytoplanctoniques (grâce à des données pigmentaires) avec la couleur de l'eau. Enfin, ces données pourront servir à améliorer les algorithmes utilisés en télédétection afin de suivre la qualité optique des eaux du Saint-Laurent.

Les données de cette étude ont été collectées à bord du navire de recherche le *Lampsilis* de l'Université du Québec à Trois-Rivières lors de la campagne d'échantillonnage « Riverscape » en juillet 2013. La mission s'est déroulée dans le fleuve Saint-Laurent depuis la ville de Cornwall située à la sortie des Grands Lacs jusqu'à l'embouchure de la rivière Chaudière. Avant de détailler l'ensemble des travaux effectués (Chapitre 2), certains concepts fondamentaux sont présentés afin de permettre au lecteur de mieux comprendre la portée de cette étude.

1.3. Concepts fondamentaux

1.3.1. Qualité de l'eau et turbidité

La « qualité de l'eau » est un concept plus ou moins bien défini et est souvent relative à un ensemble de critères ou de normes qui dépendent de son usage. Par exemple, au Québec « *le Règlement sur la qualité de l'eau potable (RQEP) vise à améliorer la protection de la santé publique par la mise à niveau de 77 normes de qualité de l'eau potable. Parmi celles-ci, 21 substances*

inorganiques et 50 substances organiques sont visées par des normes» (MDDELCC, 2014). De manière plus générale, la qualité de l'eau est déterminée en fonction des propriétés physiques, chimiques et biologiques des composants qui interagissent avec le champ lumineux environnant ce qui provoque des changements perceptibles dans la couleur de l'eau. La qualité de l'eau peut être diagnostiquée en mesurant la concentration de certains paramètres, comme les éléments nutritifs (phosphore total, nitrites, nitrates, azote ammoniacal), la présence de coliformes fécaux, la biomasse phytoplanctonique (chlorophylle *a*) et la turbidité qui dépend de la concentration en matières en suspension ou des substances optiquement actives (SOA). Les SOA comprennent le phytoplancton, les particules minérales et organiques, et la matière organique dissoute colorée (MODC).

Dans le cadre de ce mémoire, on s'intéressera davantage aux SOA, et par conséquent à la qualité « optique » de l'eau (QOE). Les SOA comprennent notamment l'ensemble des matières en suspension (MES), également appelées sédiments en suspension (SS), qui sont présentes sous deux formes : la matière inorganique particulaire (MIP) et la matière organique particulaire (MOP) ; laquelle est vivante ou non vivante (p. ex. phytoplancton, bactéries, détritiques organiques). Son existence dans l'eau peut provenir de sources naturelles comme l'érosion et le ruissellement sur les terres agricoles ou de sources anthropiques par les effluents municipaux, les activités industrielles (p. ex. carrières, gravières, mines), l'agriculture, l'aménagement du territoire (p. ex. routes, chemins de terre) ou encore les retombées d'aérosols atmosphériques. La présence de MES a des répercussions à la fois positives et négatives sur le milieu aquatique (Carpenter *et al.*, 1998 ; Harding *et al.*, 1999 ; Foley *et al.*, 2005 ; Bilotta et Brazier, 2008 ; Burrell *et al.*, 2014). D'un côté, la concentration en MES fournit un substrat pour la végétation subaquatique (p. ex. les algues de type macrophytes) et piège les contaminants lors du dépôt. Mais de l'autre, elle provoque une dégradation de l'habitat en

augmentant la turbidité de l'eau, souvent en réponse à l'apport excessif de substances nutritives qui entraînent l'eutrophisation du milieu. La turbidité se traduit par une réduction de la visibilité sous-marine (c.-à-d. la transparence de l'eau) qui contraint le déplacement des poissons et provoque un amincissement de la zone euphotique (Davies-Colley et Smith, 2001 ; Julian *et al.*, 2008a). Enfin, l'impact le plus important et visuellement le plus significatif concerne l'optique. En effet, les matières en suspension réduisent la disponibilité en lumière dans la colonne d'eau laquelle est nécessaire pour la croissance des organismes photosynthétiques (Davies-Colley et Smith, 2001 ; Julian *et al.*, 2008a, b, 2013). Or, plus l'atténuation de la lumière est importante, plus la clarté de l'eau est faible. Ainsi, les matières fines en suspensions sont les acteurs principaux de l'atténuation de la lumière dans la colonne d'eau, même si d'autres constituants y contribuent, c.-à-d. l'eau pure elle-même et la matière organique dissoute colorée (c.-à-d. les substances humiques) (Davies-Colley *et al.*, 1993 ; Kirk, 2011).

La qualité de l'eau est une préoccupation mondiale croissante en raison des changements liés au climat et à l'utilisation des terres (Foley *et al.*, 2005). Actuellement au Québec, les MES et la turbidité sont des paramètres inclus dans les programmes de suivis environnementaux du *ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques* (MDDELCC) où ils sont mesurés *in situ* ponctuellement. Grâce à eux, on a pu constater que l'eau est généralement de mauvaise qualité dans les bassins ou les sous-bassins versants dans lesquels l'agriculture occupe une forte proportion du territoire, de même que les activités humaines sur les berges lessivent le matériel fin et augmentent sa mise en suspension (Environnement Canada, 2008 ; Hudon et Carignan, 2008). Il s'agit en particulier des bassins versants des rivières Châteauguay, Richelieu, Yamaska, Assomption, Nicolet, Boyer et Chaudière (Fig. 2.1.). On y trouve une teneur

élevée en chlorophylle *a* et des concentrations de matières en suspension plus importantes (Hudon et Carignan, 2008).

Quelques études récentes ont été réalisées sur les matières en suspensions dans le fleuve Saint-Laurent (Rondeau *et al.*, 2000 ; Roy, 2002 ; Frenette *et al.*, 2012 ; Massicotte *et al.*, 2013a, b). On y montre de façon concluante l'impact des bassins versants et de la connectivité spatiale des écosystèmes sur la composition spectrale sous-marine. Frenette *et al.* (2012) évaluent notamment la variabilité de la turbidité en fonction de la distance (des Grands Lacs jusqu'à la zone de transition estuarienne (ETZ)). Pour cela, le fleuve est divisé en trois masses d'eau principales : la masse d'eau du nord, la masse d'eau du sud et la masse d'eau centrale des Grands Lacs (Fig. 1.1.). Ainsi, la masse d'eau du nord se trouve être la plus turbide jusqu'au lac Saint-Pierre de même qu'au niveau de la zone de transition estuarienne. La masse d'eau centrale connaît quant à elle une évolution assez continue de sa turbidité, mis à part dans la zone de transition estuarienne où elle montre un pic de concentration et la masse d'eau du sud est la plus turbide dans le lac Saint-Pierre. De ce fait, on remarque une augmentation de la turbidité le long de l'axe fluvial du Saint-Laurent, même si dans l'ensemble la turbidité est bonne car en moyenne inférieure à 20 UTN (unité de turbidité néphélométrique), soit des concentrations de matières en suspension inférieures à 2 mg L^{-1} (on estime une dégradation de la qualité de l'eau quand les concentrations en matières en suspension dépassent les 13 mg L^{-1}).

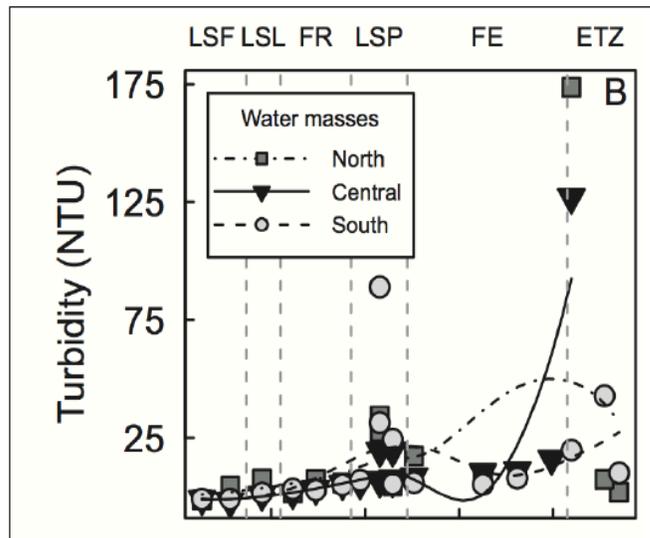


Figure 1.1. Turbidité le long de l’axe fluvial du Saint-Laurent par masse d’eau : nord, centrale et sud. (« LSF » pour le lac Saint-François, « LSL » pour le lac Saint-Louis, « LSP » pour le lac Saint-Pierre, « FE » pour l’estuaire fluvial, et « ETZ » pour la zone de transition estuarienne). Figure tirée de Frenette *et al.* (2012).

Enfin, même si la mesure de la turbidité (c.-à-d. la transparence de l’eau) est un bon indicateur de la qualité de l’eau, les mesures spectrales sont très rarement incluses dans ces études. Or, les propriétés spectrales de la lumière disponible dans l’environnement aquatique (c.-à-d. la distribution spectrale et le nombre de photons) conditionnent grandement les processus écologiques comme la productivité primaire des écosystèmes aquatiques (Kirk, 1994). On sait que lorsque la lumière pénètre la surface de l’eau, elle est atténuée exponentiellement avec la profondeur de l’eau dépendamment du type et de la quantité des constituants de l’eau comme les SOA (Kirk, 1994). Aussi, connaissant l’importance des SOA sur l’atténuation de la lumière, il est pertinent de s’intéresser plus particulièrement aux propriétés optiques de ces composantes.

1.3.2. Qualité optique de l'eau

La qualité optique de l'eau (QOE) est définie comme l'ensemble des propriétés optiques « permettant au milieu aquatique de maintenir les services qu'il procure à la biosphère et à la société humaine » (Kirk, 1994 ; Julian *et al.*, 2013). En optique aquatique, on distingue deux classes de propriétés optiques : celles dites inhérentes (IOP, en anglais « *inherent optical properties* ») et celles dites apparentes (AOP, en anglais « *apparent optical properties* ») (Preisendorfer, 1976). Lorsqu'un flux lumineux incident (ou de photons) pénètre dans la colonne d'eau, il est soumis à deux processus physiques : l'absorption et la diffusion. La fraction absorbée se quantifie avec le coefficient d'absorption (a) alors que la fraction diffusée avec le coefficient de diffusion (b). Ces processus dépendent fortement de la longueur d'onde de la lumière ; ils varient donc spectralement. La lumière diffusée dans le sens contraire à la direction de propagation peut éventuellement ressortir de la colonne d'eau et se propager à travers l'atmosphère et être détectée dans l'espace par les capteurs satellitaires (télédétection) ; il s'agit de la rétrodiffusion (coefficient de rétrodiffusion : b_b). Les processus d'absorption, de diffusion, de rétrodiffusion, mais aussi d'atténuation (coefficient d'atténuation (c) c.-à-d. la somme de a et b) font partie des IOP du milieu et varient en fonction de la concentration et de la composition des SOA dans la colonne d'eau. Autrement dit, les IOP dépendent uniquement de la composition physico-chimique des SOA et sont indépendantes des conditions de lumière ambiante. Les IOP des différentes SOA sont additives, ainsi les IOP totales peuvent se décomposer selon :

$$a = a_w + a_{ph} + a_{nap} + a_{MODC} \quad (1.1.)$$

et

$$b = b_w + b_p \quad (1.2.)$$

où a_w et b_w sont respectivement les coefficients d'absorption et de diffusion de l'eau pure (Morel, 1974 ; Pope et Fry, 1997) ; a_{ph} le coefficient d'absorption du phytoplancton ; a_{nap} le coefficient d'absorption des particules non-algales (c.-à-d. minérales et organiques) ; a_{MODC} le coefficient d'absorption de la matière organique dissoute colorée, et b_p le coefficient de diffusion des particules.

Les propriétés optiques apparentes, les AOP, sont quant à elles dépendantes des IOP, mais également des conditions environnementales du champ lumineux (ou radiatif). Ce dernier est affecté par les vagues à la surface de l'eau, les nuages ou encore la hauteur du soleil (Preseindorfer, 1976). Parmi les AOP, on s'intéresse dans cette étude au coefficient d'atténuation diffus ($K_d(\lambda)$) et à la réflectance ($R(\lambda)$). L'atténuation diffuse est un bon indicateur de la turbidité, car elle est directement liée à la présence de matières en suspension dans la colonne d'eau qui diffusent et absorbent la lumière. En effet, les solutions des équations du transfert radiatif montrent que l'atténuation diffuse est directement proportionnelle à la somme des coefficients d'absorption (a) et de rétrodiffusion (b_b) (Kirk, 1991 ; Mobley, 1994 ; Lee *et al.*, 2005). On peut notamment estimer le coefficient d'atténuation diffus du RPA grâce au disque de Secchi qui indique le niveau de pénétration de la lumière dans la colonne d'eau (Wernand *et al.*, 2010a ; Lee *et al.*, 2015). L'atténuation varie à différentes profondeurs dans la colonne d'eau et en fonction de différentes espèces phytoplanctoniques et de leurs conditions physiologiques (Morel *et al.*, 2007). La réflectance (R ; sans unité) est la fraction de la lumière incidente qui est réfléchiée par la colonne d'eau. Il s'agit de l'éclairement ascendant (E_u ; unité $W m^{-2} nm^{-1}$) normalisé par l'éclairement descendant (E_d ; unité $W m^{-2} nm^{-1}$) juste sous la surface de l'eau (0–). En télédétection, on définit une quantité similaire appelée la réflectance bidirectionnelle

(*BRDF* ou R_{rs} ; unité d'angle solide stéradian⁻¹ ou sr⁻¹) qui dépend de la direction avec laquelle on mesure la luminance, c.-à-d. le flux d'énergie dans une direction donnée (L ; unité W m⁻² nm⁻¹ sr⁻¹). L'analyse spectrale de la lumière rétrodiffusée et mesurée au sommet de l'atmosphère par un capteur satellitaire (c.-à-d. la luminance) peut servir à faire un diagnostic de la QOE depuis l'espace. Ainsi, la télédétection de la QOE est possible puisque la lumière mesurée dépend en grande partie des IOP. L'étude des relations entre les IOP et les constituants de l'eau est un passage nécessaire pour être en mesure d'interpréter adéquatement les images satellitaires et en extraire les paramètres permettant de faire le suivi de la QOE de manière plus systématique que par des méthodes *in situ*. Comprendre les sources et les constituants de la variabilité de l'atténuation de la lumière est essentiel pour prédire des modèles globaux de la qualité optique de l'eau à travers différents paysages.

Comme mentionné plus haut, à la fois les facteurs humains relatifs à l'utilisation du sol et aux activités anthropiques (p. ex. agriculture, industrie, urbanisation) et les facteurs naturels dépendant du contexte physiographique, ont des conséquences sur la nature des composants de l'eau et déterminent la qualité optique de l'eau (Fig. 1.2.).

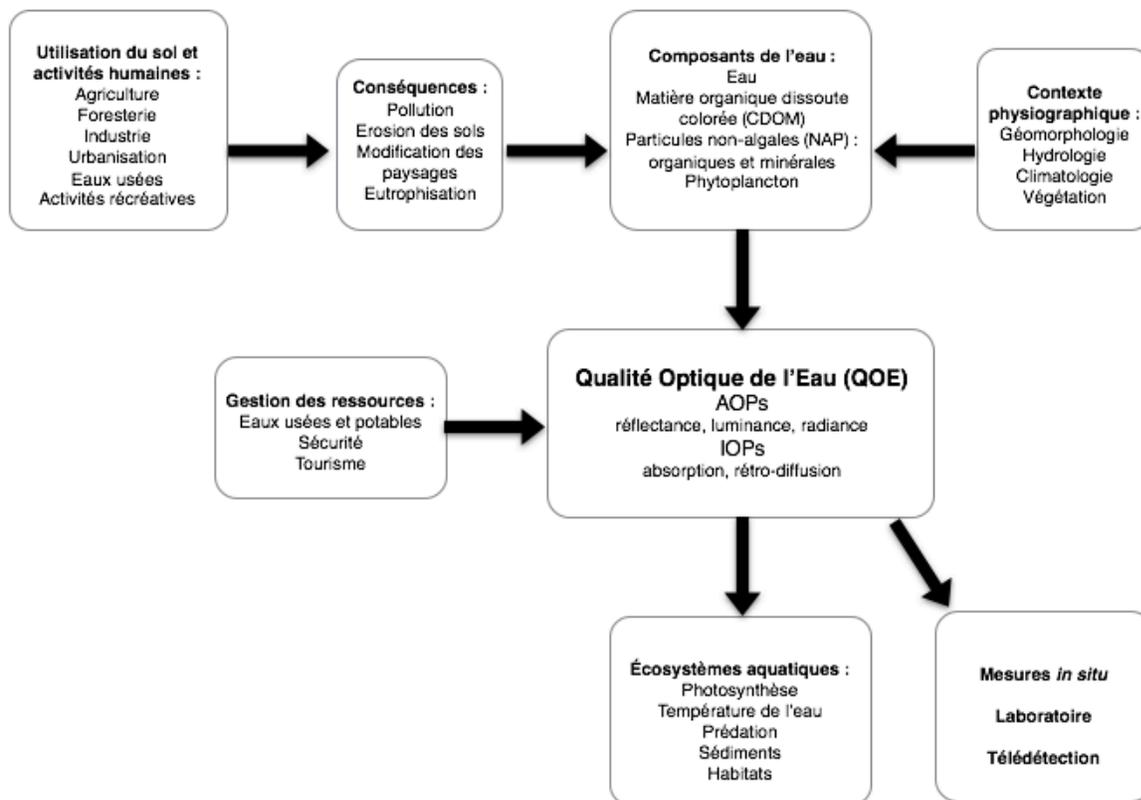


Figure 1.2. Facteurs anthropiques et naturels de la qualité optique de l'eau. Schéma modifié d'après Julian *et al.* (2013).

1.3.3. Couleur de l'eau

La couleur de l'eau intrigue les scientifiques depuis plusieurs décennies. Elle est déterminée par la forme spectrale de la réflectance de l'eau et la sensibilité de l'œil humain (voir les notions de colorimétrie présentées par Mobley (1994)). Par exemple, une eau verte présente un spectre où la réflectance est maximale dans les longueurs d'onde vertes (autour de 550 nm) alors qu'une eau bleue présente un maximum de réflectance dans les longueurs d'onde plus courtes (~ 450 nm). Au 19^e

siècle, les travaux de François Alphonse Forel et de Willy Ule ont mené à la création d'une charte de 21 couleurs distinguables par l'œil humain pour classifier la couleur des eaux naturelles (Wernand et Van der Woerd, 2010b et réf. citées). La charte de Forel-Ule est encore employée aujourd'hui pour qualifier les types optiques d'eau dans l'environnement (Wernand *et al.*, 2013a, b ; Novoa *et al.*, 2014). Ainsi, la couleur de l'eau se calcule de manière quantitative grâce à la réflectance (R ou R_{rs}), une AOP, soit le rapport entre l'éclairement ascendant (E_u) ou la luminance (L_u ou L_w) qui émerge sous la surface de l'eau et l'éclairement descendant (E_d) y pénétrant (Morel et Prieur, 1977 ; Antoine, 1998 ; Novoa *et al.*, 2014) :

$$R(\lambda) = E_u(\lambda) / E_d(\lambda) \quad (1.3.)$$

et

$$R_{rs}(\lambda) = L_w(\lambda) / E_d(\lambda) \quad (1.4.)$$

où λ indique la dimension spectrale.

En 1977, Morel et Prieur (1977) ont proposé une classification optique des eaux marines en deux classes : les eaux du « cas 1 » et celles du « cas 2 ». Les eaux du cas 1 représentent 95 % des surfaces océaniques mondiales. Comme elles sont majoritairement étudiées, leurs propriétés optiques sont plus largement documentées. Les propriétés optiques des eaux du cas 1 dépendent essentiellement de la concentration en phytoplancton. Ainsi, la chlorophylle *a* est utilisée pour déterminer l'évolution des propriétés optiques de l'ensemble des SOA des eaux du cas 1, car c'est le pigment commun à tous les organismes photosynthétiques marins (Morel, 1988 ; Morel et Maritorena, 2001). Dans les eaux du cas 2, les propriétés optiques dépendent également des SOA qui varient

indépendamment du phytoplancton, c.-à-d. les particules non-algales et la MODC. Ainsi, les SOA varient de manière indépendante et ne peuvent pas être entièrement prédites avec une simple mesure de la chlorophylle *a*. Les eaux côtières et intérieures font presque toutes parties des eaux du cas 2. La Figure 1.3. montre un bel exemple de la variabilité optique des eaux du cas 2 (autrement dit de la couleur de l'eau) dans le fleuve Saint-Laurent observée en juillet 2013 lors de la campagne d'échantillonnage « Riverscape » (voir Chapitre 2).

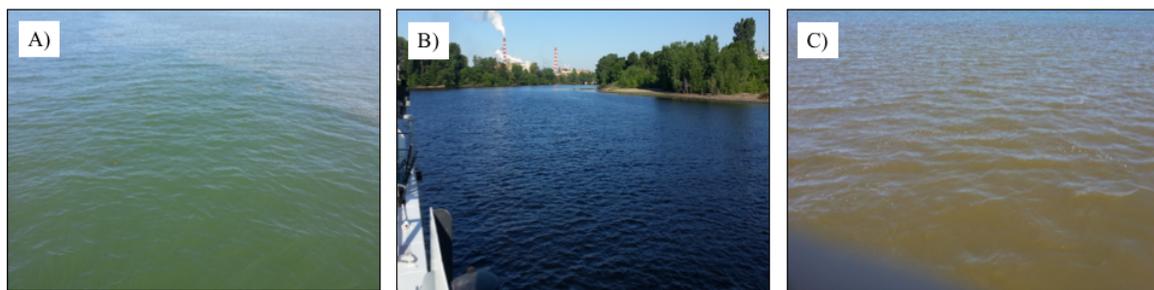


Figure 1.3. Variabilité optique de la couleur de l'eau observée dans le fleuve Saint-Laurent lors de la campagne d'échantillonnage « Riverscape » à l'été 2013. A) confluence de la rivière Richelieu (station 21b ; Fig. 2.1.B.), B) eaux riches en MODC de la rivière Saint-Maurice (station 38/38b ; Fig. 2.1.C), et C) eaux turbides de la rivière Nicolet (station 29 ; Fig. 2.1.B.). Crédit photo : Julien Pommier et Simon Bélanger.

L'observation de la couleur de l'eau depuis l'espace a débuté en 1978 avec le premier capteur satellite CZCS (*Coastal Zone Color Scanner* ; 1978-1987). Aujourd'hui, les images satellitaires du capteur MODIS-Aqua (*Moderate Resolution Imager Spectrometer* ; 2002-) sont couramment utilisées par les océanographes pour collecter de l'information sur les propriétés optiques des eaux océaniques. Pour les eaux intérieures et côtières, qui possèdent des propriétés optiques beaucoup plus hétérogènes

et variables (influencées par les eaux continentales), l'utilisation des images satellites s'avère plus difficile, mais l'amélioration de la technologie (p. ex. les futurs capteurs hyperspectraux comme PACE ; en anglais « *Plankton Aerosol Cloud and ocean Ecosystem* ») ouvre la porte à de nouvelles applications. Ainsi, la connaissance des coefficients d'absorption du phytoplancton et des autres substances optiquement actives, ainsi que leurs variations spectrale et spatiale, est essentielle à la compréhension de la variabilité bio-optique de ces eaux. Cela permettra notamment le développement de modèles bio-optiques à l'usage de la télédétection.

1.3.4. Composition pigmentaire et absorption de la lumière par le phytoplancton

Le phytoplancton est le principal producteur primaire à la base de la chaîne alimentaire océanique (Roy *et al.*, 2011) et l'on estime qu'il contribue à ~ 45-50 % à la production primaire nette globale. Il est capable de réagir très rapidement aux perturbations du milieu qu'elles soient d'origines naturelles ou anthropiques. Les changements quantitatifs et qualitatifs qui ont lieu au sein des communautés phytoplanctoniques ont un impact sur l'ensemble de la chaîne trophique (Thyssen *et al.*, 2008). C'est pourquoi, la quantification de la biomasse phytoplanctonique par groupes taxonomiques est un excellent outil pour évaluer la qualité de l'eau et le statut des écosystèmes aquatiques. Pour étudier le phytoplancton, plusieurs méthodes ont été développées, chacune ayant des avantages et des inconvénients selon les milieux aquatiques et la fréquence de l'analyse. La microscopie, qui est la technique la plus ancienne, permet d'obtenir l'identification et le comptage des cellules phytoplanctoniques. Elle requiert beaucoup de temps et elle est souvent limitée pour identifier les cellules de grande taille (> 5 μm) ou qui ont des caractéristiques morphologiques similaires. D'autres techniques dites « classiques » – qui sont encore beaucoup utilisées dans les

études actuelles – se basent sur la détection des pigments photosynthétiques et permettent de quantifier la chlorophylle *a* et les phéopigments (pigments dégradés). Certaines de ces techniques sont non-séparatives comme la spectrophotométrie ou la fluorimétrie, et d'autres sont séparatives comme la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). La méthode HPLC – introduite par Jeffrey en 1968 (Jeffrey, 1968) – permet d'identifier les grands groupes taxonomiques sur la base de pigments spécifiques et donne des informations sur l'écophysiologie de l'espèce. Grâce à elle, on peut déterminer presque tous les pigments et leur concentration mais elle nécessite de connaître la signature pigmentaire des espèces propices au milieu étudié. Une autre technique très utilisée dans les études à haute résolution temporelle et spatiale est la cytométrie en flux. Cette technique permet de mesurer et de compter rapidement de façon automatique un grand nombre de cellules à l'échelle individuelle. L'étude de Thyssen *et al.* (2008) montre que les résultats obtenus avec la méthode HPLC donnent une meilleure identification du phytoplancton que ceux obtenus avec la cytométrie en flux. Cependant, cette méthode utilisée à haute fréquence permet de mieux rendre compte de la variabilité du milieu. La combinaison des deux méthodes permet d'obtenir des informations plus fiables sur la composition et la variabilité du phytoplancton. C'est pourquoi le couplage de plusieurs techniques d'analyse permet de donner des estimations plus précises de la biomasse phytoplanctonique.

Les diverses espèces phytoplanctoniques ont des propriétés d'absorption différentes causées en majeure partie par la composition pigmentaire des cellules (Bricaud *et al.*, 1988 ; Stuart *et al.*, 1998) et l'effet d'emballage des pigments (connu en anglais sous le terme de « *packaging effect* »). L'effet d'emballage dépend à la fois de la taille de la cellule et de son contenu en pigments. Un effet d'emballage élevé indique que les pigments sont en quelque sorte empilés les uns sur les autres, causant de l'auto-ombrage entre eux et réduisant l'efficacité d'absorption de la lumière par unité de

pigment (c.-à-d. la chlorophylle *a*) (Bricaud *et al.*, 1995). L'effet d'emballage sera plus élevé pour une population dominée par du microphytoplancton (c.-à-d. des cellules de taille relativement grande c.-à-d. $> 20 \mu\text{m}$), notamment des diatomées, ou pour des populations soumises à de faibles conditions d'éclairement. Ainsi, les organismes phytoplanctoniques captent l'énergie lumineuse grâce aux pigments qui ont des propriétés d'absorption différentes. La Figure 1.4. présente les spectres d'absorption des principaux pigments diagnostiques utilisés pour caractériser les assemblages pigmentaires du phytoplancton dans les eaux océaniques (Bricaud *et al.*, 2004). Parmi les principales classes algales recensées dans les milieux aquatiques, on trouve : les cyanobactéries, les chlorophycées, les xanthophycées, les chrysophycées, les diatomées, les cryptophycées, les dinoflagellés et les euglènes (Thyssen *et al.*, 2008). Les classes phytoplanctoniques ont des caractéristiques de répartition différentes selon les communautés d'eaux douces et marines (Roy *et al.*, 2011). Chaque classe est dominée par différents pigments qui peuvent être parfois similaires à plusieurs classes. La chlorophylle *a* est le principal pigment que l'on trouve dans les organismes phytoplanctoniques parce qu'il est fortement impliqué dans la photosynthèse (on observe deux pics d'absorption : le premier dans le bleu à 440 nm et le second dans le rouge à 675 nm). Mais il existe d'autres pigments accessoires comme la chlorophylle *b*, les chlorophylles *c* (c_1 , c_2 , c_3), les billiprotéines et les carotènes qui absorbent en général dans les domaines du bleu et du bleu-vert. D'autres pigments appelés « accessoires » transmettent leur énergie à la chlorophylle *a* et sont dits « photosynthétiques » alors que certains caroténoïdes dits « non photosynthétiques » ont une fonction photoprotectrice, il s'agit principalement de la zéaxanthine, la diadinoxanthine, la diatoxanthine et la bêta-carotène. De plus, certains pigments sont spécifiques à certains groupes phytoplanctoniques, par exemple on sait que la fucoxanthine est principalement présente dans les diatomées (Jeffrey *et al.*,

1997) alors que les phycoérythrine (pigments rouges) sont souvent associées aux cyanobactéries. Les changements du spectre d'absorption sont dus principalement aux variations des assemblages d'espèces. Il est donc possible de détecter la présence de groupes phytoplanctoniques grâce à la composition pigmentaire (Roy *et al.*, 1996 ; Vidussi *et al.*, 2001).

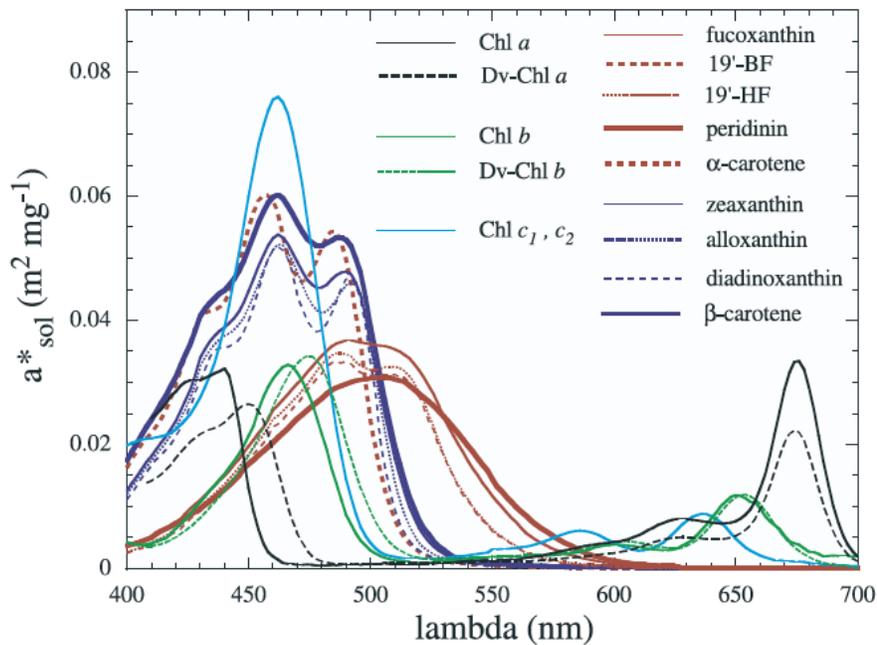


Figure 1.4. Spectres d'absorption spécifique des pigments déterminés par HPLC. Figure tirée de Bricaud *et al.* (2004).

En plus du phytoplancton, d'autres particules qualifiées de « non-algales » (p. ex. détritus, bactéries, organismes hétérotrophes) participent au processus d'absorption mais dans une moindre mesure, car elles sont plus ou moins transparentes selon leur composition (Babin *et al.*, 2003a). Enfin, les substances organiques dissoutes colorées (c.-à-d. la MODC) ajoutent une contribution

supplémentaire à l'absorption selon leur structure et leur poids moléculaire. Leur absorption augmente de façon exponentielle vers les courtes longueurs d'onde (Bricaud *et al.*, 1981 ; Babin *et al.*, 2003a). On peut supposer que les espèces phytoplanctoniques modifient leur composition pigmentaire pour augmenter leur capacité à capter les différentes longueurs d'onde du spectre lumineux subaquatique. Par ailleurs, on peut également supposer qu'un environnement lumineux subaquatique dominé par les SOA allochtones (provenant des écosystèmes environnants) ayant une forte absorption de la lumière bleue, favorisera les espèces qui ont la capacité de maximiser l'absorption de la lumière qui est disponible (c.-à-d. verte et rouge) dans le milieu. On parlera ainsi de l'adaptation chromatique, soit la capacité d'adaptation de certaines espèces phytoplanctoniques à changer de pigments selon la disponibilité du spectre de rayonnement photosynthétiquement actif (Schlüter *et al.*, 2006).

Enfin, la télédétection et les mesures *in situ* sont de plus en plus utilisées dans les études océanographiques pour surveiller les biomasses phytoplanctoniques ainsi que les groupes fonctionnels de phytoplancton (IOCCG, 2015). Ces méthodes se limitent cependant aux eaux du cas 1.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Site d'étude et échantillonnage

Le site d'étude se situe dans le sud-est de la province du Québec entre les 45° et 47° parallèles de latitude. Il commence à la hauteur de la ville de Cornwall en Ontario et se termine à l'embouchure de la rivière Chaudière en amont de la ville de Québec. Il concerne exclusivement la partie fluviale du Saint-Laurent et représente environ 400 km de distance. Il prend en compte l'apport de nombreuses rivières dont les plus importantes sont : Outaouais, Châteauguay, Assomption, Richelieu, Yamaska, Bayonne, Maskinongé, Yamachiche, Saint-François, du Loup, Nicolet, Saint-Maurice, Bécancour, Batiscan, Sainte-Anne, Jacques-Cartier, Saint-Charles, Chaudière et Montmorency (Fig. 2.1.). Le site d'étude s'étend sur quatre régions hydrographiques : la Saint-Laurent nord-ouest, la Saint-Laurent sud-ouest, la Saint-Laurent sud-est, et la Outaouais-Montréal. Localisé dans la zone tempérée nordique, il est influencé par un climat continental humide.

La campagne d'échantillonnage « Riverscape » s'est déroulée du 5 au 14 juillet 2013 à bord du navire de recherche le *Lampsilis* de l'Université du Québec à Trois-Rivières. Des prélèvements d'eau ont été recueillis à 44 stations réparties en 13 transects. À chaque station, en plus des échantillons d'eau prélevés à la surface, plusieurs instruments ont été déployés pour caractériser les propriétés physico-chimiques et optiques dans la colonne d'eau : des radiomètres multispectraux (C-OPS) pour déterminer les propriétés optiques apparentes (R_{rs} , K_d) et une grappe optique comprenant :

- (1) une sonde CTD (en anglais « *conductivity temperature depth* ») pour mesurer la conductivité, la température et la profondeur ;
- (2) une sonde ECOtriplet pour estimer la fluorescence multispectrale de la MODC ;

- (3) une sonde HydroScat-6 (*HOBILabs*) pour estimer le coefficient de rétrodiffusion spectrale (b_b) et la fluorescence *in vivo* de la MODC et de la chlorophylle a ;
- (4) un spectrophotomètre de type a-Sphere (*HOBILabs*) pour déterminer l'absorption spectrale totale *in situ* (excluant l'eau pure) ;
- (5) une multisonde pour mesurer la fluorescence *in vivo* de la MODC, la chlorophylle a , la phycoérythrine et la transmittance (coefficient d'atténuation, c) ; et
- (6) une multisonde YSI pour mesurer la température, la conductivité, le pH et l'oxygène.

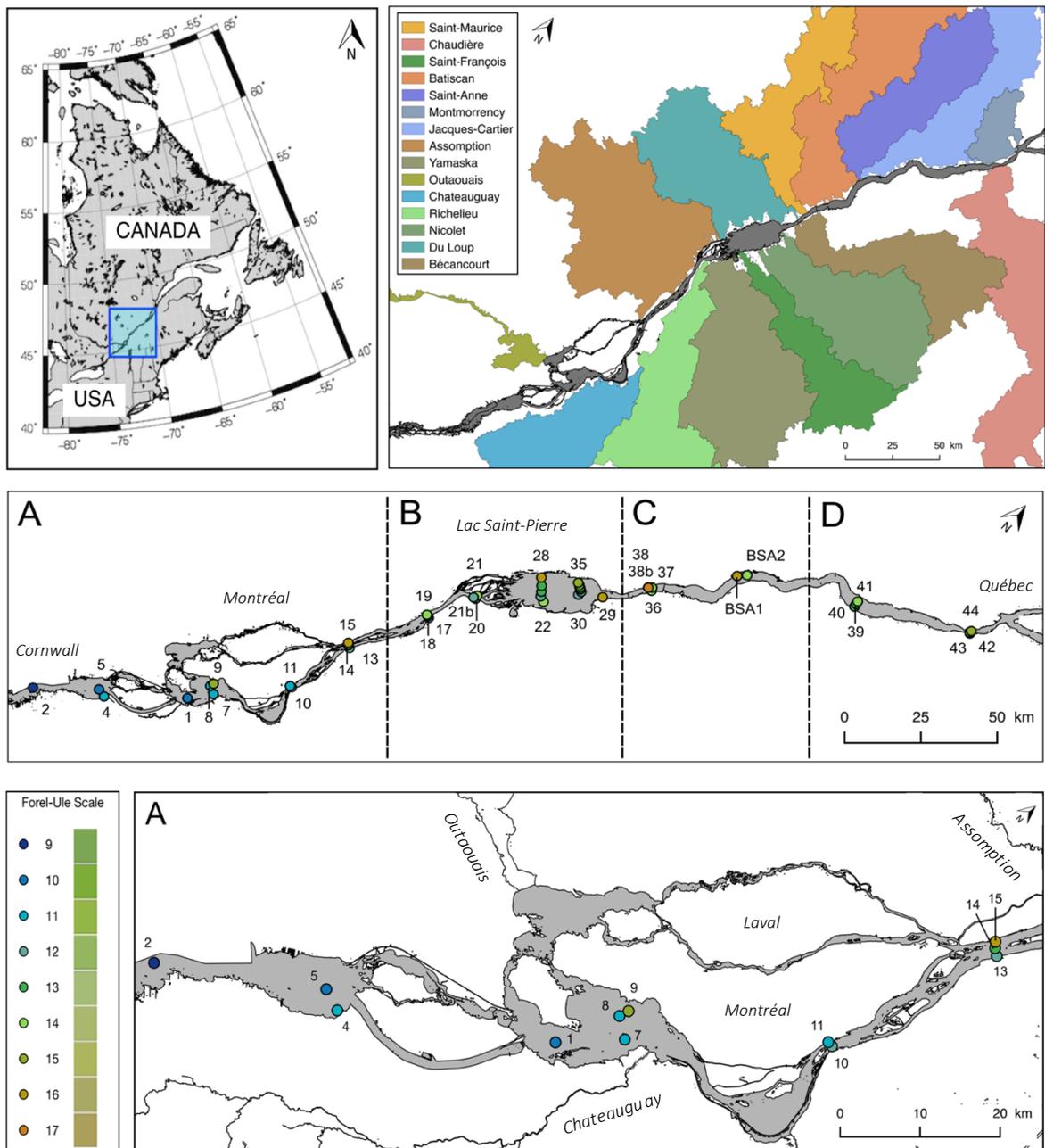
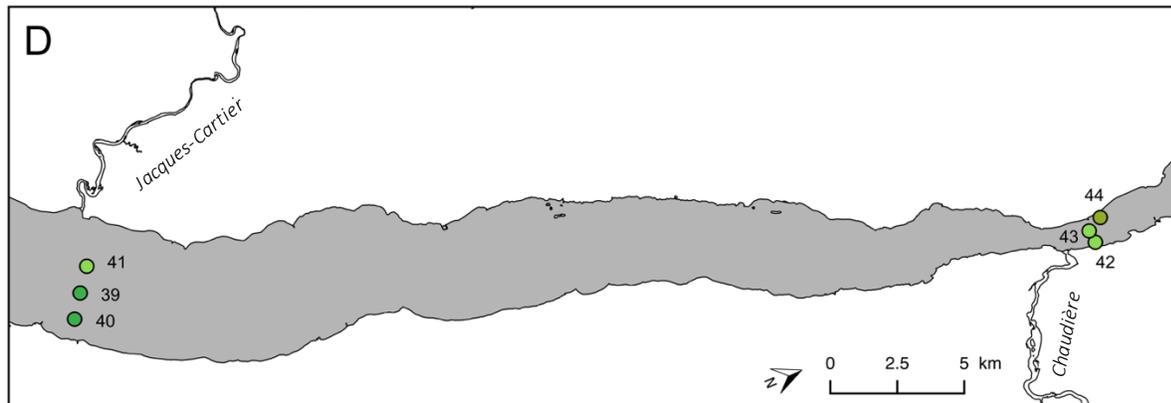
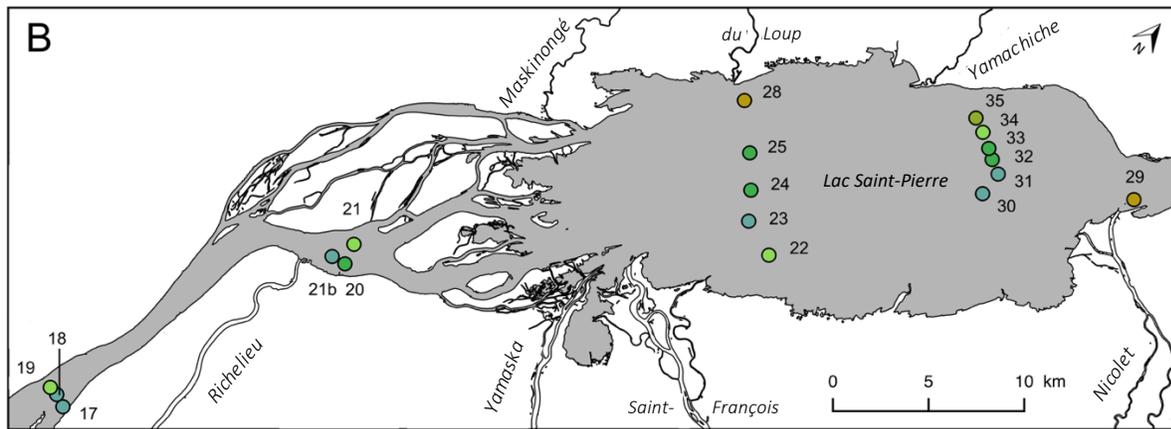


Figure 2.1. Cartes localisant les principaux tributaires et les stations échantillonnées le long de l'axe fluvial du Saint-Laurent de la sortie des Grands Lacs à la rivière Chaudière. Le site d'étude est divisé en plusieurs sections : A) de Cornwall à Repentigny incluant la métropole montréalaise (...)



(Suite Fig. 2.1.) (...) B) la région du lac Saint-Pierre, C) de la rivière Saint-Maurice à la rivière Saint-Anne, et D) de la rivière Jacques-Cartier à la rivière Chaudière. La couleur associée à chaque station correspond à la classification de la couleur de l'eau apparente selon l'échelle de Forel-Ule (voir section 2.4.1.).

2.2. Mesures discrètes

Des prélèvements d'eau à la surface (~ 1,5 m) ont été réalisés à l'aide de bouteilles GoFlo et les échantillons ont été rapidement conditionnés au sein du laboratoire humide du *Lampsilis* puis stockés au réfrigérateur à 4 °C ou au congélateur à -20 ou -80 °C pour réaliser des analyses subséquentes en laboratoire à l'UQTR et à l'UQAR.

2.2.1. Mesures physico-chimiques

Pour déterminer la qualité physico-chimique de l'eau, plusieurs variables ont été mesurées à chaque station (Tableau 3.1.). Une multisonde YSI a été déployée pour mesurer la conductivité, le pH, la température de l'eau de surface et l'oxygène dissous (DO). Nous avons également mesuré les éléments nutritifs, dont l'azote dissous (DN), l'azote total (TN), le phosphore total (TP), le carbone organique total (TOC) et le carbone organique dissous (DOC). Pour mesurer le phosphore total (c.-à-d. la somme du phosphore particulaire et du phosphore dissous), l'eau a été sous-échantillonnée dans des bouteilles en borosilicate et lavées à l'acide, puis des échantillons ont été filtrés sur des filtres de type GF/F (Millipore) de 45 mm de diamètre (porosité nominale : 0,7 µm). Les concentrations de TP ont été obtenues en utilisant la détermination spectrophotométrique des phosphates après digestion par le persulfate en utilisant la technique du molybdate acide (selon la méthode utilisée dans Frenette *et al.*, 2012). Le phosphore réactif soluble (SRP) a été mesuré sur le filtrat. Le TOC et le DOC ont été analysés en utilisant l'oxydation catalytique à haute température grâce à un analyseur de type *O-I Analytical 1010* qui permet l'analyse de la matière organique aqueuse par oxydation au persulfate et du carbone inorganique aqueux par acidification (Frenette *et al.*, 2012). Pour finir, la concentration de chlorophylle *a* (Chl-*a*) a été analysée par HPLC (voir section 2.2.4.).

2.2.2. Mesures d'absorption particulaire

L'eau a été filtrée en duplicatas sur des filtres vierges en microfibre de verre de type GF/F (Whatman) de 25 mm de diamètre (porosité nominale : 0,7 μm) afin de récupérer les particules en suspension présentes dans l'eau. Les volumes d'eau filtrée variaient entre 20 et 150 mL selon la turbidité des stations. Chaque échantillon a été placé dans une boîte de pétri recouverte de papier d'aluminium et congelé à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour empêcher la détérioration des pigments par la lumière et la température. Une fois au laboratoire du CAIR (Centre d'Appui à l'Innovation par la Recherche) à l'UQAR, les filtres ont été décongelés à température ambiante, puis humidifiés avec quelques gouttes d'eau distillée et leur absorbance (ou densité optique, en anglais « *Optical Density* » (*OD*)) a été déterminée avec un spectrophotomètre *Lambda 850* (Perkin-Elmer) équipé d'une sphère intégrante de 150 mm et recouverte d'une couche de polymère SpectralonTM (*Labsphere*).

Il existe trois configurations différentes pour les mesures spectrophotométriques : la transmittance (T), la transmittance-réfléctance (T-R) et à l'intérieur d'une sphère intégrante. L'étude de Röttgers et Gehnke publiée en 2012 (Röttgers et Gehnke, 2012) montre que placer l'échantillon à l'intérieur d'une sphère intégrante à l'aide d'un porte-filtre est la configuration la plus efficace pour mesurer l'absorption des particules retenues sur des filtres en fibre de verre. En effet, cette méthode assure une détection quasi totale des photons diffusés par l'échantillon (c.-à-d. le filtre) et permet de réduire l'erreur liée à la diffusion de la lumière à l'intérieur de la sphère intégrante. Ainsi, nous avons mesuré l'absorbance des particules totales (OD_{ap}) selon le protocole de Röttgers et Gehnke (2012). Les filtres ont été placés à l'aide d'un porte-échantillon au centre de la sphère intégrante du spectrophotomètre et perpendiculairement au faisceau lumineux afin d'effectuer les mesures d'absorbance spectrale allant de 290 à 800 nm (1 nm de résolution et fente de 4 nm). À la suite des

mesures, les filtres ont été plongés dans 10 à 15 mL de méthanol à 100 % pendant 24 h afin d'extraire les pigments selon la méthode de Kishino *et al.* (1985). Après 24 h, les filtres ont été rincés avec 50 mL d'eau distillée pour éliminer le méthanol ainsi que toutes les traces de pigments restantes. Les échantillons ont été scannés une seconde fois au spectrophotomètre avec la même configuration optique afin d'obtenir les spectres d'absorbance des particules non-algales (ODf_{anap}). Des filtres vierges blancs (ODr) ont été mesurés avant chaque nouvelle série d'échantillons pour obtenir une référence et rendre l'ensemble des mesures homogène. Aussi, le niveau de référence du spectrophotomètre a été aligné en effectuant une mesure de la ligne de base (« autozero ») sans filtre dans la sphère intégrante, et ce avant chaque nouvelle série de mesures. Le reste de la méthode consiste à convertir l'absorbance des filtres mesurée par le spectrophotomètre en coefficient d'absorption des particules algales en suspension ($a_p(\lambda)$ [m^{-1}]) retenues sur le filtre, selon le calcul :

$$a_p(\lambda) = 2,303 (ODf_{ap} - ODr) F / V * 1 / \beta [m^{-1}] \quad (2.1.)$$

où $a_p(\lambda)$ représente le coefficient d'absorption des particules retenues sur le filtre ; F [m^2] est l'aire occupée par les particules sur le filtre ; V [m^3] est le volume d'eau filtrée pour l'échantillon ; ODf_{ap} est la densité optique du filtre contenant les particules ; ODr est la densité optique du filtre de référence (blanc) ; 2,303 permet de passer des logs en base 10 au log népérien et β est la longueur du chemin d'amplification causée par la diffusion multiple dans le filtre qui allonge la longueur du trajet moyen parcouru par les photons (connu en anglais sous le terme de « *beta-factor* »). Les études de Röttgers et Gehnke (2012) et de Stramski *et al.* (2015) ont montré que le facteur β diminue à mesure

que $[ODf - ODr]$ augmente. La relation proposée par Stramski *et al.* (2015) pour le facteur β a été utilisée pour convertir nos densités optiques en coefficient d'absorption.

La seconde lecture des échantillons au spectrophotomètre est faite après l'extraction au méthanol des pigments présents dans les cellules phytoplanctoniques. Elle permet de calculer l'absorption de la lumière par les particules non-algales ($a_{nap}(\lambda)$), selon le même calcul (voir Eq. 2.1). Le spectre des particules non-algales ressemble à une exponentielle où $a_{nap}(\lambda)$ augmente avec la diminution de la longueur d'onde en suivant la relation :

$$a_{nap}(\lambda) = \hat{a}_{nap}(\lambda_r) e^{-S_{nap}(\lambda - \lambda_r)} \quad (2.2.)$$

où $\hat{a}_{nap}(\lambda)$ est l'estimation du coefficient d'absorption (m^{-1}) des particules non-algales ; (λ_r) est la longueur d'onde de référence et S_{nap} (nm^{-1}) est la pente spectrale du spectre d' $a_{nap}(\lambda)$. S_{nap} varie typiquement entre 0,007 et 0,013 nm^{-1} (Babin *et al.*, 2003a). Les spectres de NAP ont été ajustés par une régression non linéaire entre 350 et 500 nm suivant les recommandations de Babin *et al.* (2003a).

La différence entre les deux mesures au spectrophotomètre, c.-à-d. avant et après l'extraction au méthanol (c.-à-d. entre les particules totales et les particules non-algales), permet d'obtenir l'absorption de la lumière par les pigments phytoplanctoniques photosynthétiques ($a_{ph}(\lambda)$) :

$$a_{ph}(\lambda) = a_p(\lambda) - a_{nap}(\lambda) \quad (2.3.)$$

2.2.3. Mesures d'absorption de la matière organique dissoute colorée

Les échantillons d'eau ont été filtrés sur une membrane Isopore (Millipore) de 47 mm de diamètre (porosité nominale : 0,22 µm) et ont été conservés dans le noir à 4 °C pour être analysés dans les laboratoires de l'UQTR. L'absorbance spectrale a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à doubles faisceaux *Shimadzu UV-2401PC* entre 240 et 800 nm. Des cuvettes en quartz de 1 cm ont été utilisées, dont l'une contenait de l'eau Milli-Q comme référence. Par la suite, les valeurs d'absorbance ont été converties en coefficient d'absorption selon l'équation suivante :

$$a_{MODC}(\lambda) = 2,303 * OD(\lambda) / L \quad (2.4.)$$

où $a_{MODC}(\lambda)$ est le coefficient d'absorption (m^{-1}) de la matière organique dissoute colorée ; $OD(\lambda)$ est l'absorbance ou la densité optique mesurée ; et L est la longueur du chemin optique de la cellule mesurée en mètre (0,01 m).

Comme pour les NAP, le spectre de MODC suit une exponentielle (Bricaud *et al.*, 1981). Les spectres de MODC ont été ajustés par une régression non linéaire entre 350 et 500 nm selon l'équation :

$$a_{MODC}(\lambda) = \hat{a}_{MODC}(\lambda_r) e^{-S_{MODC}(\lambda - \lambda_r)} \quad (2.5.)$$

où (λ_r) est la longueur d'onde de référence ; $\hat{a}_{MODC}(\lambda)$ est l'estimation du coefficient d'absorption (m^{-1}) de la matière organique dissoute colorée ; S_{MODC} est la pente spectrale du spectre de $a_{MODC}(\lambda)$ et varie entre 0,01 et 0,02 nm^{-1} d'après Kirk (1994).

Enfin, le coefficient d'absorption total ($a_{tot}(\lambda)$) a été obtenu en additionnant la contribution de l'eau pure ($a_w(\lambda)$), du phytoplancton ($a_{ph}(\lambda)$), des particules non-algales ($a_{nap}(\lambda)$) et de la matière organique dissoute colorée ($a_{MODC}(\lambda)$) (voir Eq. 1.1.).

2.2.4. Mesures pigmentaires

Les mesures pigmentaires ont été réalisées par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) selon la méthode de Zapata *et al.* (2000) à l'Institut des sciences de la mer (ISMER) de l'UQAR. Les échantillons d'eau ont été filtrés sur des filtres de type GF/F (Whatman) de 25 mm (porosité nominale : 0,7 μm) et ont été conservés dans des fioles cryogéniques au congélateur à $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Les standards internes (SI) d'apo-carotène ont été conservés à $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Toute la procédure d'extraction a été réalisée dans le noir sous une lumière verte afin d'éviter la dégradation des pigments photosynthétiques. Les filtres ont été découpés en deux avant d'être placés dans des tubes de 15 mL contenant 3 mL de méthanol à 95 %. Après avoir laissé le SI reposer 5 minutes à température ambiante, un volume de 50 μL a été injecté dans les tubes de 15 mL contenant les échantillons ainsi que dans le tube vierge de référence (blanc). Par la suite, les échantillons ont été broyés à l'aide d'un sonificateur *Heat Systems XL2010* pendant 10 secondes. Une fois sonifiés les échantillons ont été centrifugés dans une centrifugeuse *IEC Clinical Centrifuge* (7 100 rpm) à la vitesse maximale pendant 5 minutes. Puis, les échantillons ont été filtrés sur des filtres de type GF/F (Whatman) de 25 mm (porosité nominale : 0,7 μm) dans des fioles de 2 mL pour éliminer toute trace d'impureté et ne récolter que les pigments devant être analysés par HPLC. Enfin, un peu d'argon a été ajouté dans les fioles afin de limiter l'oxydation des pigments due à l'oxygène dans l'air.

Les échantillons ont ensuite été placés dans l'analyseur HPLC (*Agilent Technologies 1 200 Series*) selon la méthode décrite dans Galindo *et al.* (2017) et leur lecture s'est fait grâce au logiciel *EzChrome Élite*. Un chromatogramme qui représente les pics d'absorption des pigments en unités d'absorbance (mAU) en fonction du temps de rétention (minutes) a été généré pour chaque échantillon. Les limites de détection et de quantification ont été estimés comme décrit dans Bidigare *et al.* (2011). Seuls les pigments déjà présents dans la base de données ont été identifiés (Tableau 2.2.) – par comparaison avec le temps de rétention et les propriétés spectrales des pigments étalons – selon le Tableau 2 de Zapata *et al.* (2000). Les pics ayant une aire inférieure à 2 000 mAU ont été éliminés à cause de leur difficile identification. Quelques pigments dont nous n'avions pas les standards dans notre base de données ont été considérés comme des « inconnus » et n'ont pas été utilisés dans nos analyses statistiques. Ces pics classés « inconnus » n'étaient pas assez observés à travers l'ensemble des échantillons pour nous permettre de les identifier avec certitude. La lecture de tous les pigments s'est faite à 450 nm et celle des phéopigments (ici phéophorbide *a* et phéophytine *a*) à 412 nm car ils sont indétectables à 450 nm. Enfin, nous avons remarqué une légère variabilité dans les temps de rétention en fonction des échantillons selon la fiole analysée (Tableau 2.2.).

Tableau 2.1. Temps de rétention relatifs (TR) par ordre d'apparition sur les chromatogrammes des 16 pigments identifiés par HPLC grâce aux standards (détection en absorbance à 450 nm pour les pigments et à 412 nm pour les phéopigments).

Pigment	Abréviation	TR (Min-Max)
<i>Chlorophylle c₂</i>	Chl- <i>c</i> ₂	9,08 – 9,25
<i>Chlorophylle c₁</i>	Chl- <i>c</i> ₁	9,57 – 9,85
<i>Phéophorbide a</i>	Pheide- <i>a</i>	13,65 – 14,01
<i>Fucoxanthine</i>	Fuco	15,68 – 16,01
<i>Néoxanthine</i>	Neo	16,43 – 18,88
<i>Violaxanthine</i>	Viola	18,17 – 18,50
<i>19'-Hexanoyloxyfucoxanthine</i>	Hex-Fuco	18,92 – 19,20
<i>Diadinoxanthine</i>	Diadino	20,81 – 21,07
<i>Diatoxanthine</i>	Diato	23,47 – 23,80
<i>Zéaxanthine</i>	Zea	25,94 – 26,26
<i>Lutéine</i>	Lut	26,20 – 26,39
<i>Chlorophylle b</i>	Chl- <i>b</i>	31,08 – 31,18
<i>Chlorophylle a</i>	Chl- <i>a</i>	32,38 – 32,58
<i>Phéophytine a</i>	Pheo- <i>a</i>	34,23 – 34,43
<i>Alpha-Carotène</i>	A-Car	34,55 – 35,02
<i>Bêta-Carotène</i>	BB-Car	34,95 – 35,19

Tableau 2.2. Caractéristiques des pigments analysés par HPLC. Adapté de Roy *et al.* (2011).

Pigments	Culture source	Caractéristiques	Lié à	Se produit avec
Chlorophylle c₂	<i>Amphidinium carterae</i> (dinoflagellé)	Pigment mineur dans la plupart des types d'algues dans la lignée des algues rouges.	Chl-c ₁ , Chl-c ₃	Fuco et Chl-c ₁ dans certains cas
Chlorophylle c₁	<i>Mallomonas papillosa</i> (synurophyte)	Pigment mineur dans la plupart des types d'algues dans la lignée des algues rouges. Prédominance dans les eaux douces.	Chl-c ₂ , MVChl-c ₃	Chl-c ₂ , Fuco
Phéophorbide a	<i>Chroomonas salina</i> (cryptophyte)	Phéopigment. Produit d'altération de la Chl-a. Apparaît dans les algues sénescences, les granulés fécaux du zooplancton et les sédiments.	Chl-a, Pheo-a	NA
Fucoxanthine	<i>Phaeodactylum tricorutum</i> (diatomée)	Caroténoïde dominant dans la plupart des types d'algues dans la lignée des algues rouges et des algues marines marron.	Neo, Hex-fuco, But-fuco, Hex-kfuco, Kfuco	Hex-fuco, But-fuco, Diato, Diadino, Viola, Zea, Chl-c ₁ , c ₂ et c ₃
Néoxanthine	<i>Dunaliella tertiolecta</i> (chlorophyte)	Caroténoïde (xanthophylle végétale) dominant dans les chlorophytes, prasinophytes et les dinoflagellés. Présent aussi dans les algues vertes. Produit à partir de la violaxanthine.	Zea, Anth, Viola, t-Neo	Chl-b, Lut, Viola, Zea
Violaxanthine	<i>Dunaliella tertiolecta</i> (chlorophyte)	Pigment dominant dans les chrysophytes, eustigmatophytes, synurophytes, mesostigmatophytes, chlorophytes, prasinophytes et dinoflagellés. Présent aussi dans les plantes hautes et les algues marines marron.	BB-Car, Cryp, Zea, Anth, Neo	Anth, Neo
19'-Hexanoyloxyfucoxanthine	<i>Emiliania huxleyi</i> (coccolithophyte)	Pigment majeur dans plusieurs haptophytes et dinoflagellés.	Fuco, But-fuco, Hex-kfuco	Fuco, autres dérivés de fuco, Diato, Diadino, Chl-c ₁ , c ₂ et c ₃

Diadinoxanthine	<i>Amphidinium carterae</i> (dinoflagellé) ; <i>Phaeodactylum tricornutum</i> (diatomée)	Pigment dominant dans les bolidophytes, diatomées, euglénophytes, haptophytes, pélagophytes, phaeothamniophytes, dictyochophytes (silicoflagellés) et quelques dinoflagellés.	Diato	Diato, Fuco et dérivés, Peri
Diatoxanthine	<i>Amphidinium carterae</i> (dinoflagellé)	Pigment mineur dans les euglénophytes, diatomées, bolidophytes, haptophytes, dictyochophytes, pelagophytes et quelques dinoflagellés.	Diadino	Diadino, Fuco et dérivés, Peri
Zéaxanthine	<i>Synechococcus</i> (cyanobactérie)	Pigment dominant dans les cyanobactéries, prochlorophytes, chrysophytes, eustigmatophytes, pelagophytes, rhodophytes et dinoflagellés.	BB-Car, Cryp, Anth, Viola, Neo	NA
Lutéine	<i>Dunaliella tertiolecta</i> (chlorophyte) ; <i>Tetraselmis suecica</i> (prasinophyte)	Pigment dominant dans les chlorophytes, chlorarachniophytes et prasinophytes. Aussi dans les algues marines rouges.	BB-Car, Loro, Siph	BB-Car, Zea, Viola, Neo, Chl- <i>b</i>
Chlorophylle <i>b</i>	<i>Dunaliella tertiolecta</i> (chlorophyte) ; <i>Pycnococcus provasolii</i> (prasinophyte)	Pigment dominant dans toutes les classes d'algues vertes, les plantes hautes et quelques prochlorophytes.	Chl- <i>a</i> , MgDVP	Lut, Zea, Viola, Neo
Chlorophylle <i>a</i>	<i>Chroomonas salina</i> (cryptophyte)	Pigment caractéristique de toutes les algues et plantes photosynthétiques.	Chl- <i>b</i> , MgDVP	NA
Phéophytine <i>a</i>	<i>Chroomonas salina</i> (cryptophyte)	Phéopigments. Produit d'altération de la Chl- <i>a</i> . Apparaît dans les algues sénescents, les granulés fécaux du zooplancton et les sédiments.	Chl- <i>a</i> , Pheide- <i>a</i> , Phe- <i>a</i>	Furanoxides de caroténoïdes
Alpha-Carotène	<i>Chroomonas salina</i> (cryptomonad)	Pigment mineur ou trace dans les chlorophytes, prasinophytes, cryptophytes, quelques dinoflagellés et cyanobactéries.	Lut, Loro, Siph	Lut, Zea, Viola, Anth, Neo, Allo, Croco, Monado
Bêta-carotène	<i>Pavlova lutheri</i> (pavlovophyceae)	Pigment dominant dans les chlorophytes, prasinophytes, mesostigmatophytes, rhodophytes et un groupe de dinoflagellés. Présent aussi dans les plantes.	Cantha, Asta, Zea, Viola, Neo, Diato, Diadino, Allo, etc.	NA

2.3. Mesures optiques *in situ*

2.3.1. Propriétés optiques apparentes

Les propriétés optiques apparentes ont été mesurées grâce à un système de radiomètres multispectraux de type C-OPS (*Compact Optical Profiling System, Biospherical Inc.*). Le système comprend trois instruments équipés de 19 microradiomètres (un par bande spectrale). Le C-OPS est décrit en détail dans Morrow *et al.* (2010) et dans Hooker *et al.* (2013). Les bandes spectrales (de 10 nm de largeur) du système présent à l'UQAR sont centrées sur les longueurs d'onde suivantes : 305, 320, 330, 340, 380, 412, 443, 465, 490, 510, 532, 555, 589, 625, 665, 683, 694, 710 et 780 nm. Le profileur optique du C-OPS est équipé de deux instruments pour mesurer l'éclairement descendant ($E_d(\lambda, z)$) et la luminance ascendante ($L_u(\lambda, z)$) à plusieurs profondeurs dans la colonne d'eau avec une fréquence d'acquisition de 15 Hz et une vitesse de descente en chute libre de ~ 25 cm/seconde. Cette configuration permet d'obtenir un très grand nombre de points de mesure dans les deux premiers mètres de la colonne d'eau, ce qui facilite l'extrapolation de la $L_u(\lambda, z)$ juste sous l'interface air-mer ($z=0^-$). Un troisième radiomètre pour la mesure de l'éclairement incident ($E_d(\lambda, 0^+)$) a été déployé à l'aide d'un mat télescopique permettant de maintenir le capteur au-dessus de la structure du navire et d'éviter l'ombrage ou la contamination du signal par la réflexion de la lumière sur la structure du bateau. En moyenne, 3 à 6 profils verticaux de lumière ont été réalisés à chaque station, en s'assurant de maintenir le profileur à une distance supérieure à dix mètres du bateau pour éliminer encore tout effet d'ombrage ou de contamination du signal par la structure du navire.

Les propriétés optiques apparentes, c.-à-d. les coefficients d'atténuation diffuse spectrale de l'éclairement descendant ($K_d(\lambda)$) et de réflectance spectrale ($R_{rs}(\lambda)$), ont été calculées avec la librairie « cops » dans l'interface *RStudio* développée par B. Gentilly (Laboratoire d'Océanologie de

Villefranche) et modifiée par S. Bélanger (UQAR) (<https://github.com/belasi01/Cops>). Les détails de la méthode de traitement suivent le protocole de la NASA de Mueller *et al.* (2003) avec les modifications présentées par Bélanger *et al.* (2017). L'auto-ombrage de l'instrument dans la colonne d'eau a été corrigé pour obtenir la luminance ascendante sous la surface ($L_u(\lambda, 0^-)$) selon le protocole de Gordon et Ding (1992) et de Zibordi et Ferrari (1995) en utilisant les mesures d'absorption *in situ* réalisées à l'aide du a-Sphere (voir section 2.3.2.) avant ou après les mesures avec le C-OPS.

Pour chaque station, les AOP calculées à partir des profils de lumière ont été moyennées après avoir éliminé les spectres qui ont montré un grand écart par rapport au spectre moyen (c.-à-d. une différence avec la moyenne supérieure à 10 % en termes de R_{rs}). Chaque profil a été examiné avec attention (c.-à-d. les discontinuités dans le profil vertical, la stabilité des conditions d'éclairage durant le profil (passage des nuages, ombrage, etc.)), afin d'optimiser la qualité de l'extrapolation des mesures de luminance ascendante laquelle est cruciale pour estimer avec précision la réflectance de l'eau.

2.3.2. Propriétés optiques inhérentes *in situ*

À chaque station, une grappe d'instruments a été déployée afin de caractériser la structure verticale des propriétés optiques inhérentes, la température, la conductivité et la fluorescence *in vivo* de la MODC et de la chlorophylle *a*. Les mesures des propriétés optiques inhérentes *in situ* comprennent les coefficients d'absorption totale (excluant l'eau : $a_{tot-w}(\lambda)$) et de rétrodiffusion ($b_b(\lambda)$) (voir Bélanger *et al.* (2017) pour plus de détails). Brièvement, le a-Sphere est un spectrophotomètre hyperspectral qui possède 1 500 longueurs d'onde allant de 360 à 764 nm et ré-échantillonné à 1 nm de résolution. Il est muni d'une sphère intégrante en polytétrafluoroéthylène (PTFE) à forte

réflectivité dans laquelle l'eau est amenée directement grâce à une pompe. Le champ radiatif dans la sphère généré par une série de diodes (LED) est complètement diffus puisque les réflexions multiples augmentent la longueur effective du trajet optique des photons. Le a-Sphere a été étalonné par la compagnie *HOBILabs* avant la campagne de terrain, permettant de convertir le signal brut en coefficient d'absorption (en m^{-1}). Comme la lumière est complètement récoltée par le détecteur qui est dans la sphère, aucune correction pour la diffusion n'est requise, et ce même dans les eaux très chargées en sédiments en suspension. Cependant, une correction a été appliquée (selon le protocole de Röttgers *et al.* (2014)) pour tenir compte de la température de l'eau mesurée avec la sonde CTD (en anglais « *conductivity temperature depth* »).

Les mesures de rétrodiffusion ($b_b(\lambda)$) ont été réalisées avec le HydroScat-6 à une trentaine de stations sur les 43 stations visitées. Ces données ne seront pas exploitées dans le cadre de cette étude.

2.4. Analyses statistiques

Afin de faciliter l'interprétation des données, une classification optique des stations a été réalisée pour regrouper les stations ayant une couleur de l'eau similaire. On présentera les deux méthodes de classification optique des eaux appliquées au jeu de données de $R_{rs}(\lambda)$. Les assemblages pigmentaires ont également été étudiés en appliquant une analyse en composantes principales sur les concentrations de pigments analysés par HPLC. Toutes les analyses statistiques ont été faites en combinant le tableur *Microsoft Excel* (version 15.30) et l'interface *RStudio* (version 1.1.442) du langage de programmation *R* (version 3.3.2).

2.4.1. Classification optique des eaux du Saint-Laurent

Pour réaliser la classification optique des eaux du Saint-Laurent, deux approches ont été utilisées. La première est une classification avec l'échelle de Forel-Ule (FU) (Wernand et Van der Woerd, 2010b ; Novoa *et al.*, 2013) qui emploie la réflectance spectrale mesurée avec le C-OPS. Cette classification optique des eaux a été développée au 19^e siècle et comprend 21 classes de couleur de l'eau allant du bleu très clair au brun pour les eaux très turbides (Wernand et Van der Woerd, 2010b). La charte de couleurs FU est encore beaucoup utilisée aujourd'hui notamment grâce au développement d'applications mobiles telles que *Citclops* et *HydroColor* dans le contexte de « science participative » pour le suivi environnemental fait par les citoyens (Mahama, 2016). L'application de la méthode de classification FU aux spectres de réflectance multispectrale a été développée pour le capteur MERIS (algorithme FUME : Forel-Ule MERIS) par Wernand *et al.* (2013a). Brièvement, les spectres de réflectance sont convertis en coordonnées colorimétriques (X, Y, Z) du système CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) en convoluant les fonctions d'appariement des couleurs et la réflectance de l'eau (CIE, 1932). Les coordonnées colorimétriques ont par la suite été converties en équivalent FU avec la méthode du plus proche voisin en prenant les valeurs des coordonnées colorimétriques établies par Wernand *et al.* (2013a) (voir leur Tableau 2). Cette méthode de classification optique est surtout affectée par la position du pic de réflectance dans la portion visible du spectre, et dans une moindre mesure par l'amplitude de la réflectance.

La seconde approche est une classification des spectres de réflectance (R_{rs}) et d'atténuation (K_d) à la suite de l'analyse en composantes principales (ACP). L'application de l'ACP aux données de réflectance a été proposée par Sathyendranath *et al.* (1994) et plus récemment par Fichot *et al.* (2008). Contrairement à la méthode FUME, l'ACP permet d'examiner la variabilité de la réflectance

de toutes les longueurs d'onde du C-OPS. Elle tient compte à la fois de la position du pic de réflectance dans la portion visible du spectre et de l'amplitude de la réflectance. Le but de l'ACP est de réduire le nombre de variables décrivant la couleur de l'eau, c.-à-d. des 19 valeurs de $R_{rs}(\lambda)$ en un nombre limité de variables orthogonales (soit les composantes principales (CP)) qui expliquent la plus grande partie de la variabilité spectrale observée. En effet, les données de réflectance multispectrale comprennent une redondance d'information (c.-à-d. que la $R_{rs}(\lambda_1)$ et la $R_{rs}(\lambda_2)$ présenteront une forte corrélation ou autocorrélation).

Dans cette étude, l'ACP a été appliquée sur les 43 spectres de $R_{rs}(\lambda)$ après leur transformation sur une échelle logarithmique, telle que proposée par Fichot *et al.* (2008). Après avoir testé la multinormalité des données, nous avons analysé la matrice de corrélation en combinant les bibliothèques « FactoMineR » et « Vegan » dans l'environnement *RStudio*. Ces deux bibliothèques contiennent de nombreuses fonctions multivariées disponibles gratuitement en ligne : <http://factominer.free.fr/>; <https://cran.r-project.org/web/packages/vegan/index.html>. L'ACP était la méthode la plus appropriée avec nos échantillons pour repérer les variables les plus corrélées entre elles et mettre en évidence les similarités ou les oppositions entre les stations (voir Chapitre 3, Fig. 3.1.C). Grâce aux scores, nous avons pu déterminer à partir des « valeurs propres » (en anglais sous le terme de « *eigenvalues* ») les pourcentages de variance pour chaque composante. Ainsi, la première composante principale représente la plus grande variabilité dans les données puis chaque composante supplémentaire représente progressivement moins de la variabilité résiduelle. Pour nous aider à déterminer les groupes de stations nous avons généré deux dendrogrammes, le premier avec la distance euclidienne (Fig. 3.1.D.) et le second avec la distance manhattan. Ces résultats sont décrits en détail dans la section 3.2.

2.4.2. Données pigmentaires

Les analyses par HPLC ont permis de détecter 16 pigments (Tableau 2.1.) incluant la chlorophylle *a*, les chlorophylles auxiliaires (*b*, *c*₁, *c*₂ et *c*₃), les caroténoïdes et les phéopigments. Les caractéristiques de chaque pigment sont détaillées dans le Tableau 2.3. Nous avons calculé les concentrations pigmentaires selon la formule :

$$C_{\text{Pig}} = A_{\text{Pig}} * V_{\text{ex}} * A_{\text{apo_blanc}} / C * V_{\text{inj}} * V_{\text{fil}} * A_{\text{apo_ech}} \quad (2.6.)$$

où C_{Pig} est la concentration du pigment individuel ($\mu\text{g L}^{-1}$); A_{Pig} est l'aire du pic du pigment individuel ; V_{ex} est le volume d'extraction total (mL); $A_{\text{apo_blanc}}$ est l'aire du pic d'apocarotène dans l'échantillon blanc ; C est le coefficient de calibration associé au pigment (aire . μg^{-1}) ; V_{inj} est le volume injecté (mL); V_{fil} est le volume filtré (mL) et $A_{\text{apo_ech}}$ est l'aire du pic d'apocarotène dans l'échantillon.

Nous avons regroupé les pigments caroténoïdes en deux classes selon le Tableau 5A.1 de Roy *et al.* (2011) afin de formuler des variables plus faciles à analyser et de comparer le rôle de la lumière chez ces pigments dits « accessoires ». Ainsi, les pigments caroténoïdes photosynthétiques (PSC) ont été calculés en additionnant les pigments : **19'hexanoyloxyfucoxanthine + fucoxanthine + 19'butanoyloxyfucoxanthine + périidine**. Les pigments caroténoïdes photoprotecteurs (PPC) ont été calculés par la somme des pigments : **alpha-carotène + bêta-carotène + zéaxanthine + alloxanthine + diadinoxanthine**. Les chlorophylles ont été regroupées soit : la chlorophylle *a* totale (TChl-*a*) = **chlorophylle a + divinyl chlorophylle a + chlorophyllide a** ; la chlorophylle *b* totale (TChl-*b*) = **chlorophylle b + divinyl chlorophylle b** et la chlorophylle *c* totale (TChl-*c*) =

chlorophylle c_1 + chlorophylle c_2 + chlorophylle c_3 . Nous avons aussi calculé la concentration de chlorophylle totale (TChl) en additionnant toutes les chlorophylles (*a*, *b* et *c*). Parmi ces pigments, seuls ceux en gras ont été utilisés pour calculer les sommes de pigments, les autres n'ont pas été mesurés dans nos échantillons d'où leur absence dans nos analyses. C'est pourquoi, nos échantillons ne contenant pas de divinyl chlorophylle *a* et de chlorophyllide *a*, la valeur de chlorophylle *a* totale correspond à la valeur de chlorophylle *a*.

L'analyse en composantes principales sur les données pigmentaires suit la même méthode que l'ACP des données de réflectance. Les concentrations de pigments ont été normalisées sur la chlorophylle *a* totale (TChl-*a*) avant de faire l'ACP. Depuis l'ACP, nous avons tenté de regrouper à la fois les individus (stations) et les variables (pigments). Dans un premier temps, nous avons fait une ACP sur les pigments en représentant les individus. Nous avons utilisé la méthode de Kaiser-Guttman qui consiste à conserver les composantes ayant une valeur propre supérieure à 1, ainsi que la méthode du bâton brisé pour trouver le point d'inflexion. Grâce à ces informations, nous avons pu trouver le nombre idéal de composantes à représenter. Enfin, nous avons fait plusieurs dendrogrammes sur les variables et sur les individus (stations) avec plusieurs rotations pour déterminer le nombre de composantes à conserver pour les analyses subséquentes (voir les résultats dans la section 3.5.).

3. RÉSULTATS

3.1. Conditions environnementales pendant l'échantillonnage

Pendant l'échantillonnage, la température moyenne de l'eau de surface (~ 1,5 m) est de 22,23 °C (étendue : 19,96-23,55 °C, n = 41) (Tableau 3.1.). Elle a tendance à être plus froide à la sortie des Grands Lacs (station 2 : 19,96 °C) et à augmenter légèrement le long de l'axe fluvial du Saint-Laurent. Elle est la plus élevée dans le lac Saint-Pierre à l'embouchure de la rivière du Loup (station 28 : 23,54 °C). La température de l'air varie entre 15,2 °C (6 h 18) et 28,3 °C (13 h 43) (données d'Environnement Canada, 2016). La journée du 10 juillet (stations 22 à 28 situées dans le lac Saint-Pierre) est marquée par un épisode de forts vents d'ouest allant de 35 à 42 km/h (données d'Environnement Canada, 2016). La concentration de phosphore total (TP) varie de 6,03 à 94,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ avec une moyenne de 23,63 $\mu\text{g L}^{-1}$. Les stations 28 (à l'embouchure de la rivière du loup) et 29 (à l'embouchure de la rivière Nicolet) sont toutes deux fortement turbides et présentent les concentrations de TP les plus élevées, soit 87,53 et 94,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivement. La concentration de carbone organique dissous (DOC) varie de 2,92 à 7,01 mg L^{-1} avec une moyenne de 4,10 mg L^{-1} (Tableau 3.1.) Elle est minimale à la sortie des Grands Lacs (station 2) et maximale à l'embouchure de la rivière Saint-Maurice (station 38).

Tableau 3.1. Paramètres physico-chimiques échantillonnés par station.

<i>Station</i>	<i>Date</i>	<i>pH</i>	<i>Temp (C°)</i>	<i>DO (mg L⁻¹)</i>	<i>DN (µg L⁻¹)</i>	<i>TN (µg L⁻¹)</i>	<i>TP (µg L⁻¹)</i>	<i>TOC (mg L⁻¹) MOY</i>	<i>DOC (mg L⁻¹) MOY</i>	<i>TChl-a (µg L⁻¹)</i>
1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
2	7-Jul	8,10	19,96	8,87	0,35	0,36	7,85	4,94	2,92	0,94
4	7-Jul	8,44	21,27	9,51	0,36	0,36	6,03	5,34	3,25	2,23
5	7-Jul	8,38	20,60	8,84	0,37	0,39	7,85	5,27	3,11	1,22
7	8-Jul	8,22	20,78	9,39	0,36	0,39	11,91	4,14	3,15	0,80
8	8-Jul	8,21	20,92	9,66	0,38	0,43	12,89	4,76	3,16	1,33
9	8-Jul	8,04	21,60	9,76	0,52	0,52	23,05	6,91	4,92	2,67
10	8-Jul	8,31	21,96	11,90	0,45	0,47	22,98	5,33	3,55	5,37
11	8-Jul	8,33	21,93	12,95	0,44	0,42	14,43	4,91	3,60	0,99
13	9-Jul	8,39	21,57	9,56	0,37	0,41	14,57	4,77	3,20	1,78
14	9-Jul	8,21	21,43	9,12	0,43	0,45	14,22	5,34	3,57	1,65
15	9-Jul	7,90	22,44	8,59	0,75	0,74	34,60	NA	NA	1,92
17	9-Jul	8,40	21,78	9,87	0,35	0,36	20,81	3,36	3,28	1,90
18	9-Jul	8,38	21,78	9,81	0,46	0,41	15,34	4,79	4,71	2,42
19	9-Jul	8,07	22,18	9,40	0,60	0,62	26,06	3,54	3,43	2,69
20	9-Jul	8,07	22,74	9,58	0,39	0,41	12,82	3,89	3,82	2,25
21	9-Jul	8,08	22,03	9,16	0,52	0,51	20,11	4,39	4,35	2,68
22	10-Jul	8,24	23,16	8,16	0,49	0,55	26,27	4,48	4,32	6,78
23	10-Jul	8,26	22,49	9,09	0,41	0,41	19,83	3,54	3,48	3,43
24	10-Jul	8,27	22,42	9,02	0,39	0,43	25,15	3,59	3,53	3,11
25	10-Jul	8,20	22,28	9,23	0,36	0,41	15,27	4,18	3,56	2,62
26	10-Jul	8,14	22,91	8,96	0,40	0,51	33,62	NA	NA	3,88
28	10-Jul	7,91	23,54	8,44	0,58	0,68	87,53	5,57	5,46	3,80
29	11-Jul	8,25	23,33	8,44	0,50	0,65	94,45	8,05	5,29	14,01
30	11-Jul	8,41	22,75	9,04	0,36	0,36	16,32	3,46	3,46	4,09
31	11-Jul	8,34	22,59	9,18	0,34	0,39	16,11	NA	NA	3,02
32	11-Jul	8,24	22,65	8,58	0,40	0,43	16,95	3,96	3,83	2,71
33	11-Jul	8,28	22,96	8,17	0,43	0,47	17,09	4,06	3,96	3,87
34	11-Jul	8,14	23,10	7,80	0,52	0,53	23,75	4,62	4,59	3,77
35	11-Jul	8,03	23,55	7,40	0,60	0,65	29,21	5,36	5,24	3,37
36	12-Jul	8,35	22,78	9,90	0,38	0,47	29,63	3,96	3,76	3,31
37	12-Jul	8,16	22,52	10,52	0,44	0,44	22,35	4,45	4,04	3,20
38	12-Jul	7,02	20,90	11,45	0,19	0,22	17,58	6,52	6,31	2,45
39	12-Jul	8,12	23,33	12,58	0,44	0,50	14,43	4,96	4,11	3,18
40	12-Jul	8,06	22,99	12,07	0,43	0,48	13,31	4,36	4,19	1,61
41	12-Jul	7,98	23,18	12,58	0,44	0,45	17,30	4,39	4,33	2,35
42	13-Jul	8,12	20,12	8,49	0,47	0,46	24,80	4,26	4,21	1,57
43	13-Jul	8,06	23,11	8,56	0,45	0,48	25,78	4,31	4,29	1,83
44	13-Jul	8,04	23,14	8,81	0,44	0,48	29,84	4,24	4,21	2,05

* Les données manquantes sont notées « NA ».

3.2. Couleur de l'eau, réflectance et atténuation spectrale de la lumière

3.2.1. Classification selon l'échelle de Forel-Ule

On observe une importante variabilité spatiale de la couleur des masses d'eau (Fig. 2.1.). De Cornwall jusqu'à l'embouchure de la rivière Chaudière, on observe 9 classes de couleurs d'eau différentes, allant de FU 9 à FU 17, soit des eaux verdâtres à brunâtres. La couleur de l'eau est plus claire à la sortie des Grands Lacs (vert verdâtre) qu'après le lac Saint-Pierre (vert brunâtre). Les stations situées directement à la sortie des Grands Lacs ont une couleur de l'eau allant du vert verdâtre clair (station 2, FU 9) au vert verdâtre trouble (stations 4 et 5, FU 10 ; stations 1, 7, 8 et 11, FU 11) (Fig. 2.1.A.). Dans le lac Saint-Pierre, la couleur de l'eau est très variable (parmi les 11 stations, nous observons 5 classes FU différentes). On remarque un gradient de couleurs qui sont plus foncées au bord des rives (FU 15 et 16) et qui deviennent de plus en plus claires dans le centre du lac Saint-Pierre (FU 12, 13 et 14 dans la masse d'eau centrale ; Fig. 2.1.B.). La station 28, située proche de l'embouchure de la rivière du Loup possède une couleur FU de 16 (Fig. 2.1.B.). C'est aussi le cas de la station 29 située à la sortie du lac Saint-Pierre à l'embouchure de la rivière Nicolet (Fig. 2.1.B.). Deux autres stations ont une couleur de l'eau plus foncée : la station 38 (FU 17) qui est située à l'embouchure de la rivière Saint-Maurice (Fig. 2.1.C.) et la station BSA1 (FU 16) située proche de l'embouchure de la rivière Batiscan du côté nord du fleuve (Fig. 2.1.C.). Les 3 stations localisées après l'embouchure de la rivière Chaudière (stations 42, 43 et 44 ; Fig. 2.1.D.) ont des valeurs FU de 14 et 15, là où le chenal se rétrécit et devient plus profond (~ 60 m) et que les forts courants de marée ont tendance à mélanger les masses d'eau.

3.2.2. Classification selon l'analyse en composantes principales

Sur la Figure 3.1.A., on observe une large gamme de magnitudes des spectres de réflectance. Les classes FU 9, 10, 11 et 17 montrent des valeurs de R_{rs} relativement faibles comparées aux autres classes FU qui ont des valeurs de R_{rs} plus élevées. On remarque également que pour une même classe FU donnée, il est possible d'avoir une amplitude très différente en termes de R_{rs} , comme c'est le cas de la classe FU 16 qui montre une large gamme de valeurs de R_{rs} .

Contrairement à la réflectance, le coefficient d'atténuation de la lumière augmente presque linéairement avec l'augmentation de la classe FU (Fig. 3.1.B.). À 400 nm on observe un très beau dégradé de la couleur de l'eau. En termes d'atténuation de la lumière, on voit que les classes FU 16 et 17 ont les valeurs les plus importantes. L'atténuation la plus forte a été mesurée à la station 28 et il s'agit d'une classe FU 16 (Fig. 3.1.B.). Bien que la majorité des stations montre un minimum d'atténuation à la longueur d'onde 589 nm, située dans la portion orangée du spectre électromagnétique, on note une variation spectrale de la qualité de la lumière subaquatique. Les stations présentant une valeur FU plus basse (FU 9 et 11) montrent un minimum de K_d à 555 nm dans le vert, alors que les stations 28 et 38 qui ont une valeur FU plus élevée (FU 16 et 17) sont respectivement plus transparentes à 694 et 683 nm, c.-à-d. dans la partie rouge du spectre visible (Fig. 3.1.B.).

L'analyse en composantes principales des spectres de réflectance (Fig. 3.1.C.) montre des regroupements de stations en fonction des deux premières dimensions. La dimension 1 représente 86,35 % de la variabilité (axe quantité c.-à-d. la turbidité) et la dimension 2 représente 12,99 % de la variabilité (axe qualité c.-à-d. la couleur de l'eau). À elles deux, elles expliquent 99 % de la variabilité totale de la réflectance de l'eau. La dimension 1 est principalement contrôlée par la magnitude du

spectre de R_{rs} . En effet, les stations 2, 4, 5 et 38 montrent les R_{rs} les plus faibles (Fig. 3.1.C.) alors que les stations 28 et 29 qui ont des valeurs de R_{rs} plus fortes se retrouvent à l'autre extrémité de la dimension 1. La dimension 2, quant à elle, traduit surtout les variations de la forme spectrale de la R_{rs} . Il est intéressant de noter que les classes FU sont en général bien corrélées avec la dimension 2 de l'ACP sur la réflectance (Fig. 3.1.C.).

Nous avons regroupé les stations à partir des dimensions 1 et 2 de l'ACP appliquée à la réflectance et nous avons généré un dendrogramme en utilisant la distance euclidienne (Fig. 3.1.D.). Cela nous a permis de distinguer 4 groupes de stations. Le premier groupe contient 5 stations : 2 (FU 9), 4 (FU 11) et 5 (FU 10) situées dans la section amont du site d'étude et les stations 38 et 38b situées à l'embouchure de la rivière Saint-Maurice (FU 17). Le deuxième groupe rassemble les stations 28 (à l'embouchure de la rivière du Loup) et 29 (à l'embouchure de la rivière Nicolet) qui ont une classe FU 16. Le troisième groupe se compose de 7 stations : 1 (FU 10), 7, 8 et 11 (FU 11), 10 (FU 12), 9 (FU 15) et BSA1 (FU 16) avec la dominance du groupe FU 11. Toutes ces stations sont situées dans le lac Saint-François mis à part la station BSA1 qui est influencée par la rivière Batiscan. Enfin, le quatrième groupe contient 28 stations dont 6 sont situées avant le lac Saint-Pierre : 13, 17, 18 et 21b (FU 12), 14 et 20 (FU 13), 19 et 21 (FU 14) et 15 (FU 16) ; 10 sont situées dans le lac Saint-Pierre : 23, 30 et 31 (FU 12), 24, 25, 32 et 33 (FU 13), 22 et 34 (FU 14) et 35 (FU 15) ; et 9 sont après le lac Saint-Pierre : 39 et 40 (FU 13), 36, 37, 41, 42, 43 et BSA2 (FU 14) et 44 (FU 15).

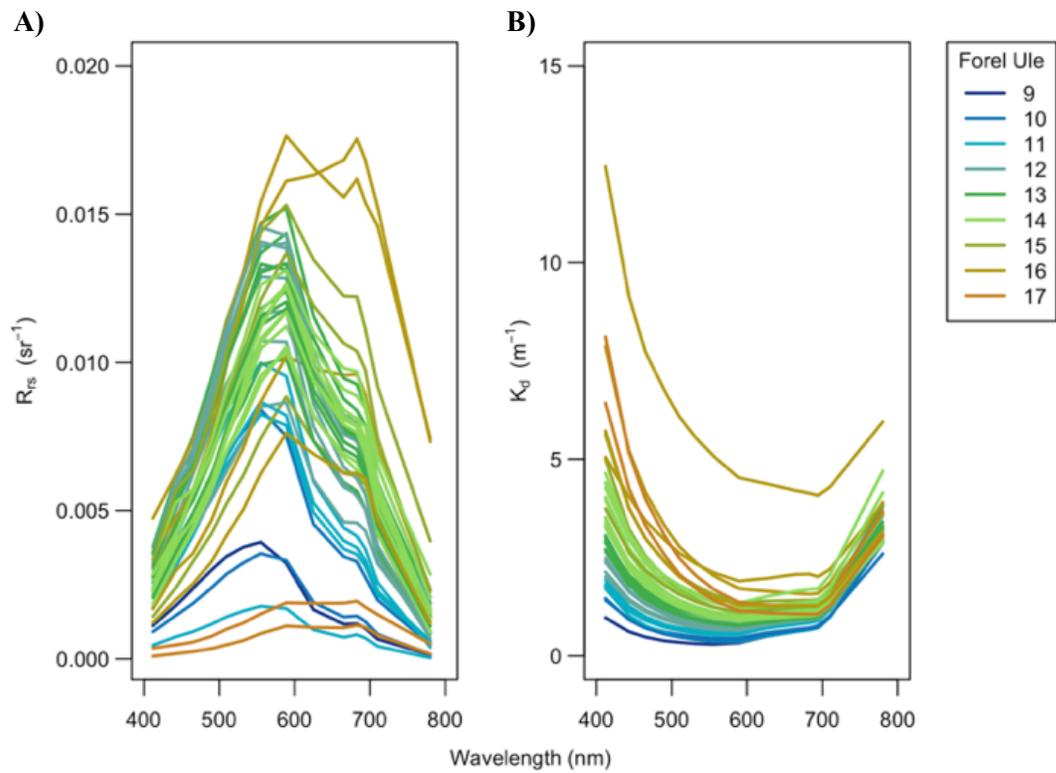
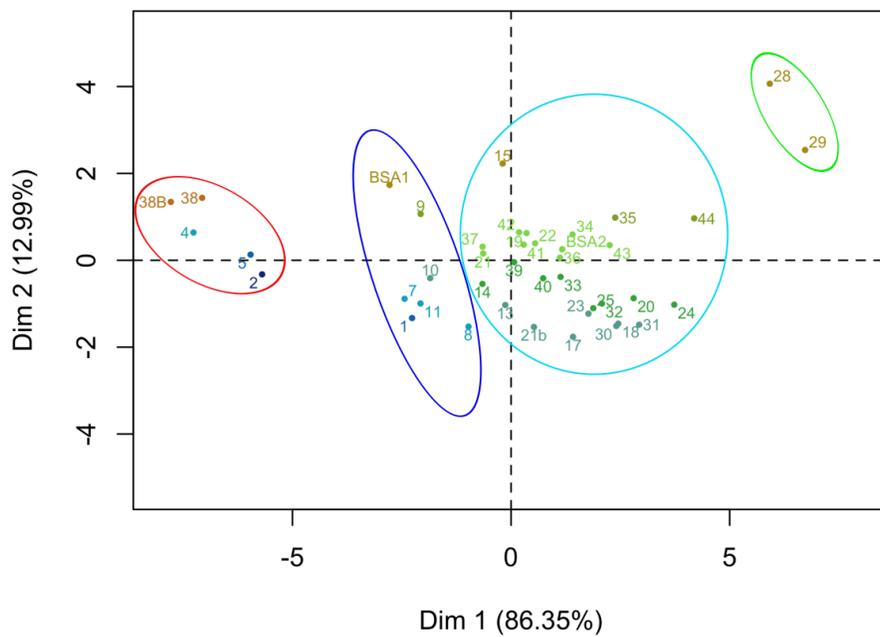


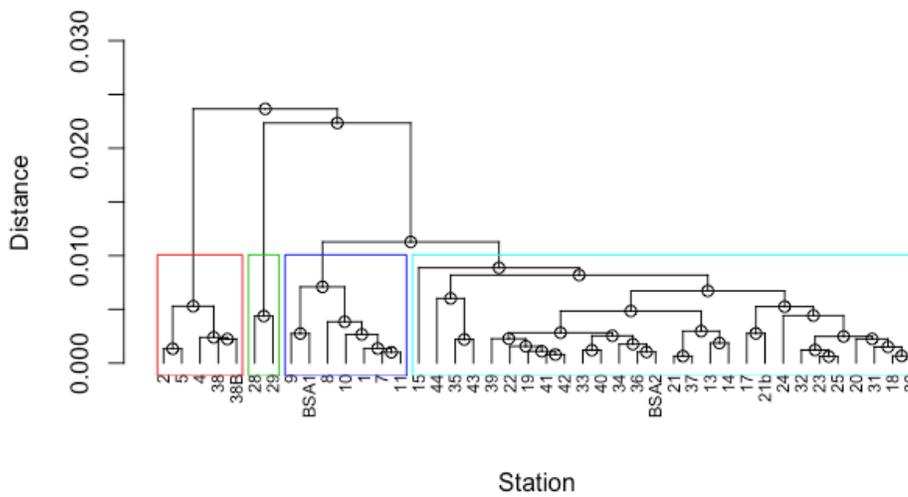
Figure 3.1. A) Valeurs de réflectance (R_{rs}) et B) d'atténuation (K_d) pour les longueurs d'onde de 400 à 800 nm ; C) analyse en composantes principales (ACP) de la réflectance pour l'ensemble des stations échantillonnées (la répartition des stations est représentée selon la classification de la couleur de l'eau apparente par l'échelle de Forel-Ule), et D) dendrogramme sur l'analyse en composantes principales des valeurs de réflectance.

C)

PCA Rrs



D)



(Suite Fig. 3.1.)

3.3. Spectres d'absorption et bilan

Cette section présente les données d'absorption spectrale des trois principaux types de substances absorbant la lumière en milieu aquatique, soit les substances organiques dissoutes, les particules non-algales et les pigments phytoplanctoniques. Dans un premier temps, on a choisi de présenter les données en regroupant les stations selon la classe FU. La Figure 3.2. présente des boîtes à moustaches pour différentes variables mesurées ou calculées pour les différentes classes FU.

Le coefficient d'absorption du phytoplancton à 443 nm, soit la longueur d'onde où l'on trouve typiquement le maximum d'absorption des pigments dans le visible (Bricaud *et al.*, 1995) a tendance à légèrement augmenter en fonction de la classe FU, mais elle diminue fortement à la classe FU 17 (Fig. 3.2.A) laquelle n'est représentée que par la rivière Saint-Maurice, soit une station riche en matière organique dissoute colorée ($a_{MODC}(350) = 14 \text{ m}^{-1}$). La classe FU 14 a une forte variabilité d'absorption du phytoplancton à 443 nm (Fig. 3.2.A). On remarque une forte ressemblance de la répartition des classes FU entre les valeurs d'absorption du phytoplancton à 443 et 676 nm. Il est à noter que la variabilité de l'absorption du phytoplancton à 676 nm est essentiellement due à la concentration de chlorophylle *a*, alors que la présence de pigments accessoires affecte peu cette longueur d'onde comparativement aux longueurs d'onde dans le bleu (Bricaud *et al.* 1995, 2004).

On observe une nette augmentation de l' $a_{MODC}(443)$ et de l' $a_{nap}(443)$ en fonction de la classe FU, c'est-à-dire que plus la classe FU est élevée et plus l'absorption de la matière organique dissoute colorée et des particules non-algales augmente. L'augmentation de l'absorption de la MODC est quasi linéaire entre les classes FU 11 et FU 17. La grande variabilité de l' $a_{nap}(443)$ pour la classe FU 16 est due à la présence de deux stations riches en NAP (turbides). La dépendance spectrale de la MODC

et des NAP ne présente pas de tendances évidentes. Les valeurs de S_{MODC} varient entre 0,0133 et 0,0211 m^{-1} et les valeurs de S_{nap} varient entre 0,0067 et 0,0100 m^{-1} .

La contribution relative des SOA à l'absorption totale – soit le phytoplancton ($a_{ph}(\lambda)$), les particules non-algales ($a_{nap}(\lambda)$) et la matière organique dissoute colorée ($a_{MODC}(\lambda)$) – est illustrée à l'aide de diagrammes ternaires pour différentes longueurs d'onde (Fig. 3.3.). Leurs proportions varient en fonction de la magnitude. On voit que l'absorption totale est beaucoup dominée par la MODC et les NAP. À 380 et 443 nm, l'absorption est dominée par la MODC. À 555 nm, la contribution est partagée entre les trois SOA. À 676 nm, l'absorption est dominée à la fois par le phytoplancton et les NAP.

La Figure 3.4. présente la variabilité des coefficients d'absorption spectrale pour six stations représentatives de classes FU différentes. On voit que les stations qui ont une classe FU plus basse ont des valeurs d' a_{MODC} plus faibles que les stations qui ont une classe FU plus haute (Fig. 3.4.). Ainsi, les valeurs d' $a_{MODC}(443)$ des stations 11, 14 et 17 sont respectivement de 0,57, 0,54 et 0,34 m^{-1} tandis que pour les stations 38, BSA1 et 41 elles sont de 3,02, 2,17 et 1,43 m^{-1} . La station 38 (rivière Saint-Maurice) est fortement dominée par la MODC, ce qui explique la très faible réflectance observée à la Figure 3.1.A. pour la classe FU 17. Parmi les SOA, on observe que la MODC domine l'absorption jusqu'à 450 nm pour la station 11 ; 455 nm pour la station 14 ; 400 nm pour la station 17 et jusqu'à 550 nm pour les stations 38, BSA1 et 41. Pour les six stations, l'absorption est ensuite dominée par les NAP jusqu'à 600 nm puis par l'absorption de l'eau pure. On voit que l'absorption des NAP domine l'absorption du phytoplancton pour les stations 11, 14, 17 et BSA1, mais qu'à la station 41 la contribution des deux composantes se superpose entre 443 et 450 nm. Enfin, pour les stations 38,

BSA1 et 41 (situées après le lac Saint-Pierre) l'absorption du phytoplancton domine celle de la MODC à partir de 630 nm ; 500 nm pour les stations 11 et 14 et 455 nm pour la station 17.

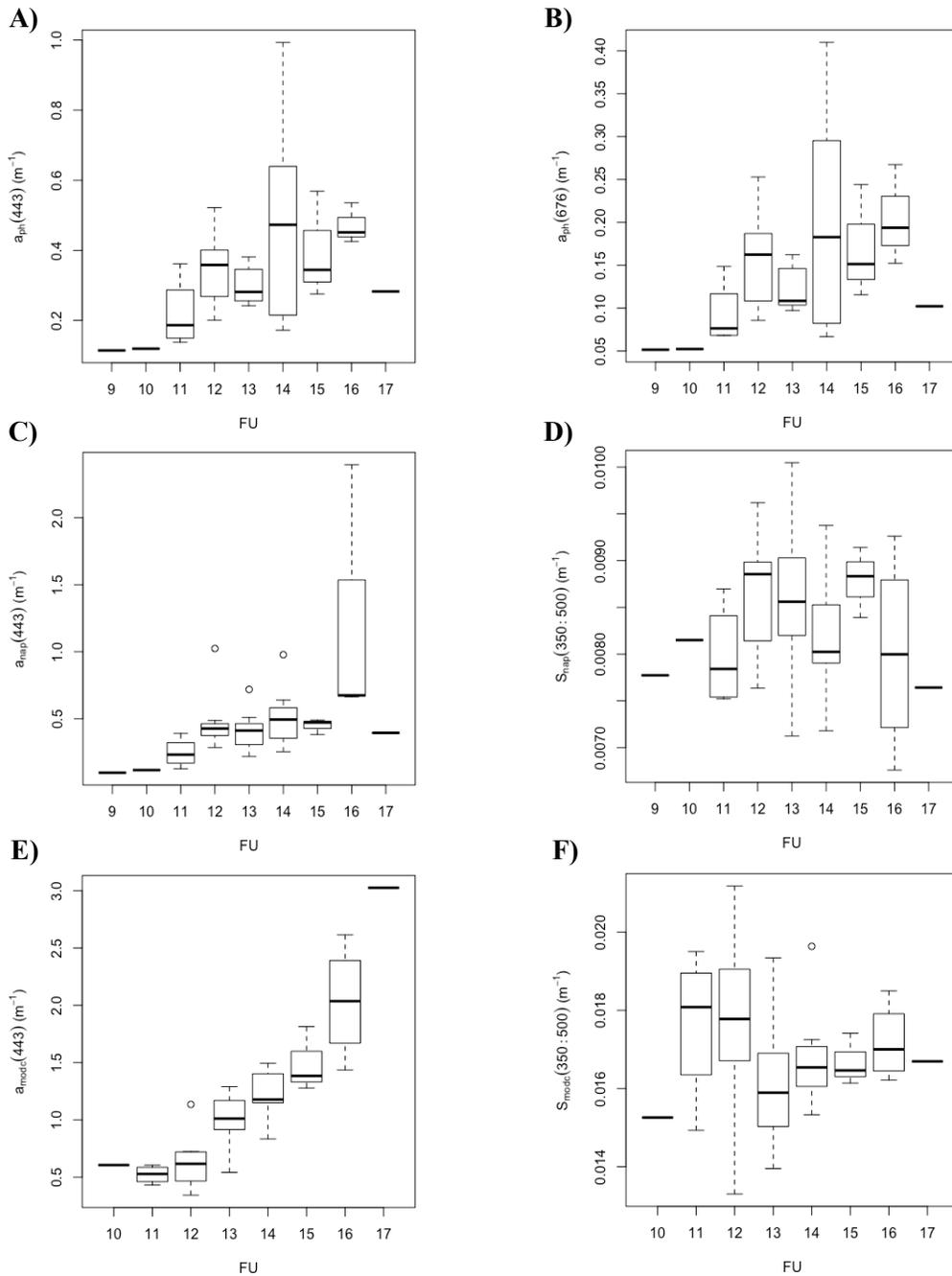


Figure 3.2. IOP par classes FU : A) absorption du phytoplancton à 443 nm, B) absorption du phytoplancton à 676 nm, C) absorption des particules non-algales à 443 nm, D) pente spectrale des particules non-algales de 300 à 500 nm, E) absorption de la matière organique dissoute colorée à 443 nm, et F) pente spectrale de la matière organique dissoute colorée de 350 à 500 nm.

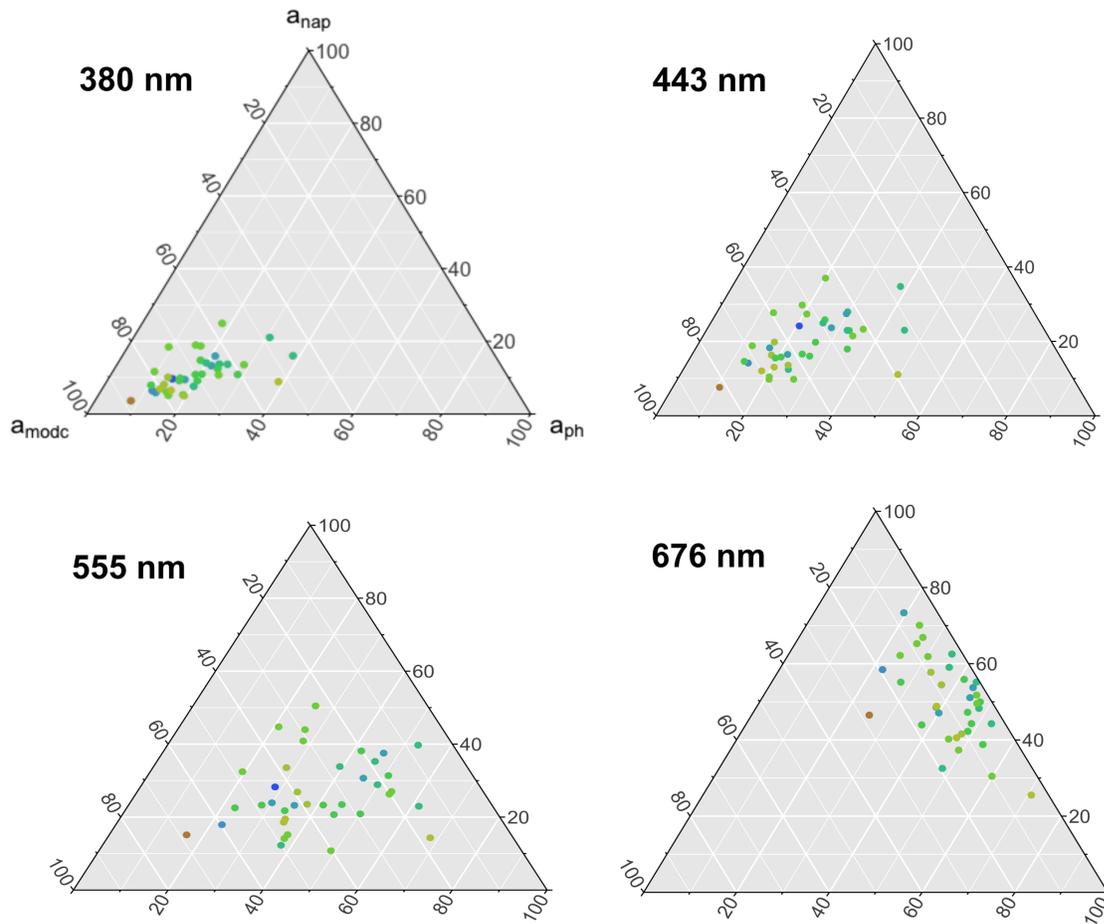


Figure 3.3. Bilan de la contribution relative de la matière organique dissoute colorée (MODC), des particules non algales (NAP) et du phytoplancton (ph) à l'absorption totale, pour toutes les stations échantillonnées et dans quatre régions spectrales : 380 nm (ultraviolet), 443 nm (bleu), 555 nm (vert), et 676 nm (rouge). La couleur associée à chaque station correspond à la classification de la couleur de l'eau apparente selon l'échelle de Forel-Ule.

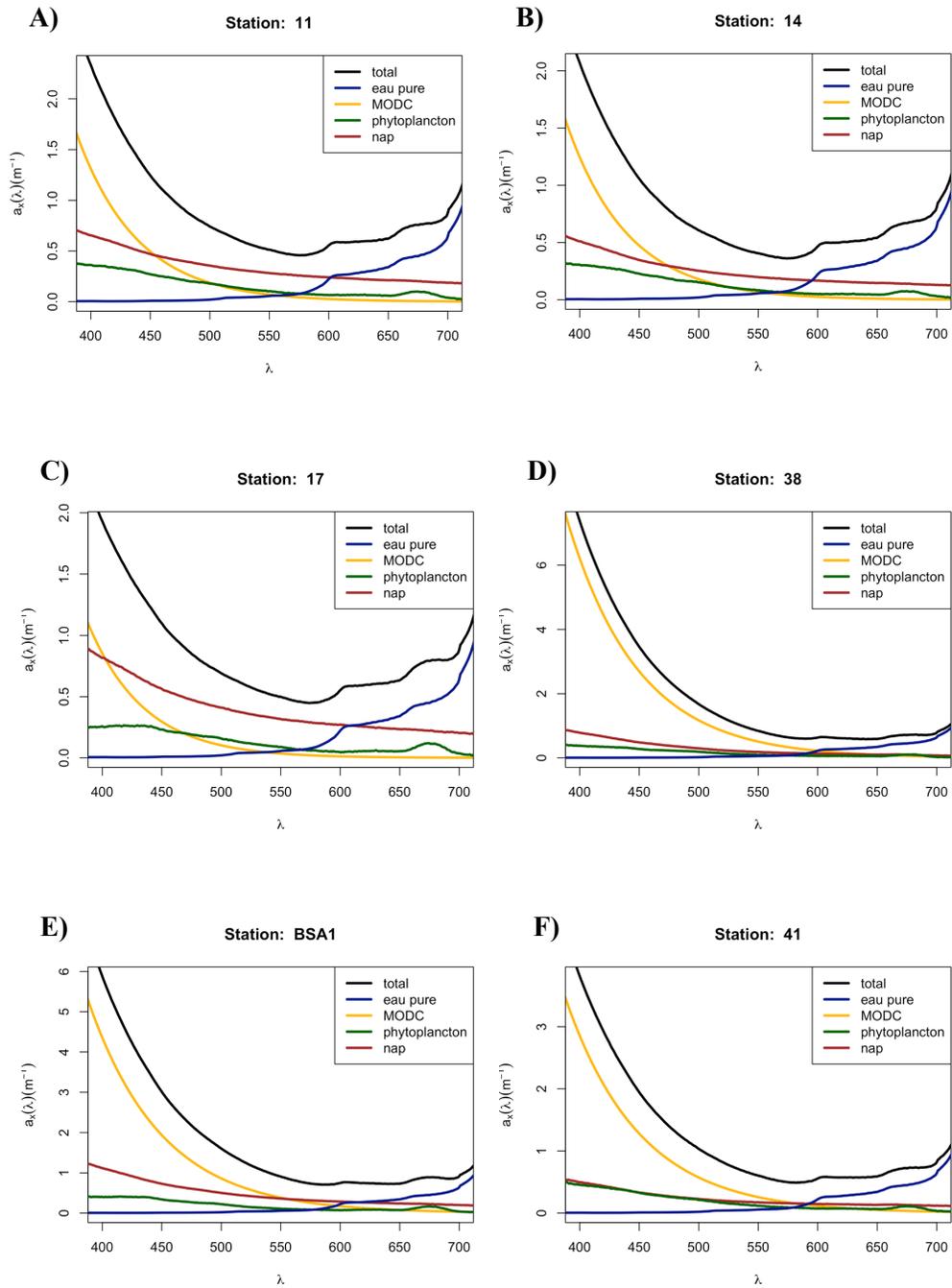


Figure 3.4. Variabilité des spectres d'absorption : totale (a_{tot}), de l'eau pure (a_w), de la matière organique dissoute colorée (a_{MODC}), du phytoplancton (a_{ph}) et des particules non-algues (a_{nap}) de 400 à 700 nm à différentes stations échantillonnées : A) 11 (FU11), B) 14 (FU13), C) 17 (FU12), D) 38 (FU17), E) BSA1 (FU16), et (F) 41 (FU14). L'échelle de l'axe des y varie selon les stations.

3.4. Variabilité de la chlorophylle *a* et de l'absorption phytoplanctonique

Les concentrations de chlorophylle *a* varient entre 0,80 et 14,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ avec une moyenne générale de 2,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tableau 3.2.). La valeur la plus élevée est attribuée à la station 29 située à l'embouchure de la rivière Nicolet (14,01 $\mu\text{g L}^{-1}$). D'autres stations ont une valeur relativement élevée par rapport à la moyenne générale, il s'agit de la station 22 située dans le lac Saint-Pierre proche de l'embouchure de la rivière Saint-François (6,78 $\mu\text{g L}^{-1}$); la station 10 située près de la métropole montréalaise (5,37 $\mu\text{g L}^{-1}$) et la station 30 située dans le lac Saint-Pierre (4,09 $\mu\text{g L}^{-1}$). Les stations qui ont une concentration de chlorophylle *a* parmi les plus basses sont les stations 7 (0,80 $\mu\text{g L}^{-1}$), 2 (0,94 $\mu\text{g L}^{-1}$) et 11 (0,99 $\mu\text{g L}^{-1}$) situées dans la partie amont du site d'étude. Comme pour l'absorption du phytoplancton, la concentration de chlorophylle *a* a tendance à légèrement augmenter le long de l'axe fluvial du Saint-Laurent (Fig. 3.5.). On observe que la classe FU 16 a une forte dispersion de données au-dessus de la médiane qui se situe à 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fig. 3.5.).

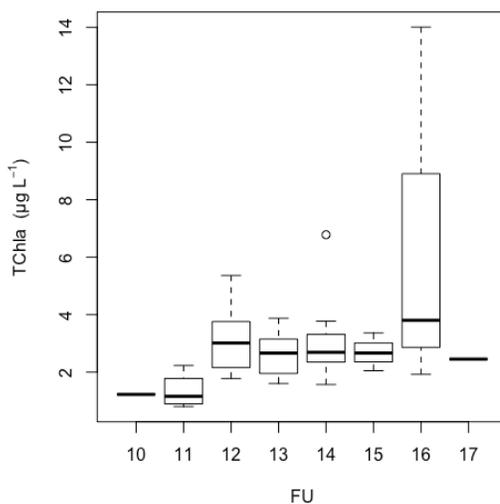


Figure 3.5. Concentration de la chlorophylle *a* totale ($\mu\text{g L}^{-1}$) par classes de couleurs FU.

Comme attendu, l'absorption du phytoplancton à 676 nm augmente en fonction de l'augmentation de la concentration de chlorophylle *a* selon une corrélation positive (Fig. 3.6. A ; $r^2 = 0,59$ et $p < 0,001$). Il est à noter que la faible relation entre les deux variables s'explique probablement par le fait qu'une forte proportion de l'absorption est due aux particules non algales (voir Fig. 3.4.). On observe également une relation entre l'absorption spécifique du phytoplancton (a_{ph}^*) et la TChl-*a* à la longueur d'onde 676 nm qui correspond à la portion rouge du spectre d'absorption (Fig. 3.6.B). Ainsi, on voit clairement une diminution de l' a_{ph}^* en fonction de l'augmentation de la chlorophylle *a* avec une corrélation positive forte ($r^2 = 0,86$). On obtient une valeur de a_{ph}^* (676) de $0,083TChla^{-0,74}$ ($r^2 = 0,86$) soit plus élevée que celle observée dans Bricaud *et al.* (1995) qui est de $0,0200TChl^{-0,159}$ ($r^2 = 0,44$) Ainsi, nos concentrations de a_{ph} et de a_{ph}^* sont nettement supérieures à celles observées dans Bricaud *et al.* (1995) dans les eaux océaniques.

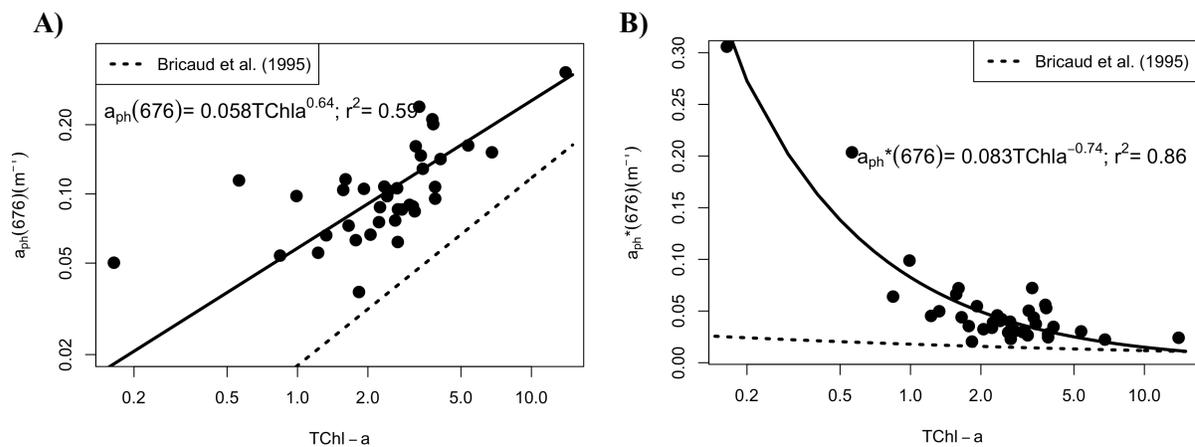


Figure 3.6. (A) Variabilité de l'absorption du phytoplancton à 676 nm et (B) de l'absorption spécifique du phytoplancton à 676 nm en fonction de la chlorophylle *a* totale et en comparaison des valeurs observées dans Bricaud *et al.* (1995).

3.5. Biomasse et composition pigmentaire

Grâce aux analyses par HPLC, nous avons détecté la présence des pigments suivants : chlorophylle *a*, chlorophylle *b*, chlorophylle *c*₁, chlorophylle *c*₂, alpha-carotène, bêta-carotène, néoxanthine, zéaxanthine, lutéine, violaxanthine, fucoxanthine, 19'-hexanoyloxyfucoxanthine, diadinoxanthine, diatoxanthine, phéophorbide *a* et phéophytine *a* (Tableau 3.2.). On remarque une variabilité mineure dans les concentrations pigmentaires selon les stations (Fig. 3.7.). La station 29 fait fortement augmenter la variabilité moyenne car elle possède des concentrations pigmentaires beaucoup plus élevées que les moyennes générales : 14,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ de chlorophylle *a* (moy. g. de 2,97 $\mu\text{g L}^{-1}$); 5,38 $\mu\text{g L}^{-1}$ de fucoxanthine (moy. g. de 0,85 $\mu\text{g L}^{-1}$) et 2,12 de phéophorbide *a* (moy. g. de 0,28 $\mu\text{g L}^{-1}$) (Fig. 3.7.). Après la chlorophylle *a*, les trois pigments qui ont une concentration moyenne parmi les plus élevées sont : la fucoxanthine (0,85 $\mu\text{g L}^{-1}$), la diatoxanthine (0,43 $\mu\text{g L}^{-1}$) et la phéophorbide *a* (0,28 $\mu\text{g L}^{-1}$) (Tableau 3.2.).

3.5.1. Variabilité des caroténoïdes photoprotecteurs (PPC) et photosynthétiques (PSP)

On peut observer qu'après les chlorophylles, les PPC et PSC sont les principaux pigments qu'on retrouve dans les échantillons (Fig. 3.8.). Sur l'ensemble des stations on remarque que les pigments photoprotecteurs caroténoïdes (PPC) et les pigments photosynthétiques caroténoïdes (PSC) ont une contribution relative très proche. Les PPC représentent 16 % du total des pigments (Fig. 3.8.) et ont une valeur moyenne de 0,90 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tableau 3.2.), tandis que les PSC représentent 17 % du total des pigments et ont une valeur moyenne de 0,86 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tableau 3.2.). La néoxanthine, la phéophorbide *a*, la lutéine et la phéophytine *a* ont une contribution mineure sur le pourcentage total

des concentrations (de 1 à 2 %), mais peuvent dépasser les 10 % de concentrations pour certaines stations, ce qui n'est pas à négliger (stations 2, 7, 8, 11, 14, 17, 42 et 44) (Fig. 3.8.). On remarque une baisse de la contribution de ces pigments de la station 18 à la station 35, ce qui correspond au lac Saint-Pierre (Fig. 3.8.B.). On observe aussi une plus forte variabilité en amont du site d'étude jusqu'à la station 17 (Fig. 3.8.B.). Enfin, la station 22 possède une concentration de chlorophylle totale plus importante que le reste des stations ainsi qu'une plus faible concentration de PSC.

Tableau 3.2. Concentration des pigments analysés par HPLC selon la valeur moyenne, minimale et maximale ($\mu\text{g L}^{-1}$) ainsi que selon différents regroupements pigmentaires (PPC, PPS et PSP).

Pigment	Abréviation	Valeur Moy ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valeur Min ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valeur Max ($\mu\text{g L}^{-1}$)
<i>Chlorophylle c₂</i>	Chl-c ₂	0,15	0,06	0,52
<i>Chlorophylle c₁</i>	Chl-c ₁	0,11	0,01	0,70
<i>Phéophorbide a</i>	Pheide-a	0,28	0,00	2,12
<i>Fucoxanthine</i>	Fuco	0,85	0,14	5,38
<i>Néoxanthine</i>	Neo	0,02	0,00	0,11
<i>Violaxanthine</i>	Viola	0,05	0,00	0,24
<i>19'-Hexanoyloxyfucoxanthine</i>	Hex-Fuco	0,00	0,00	0,04
<i>Diadinoxanthine</i>	Diadino	0,15	0,01	0,92
<i>Diatoxanthine</i>	Diato	0,43	0,18	0,97
<i>Zéaxanthine</i>	Zea	0,18	0,05	0,49
<i>Lutéine</i>	Lut	0,10	0,00	0,41
<i>Chlorophylle b</i>	Chl-b	0,16	0,03	0,85
<i>Chlorophylle a</i>	Chl-a	2,97	0,80	14,01
<i>Phéophytine a</i>	Pheo-a	0,21	0,06	0,90
<i>Alpha-Carotène</i>	A-Car	0,05	0,00	0,11
<i>Bêta-Carotène</i>	BB-Car	0,09	0,02	0,09
<i>Caroténoïdes photoprotecteurs</i>	PPC	0,90	0,35	3,16
<i>Caroténoïdes photosynthétiques</i>	PSC	0,86	0,14	5,38
<i>Pigments photosynthétiques</i>	PSP	4,25	1,06	21,46

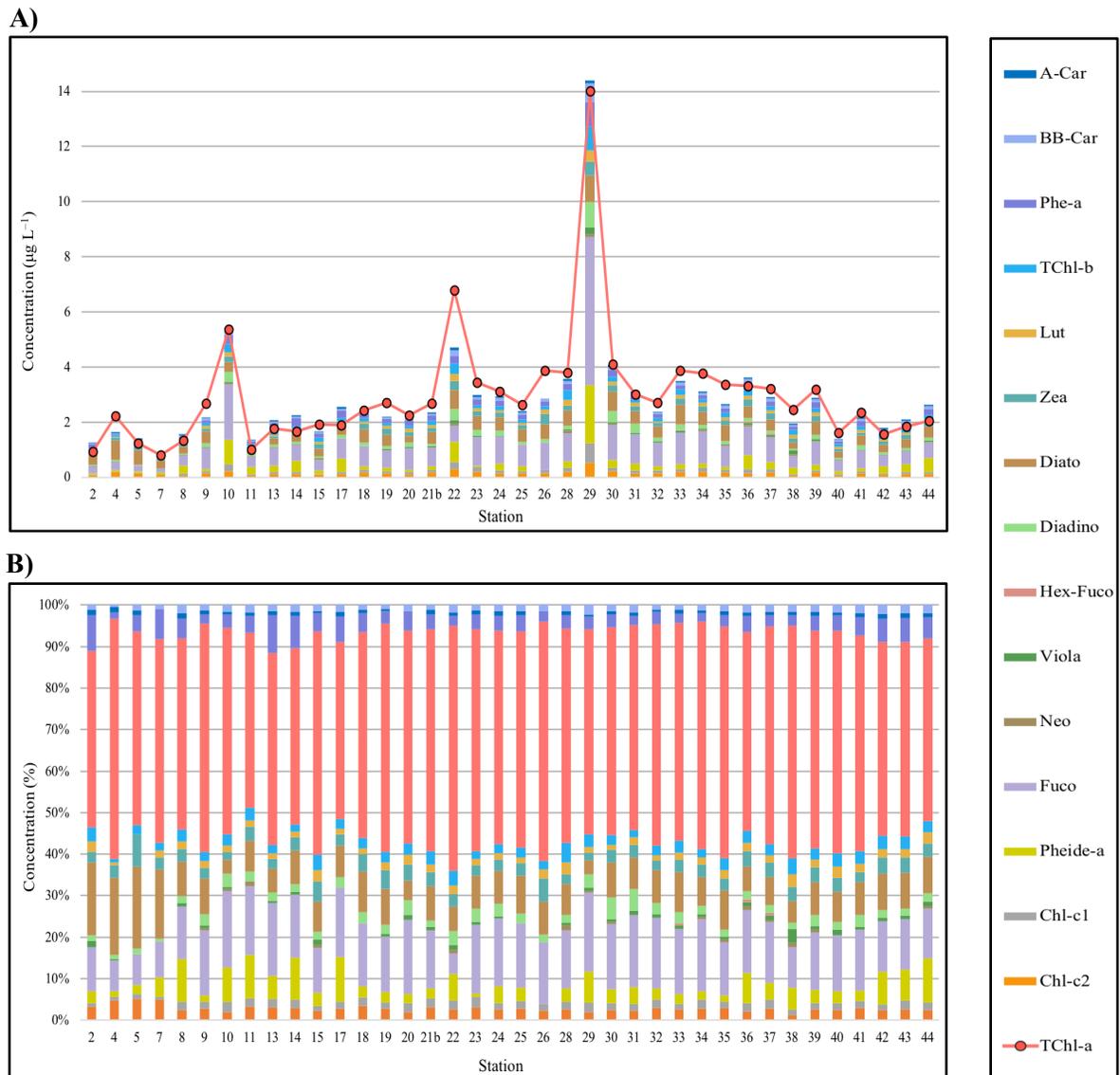


Figure 3.7. Concentration de la chlorophylle *a* totale (TChl-*a*) et concentration cumulée des autres pigments phytoplanktoniques ; A) en valeurs absolues ($\mu\text{g L}^{-1}$), et B) en valeurs relatives (%) (voir le Tableau 3.2. pour les acronymes).

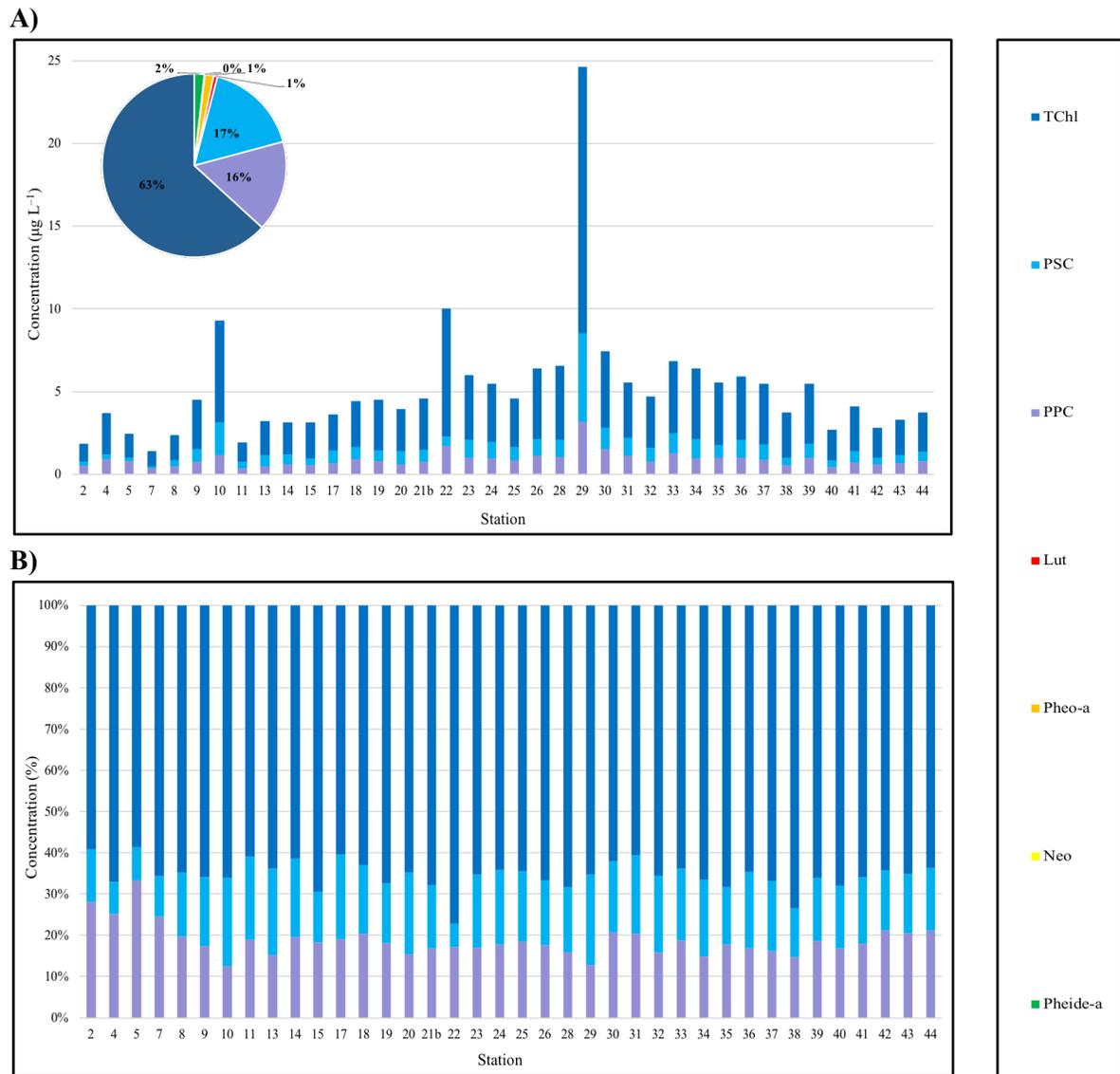


Figure 3.8. Concentration de la chlorophylle totale (TChl), des pigments photosynthétiques caroténoïdes (PSC), des pigments photoprotecteurs caroténoïdes (PPC), de la lutéine, de la phéophytine *a*, de la néoxanthine, et de la phéophorbide *a* ; A) en valeurs absolues ($\mu\text{g L}^{-1}$), et B) en valeurs relatives (%). Le diagramme montre les proportions moyennes relatives des différents groupes de pigments (%).

3.5.2. Analyse en composantes principales des assemblages pigmentaires

L'analyse en composantes principales (ACP) a été appliquée sur les 16 pigments détectés par HPLC (Fig. 3.9.). Ainsi, on observe des regroupements en fonction de la couleur FU même si certaines stations sont hors des groupes (p. ex. station 38). Les valeurs propres montrent que les deux premières dimensions expliquent 48,23 % de la variabilité, c'est pourquoi nous avons choisi de représenter les trois premières dimensions qui ont une valeur propre supérieure à 1 et expliquent plus de 50 % de la variabilité (Fig. 3.9.). Ainsi, la dimension 1 représente 24,80 %, la dimension 2 : 23,43 % et la dimension 3 : 16,04 %, soit à elles trois représentent 64,27 % de la variabilité totale. Ce résultat souligne la grande variabilité de la contribution pigmentaire pour l'ensemble des stations. Autrement dit, beaucoup de pigments participent à la variabilité totale, comme le montre également le bâton brisé de l'ACP sur les pigments (Fig. 3.10.).

Aussi, on constate que certaines stations sont influencées par une dimension en particulier. Les variables (c.-à-d. les pigments) de chaque dimension qui expliquent le plus de variabilité sont parallèles à l'axe. Le sens des flèches nous indique l'augmentation de la concentration. On voit que les stations 2, 4, 5 et 7 qui ont une couleur de l'eau proche (FU 9, 10 et 11) forment un groupe bien distinct du reste des stations (Fig. 3.9.B.). On peut déterminer qu'elles sont principalement influencées par la dimension 1. On constate également que la station 38 est conduite par la dimension 3. On peut remarquer assez facilement que la station 2 est dominée par la zéaxanthine, la station 38 par la violaxanthine, la station 28 par la chlorophylle *b* et les stations 4, 5 et 7 par la diatoxanthine et la chlorophylle *c*₂.

La représentation de l'ACP sur les pigments avec un dendrogramme nous permet d'observer 3 groupes de pigments fortement corrélés entre eux (Fig. 3.11.). Le premier est constitué de :

chlorophylle c_1 , diadinoxanthine, diatoxanthine, fucoxanthine et hex-fucoxanthine ; le deuxième de : chlorophylle b , bêta-carotène, violaxanthine, néoxanthine et lutéine ; et le troisième de : phéophorbide a , zéaxanthine, alpha-carotène, chlorophylle c_2 et phéophytine a (ces groupes seront discutés dans le Chapitre 4).

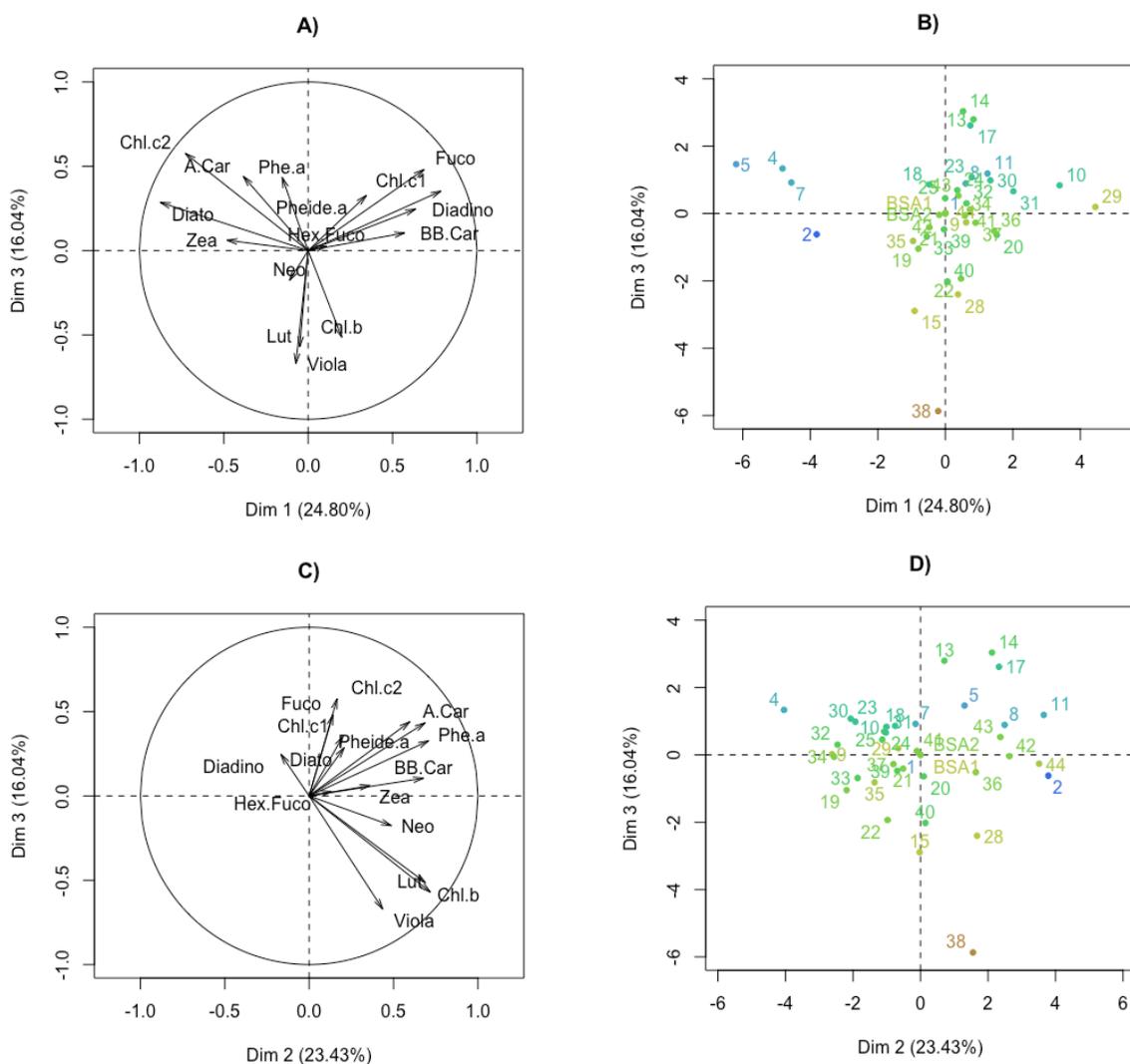


Figure 3.9. Analyse en composantes principales des pigments A) et C) par facteurs (pigments) ; B) et D) par individus (stations).

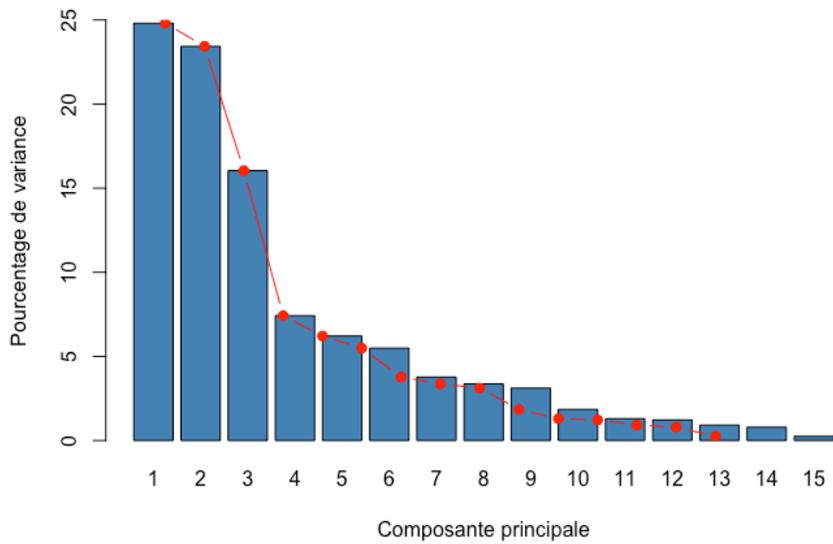


Figure 3.10. Bâton brisé de l'analyse en composantes principales sur les pigments.

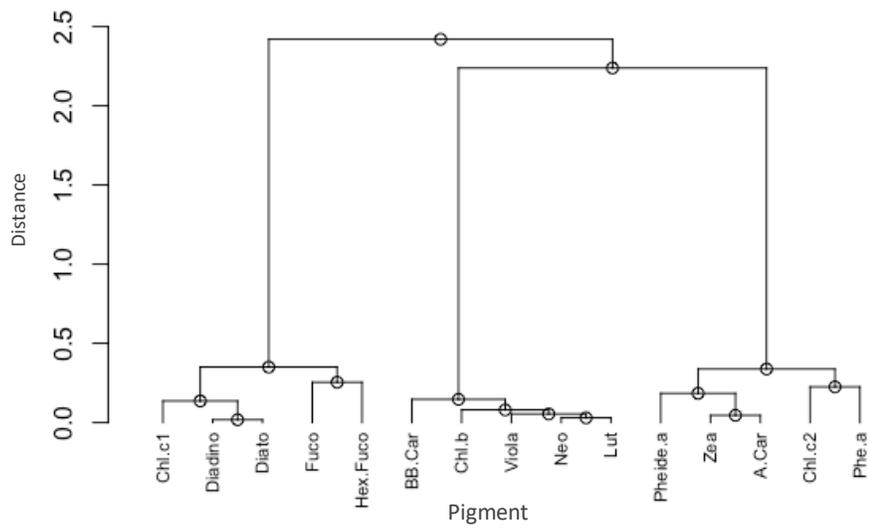


Figure 3.11. Dendrogramme de l'analyse en composantes principales sur les pigments.

4. DISCUSSION

4.1. Classification optique

Nos résultats montrent qu'il existe une grande variabilité spatiale de la couleur de l'eau le long du tronçon fluvial du Saint-Laurent. Cette variabilité est fortement influencée par l'apport des tributaires qui se déversent dans le fleuve et qui forment des masses d'eau distinctes. Afin de documenter la variabilité spatiale de la couleur de l'eau extraite à partir de mesures radiométriques multispectrales réalisées dans la colonne d'eau, nous avons testé deux méthodes de classification. La première a été développée par Wernand et Van der Woerd (2010b) et se base sur l'échelle de couleur de Forel-Ule (FU). La deuxième, proposée par Sathyendranath *et al.* (1994) et reprise par Fichot *et al.* (2008), se base sur une analyse en composantes principales des spectres de réflectance. La méthode FU a permis d'identifier 9 classes optiques dans les 44 stations visitées entre la sortie des Grands Lacs et l'embouchure de la rivière Chaudière. Ainsi, les masses d'eaux qui ont une couleur de l'eau plus basse selon l'échelle de Forel-Ule sont des eaux moins turbides que celles qui ont une classe FU plus élevée. Or, une grande majorité des stations qui se situent dans la masse d'eau centrale des Grands Lacs ont une valeur FU plus basse tandis que plusieurs stations situées proche de l'embouchure de certains tributaires ont des classes FU parmi les plus élevées. C'est le cas de la station 15 (rivière Assomption ; FU 16), la station 28 (rivière du Loup ; FU 16), la station 29 (rivière Nicolet ; FU 16), la station 38 (échantillonnée à l'embouchure de la rivière Saint-Maurice ; FU 17) et la station BSA1 (rivière Batiscan ; FU 16). De ce fait, les masses d'eau latérales (en provenance des tributaires du nord et du sud) influencent de façon significative la couleur de l'eau le long du tronçon fluvial du

Saint-Laurent et se distinguent nettement de la masse d'eau centrale en provenance des Grands Lacs, tel que rapporté par Frenette *et al.* (2003, 2012) et Massicotte et Frenette (2011).

Nous avons comparé cette méthode de classification avec une analyse en composantes principales sur les spectres de réflectance et d'atténuation telle que développée par Sathyendranath *et al.* (1994). L'ACP sur la réflectance permet notamment de prendre en considération l'ensemble de la variabilité spectrale (forme et magnitude). Les deux premières composantes principales (CP1 et CP2) expliquent 99 % de la variabilité. C'est pourquoi, Fichot *et al.* (2008) proposaient de regrouper les classes en segmentant l'espace 2D formé par les CP1 et CP2. Contrairement aux résultats de Fichot *et al.* (2008) – dont l'étude est réalisée en milieu marin – le regroupement des stations par classe FU est clairement aligné le long de la CP1 (Fig. 3.1.C). La CP1 prend en compte essentiellement la magnitude des spectres de réflectance et constitue la majorité de la variabilité (86,5 %) alors que la CP2 varie surtout en fonction de la forme spectrale de la réflectance. Or, la classification issue de l'ACP ne tient pas compte de cette dimension (Fig. 3.1.C). Cette méthode de classification – considérant la variabilité du jeu de données disponible dans cette étude – a des limites car elle ne tient compte que de la magnitude de la réflectance. Au contraire, la classification publiée dans Fichot *et al.* (2008) avait permis d'identifier sept domaines spectraux dans l'espace 2D formé par les CP1 et CP2. La CP1 de Fichot *et al.* (2008) expliquait 76 % de la variabilité (86 % dans notre cas) et représentait également la magnitude des spectres. Cependant, les 335 spectres de réflectance étaient mieux répartis le long des deux axes formés par les CP1 et CP2, ce qui a permis de mieux prendre en compte à la fois la magnitude et la forme spectrale dans la classification.

Dans le cas de la méthode de classification FU, il est intéressant de remarquer que des courbes avec des amplitudes similaires mais des formes différentes peuvent avoir des classes FU différentes.

Cependant, on note que des stations ayant des spectres de réflectance avec une magnitude très différente – par exemple les eaux turbides des stations 28 et 29 et les eaux faiblement turbides mais très riches en substances humiques de la rivière Saint-Maurice (station 38) – se retrouvent dans la même classe FU mais pour des raisons différentes (ratio rétrodiffusion/absorption opposé). Il est donc évident que la classification FU n'est pas reliée directement au bilan d'absorption. Malgré ce fait, la classification FU – du moins dans l'environnement étudié – est un excellent indicateur de l'atténuation de la lumière dans la colonne d'eau et possiblement de la qualité (ou composition) spectrale de la lumière disponible dans l'environnement subaquatique. Cette observation s'explique par le fait que l'atténuation de la lumière correspond à la somme des processus de rétrodiffusion et d'absorption de la lumière. Finalement, il est intéressant de noter que la classe FU peut facilement être estimée à partir d'images satellitaires multispectrales ayant suffisamment de bandes dans le visible (p. ex. les capteurs MERIS et OLCI ; Wernand *et al.*, 2013).

Il existe d'autres méthodes de classification optique dans la littérature. On peut relever notamment celles de Lubac et Loisel (2007), Vantrepotte *et al.* (2012) et Mélin et Vantrepotte (2015). Ces méthodes normalisent les spectres de réflectance par la réflectance moyenne du spectre afin de supprimer la variabilité liée à la magnitude. Cela permet de regrouper les spectres – à l'instar de la méthode FU – par leur forme. Moore *et al.* (2014) ont également proposé une approche de classification optique à 7 classes (de type fuzzy mean) sans normaliser les spectres de réflectance a priori. Il aurait été intéressant d'appliquer ces approches sur nos données et de les comparer avec nos deux méthodes de classification (FU et ACP).

4.2. Bilan d'absorption et variabilité spectrale de l'absorption

Nos résultats montrent que la contribution des substances optiquement actives (c.-à-d. la MODC, les NAP et le phytoplancton) varie le long du tronçon fluvial du Saint-Laurent et en fonction de la région spectrale. Les SOA affectent différemment le spectre de la couleur en termes d'atténuation selon la longueur d'onde. L'analyse des spectres d'absorption a montré que la matière organique dissoute colorée et les particules non-algales étaient les deux principaux acteurs expliquant les conditions optiques dans le fleuve Saint-Laurent (Fig. 3.4.). En effet, la MODC domine clairement l'absorption dans l'ultraviolet et dans le bleu alors qu'elle est quasi nulle dans le rouge (Fig. 3.3.). À 555 nm, l'absorption (excluant l'eau pure) est partagée entre les composantes dans le diagramme ternaire, ce qui est dû à la forte variabilité des composants d'absorption (Fig. 3.3.). La classification selon l'échelle de Forel-Ule est corrélée avec la MODC, c.-à-d. que plus la valeur FU augmente plus l'absorption de la matière organique dissoute colorée augmente. Nous avons une forte contribution des NAP à 676 nm, ce qui tend à réduire la qualité de nos données dans le visible. Enfin, on voit que le phytoplancton ne joue presque aucun rôle dans le bilan d'absorption mis à part à 676 nm (Fig. 3.3.). Ce résultat est typique des eaux intérieures et côtières (Babin *et al.*, 2003), à l'inverse des eaux du cas 1 où l'absorption est généralement dominée par le phytoplancton (Bricaud *et al.*, 1995). Dans le fleuve Saint-Laurent, la MODC serait le principal responsable des changements dans la couleur de l'eau et du passage du domaine bleu-vert vers le domaine rouge, tel que rapporté par Frenette *et al.* (2012).

La pente spectrale (S_{MODC}) est un paramètre très utilisé pour observer la nature des molécules organiques qui composent la MODC (Helms *et al.*, 2008). Une pente spectrale raide (forte valeur de S_{MODC}) signifie la présence de molécules de faible poids moléculaire (Helms *et al.*, 2008) souvent

caractéristique des milieux marins. D'après Kirk (1994), la S_{MODC} varie entre 0,012 et 0,018 (nm^{-1}). Nos valeurs se situent entre 0,013 et 0,021 nm^{-1} et se rapprochent de celles observées dans le lac Érié par Binding *et al.* (2012) qui varient entre 0,0128 et 0,0197 nm^{-1} . Dans Babin *et al.* (2003b), les valeurs rapportées entre 350 et 500 nm pour une variété d'eaux côtières européennes varient entre 0,011 et 0,025 nm^{-1} . La variabilité de nos données de S_{MODC} suggère une large variété de composition de la MODC dans le fleuve Saint-Laurent similaire à ce qu'on retrouve dans les eaux douces ou dans les eaux côtières.

4.3. Absorption phytoplanctonique

L'absorption spécifique du phytoplancton à 676 nm (Fig. 3.6.A) montre que le phytoplancton absorbe plus de lumière pour une concentration donnée de chlorophylle *a*, en comparaison avec les eaux océaniques, tel que rapporté par Bricaud *et al.* (1995). Cela suggère malgré tout une augmentation rapide de l'effet d'empilement des pigments (« *packaging effect* ») avec l'augmentation de la biomasse. L'empilement des pigments tend à réduire l'efficacité d'absorption (plus facilement observé à 676 nm où la chlorophylle *a* domine) quand la concentration de chlorophylle *a* augmente. Ce résultat est probablement lié à la taille des cellules de phytoplancton. On sait que les cellules de petite taille auront tendance à avoir une efficacité plus importante en termes d'absorption de la lumière par unité de pigment (voir les travaux théoriques de Morel et Bricaud (1981)). En effet, les petites cellules présentent moins de « *packaging effect* » que les grosses cellules. Dans la région bleue du spectre, où l'on observe une absorption spécifique du phytoplancton (a_{ph}^*) plus élevée, l'effet d'empilement peut se confondre avec la présence de pigments accessoires qui font augmenter l' a_{ph}^* .

Frenette *et al.* (2012) ont montré que les eaux du Saint-Laurent étaient caractérisées par des cellules de petite taille. Nos résultats sont donc cohérents avec ces observations. Il est cependant fort possible que la composition pigmentaire contribue à augmenter l'absorption spécifique du phytoplancton.

4.4. Composition pigmentaire et couleur de l'eau

Concernant l'objectif d'analyser la composition pigmentaire du phytoplancton dans les différentes masses d'eau du Saint-Laurent, il est important de mentionner qu'il existe très peu de ratios pigmentaires qui soient documentés pour les environnements d'eau douce dans la littérature. Or, les classes phytoplanctoniques ont des caractéristiques de répartition différentes entre les communautés d'eaux douces et marines. De plus, mis à part quelques études dans l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent, les classes algales dans le tronçon fluvial du Saint-Laurent n'ont été que très peu décrites dans la littérature. Aussi, n'ayant pas fait d'analyse taxonomique, nous ne sommes pas en mesure de déterminer de manière précise les classes algales relatives à nos pigments analysés par HPLC. Cependant, nous pouvons faire certaines observations, en nous aidant de la littérature (Vis *et al.*, 1998 ; Descy *et al.*, 2009 ; Roy *et al.*, 2011), nous permettant d'inférer sur la composition taxonomique dans cet environnement fort complexe.

Bien qu'il existe une augmentation mineure de la concentration des pigments le long de l'axe fluvial du Saint-Laurent, on constate que les concentrations de chlorophylle *a* totale les plus faibles sont souvent à l'ouest de la station 17 (avant le lac saint-pierre) et à l'est de la station 39 (après la rivière Jacques-Cartier ; Fig. 3.7.A). Aussi, on observe une plus forte variabilité des phéopigments (phéophorbide *a* et phéophytine *a*) ainsi que de la lutéine et de la néoxanthine en amont du site d'étude

(à la sortie des Grands Lacs) où la couleur de l'eau est plus claire (Fig. 3.8.B). Bien qu'on n'observe pas de changements abrupts dans la composition pigmentaire, on remarque l'importance des pigments caroténoïdes comme la fucoxanthine. Son abondance dans les algues brunes peut indiquer la présence de diatomées tout comme la diadinoxanthine (Roy *et al.*, 2011). Parmi les autres pigments identifiés lors de nos analyses, la présence de violaxanthine et de lutéine peut indiquer la présence de débris végétaux (Bianchi *et al.*, 1993). La zéaxanthine peut être produite par des cyanobactéries tandis que la diatoxanthine et la chlorophylle c_2 peuvent être associées à la présence de dinoflagellés (Descy *et al.*, 2009). La production de phéophorbide a et de phéophytine a est généralement associée à la dégradation de la chlorophylle a , mais d'autres auteurs (Sournia *et al.*, 1987 ; Bianchi *et al.*, 1988, 1991) ont signalé que leur abondance serait l'indice d'une activité de broutage importante. Ainsi, la présence des produits de dégradation de la chlorophylle a pourrait être liée à la mort et au remplacement d'espèces photosensibles par des espèces plus tolérantes à la lumière et dotées d'une forte croissance et d'un bon potentiel de photoprotection.

Les regroupements pigmentaires en fonction de la classe FU suggèrent une relation faible mais significative entre la couleur de l'eau et la composition pigmentaire. Ainsi, nous avons obtenu trois groupes de pigments (Fig. 3.11.). Le premier groupe est constitué de chlorophylle c_1 , diadinoxanthine, diatoxanthine, fucoxanthine et hex-fucoxanthine. Ces pigments peuvent être associés à des diatomées et des dinoflagellés. Ils sont majoritairement présents dans les eaux brunes (ils absorbent dans le rouge et le bleu). Le deuxième groupe qui se compose de chlorophylle b , bêta-carotène, violaxanthine, néoxanthine et lutéine peut correspondre à des chlorophytes (principalement des algues vertes qui absorbent dans le rouge). Enfin, le troisième groupe qui est constitué de zéaxanthine, alpha-carotène et chlorophylle c_2 peut être associés à des cryptophytes et des

cyanobactéries. Bien que l'absorption du phytoplancton soit trop faible pour expliquer en majeure partie la couleur de l'eau, on peut remarquer que la couleur de l'eau influence la présence de certains pigments, par exemple, la station 2 située à la sortie des Grands Lacs a une classe optique FU 9, or on observe une forte influence du pigment zéaxanthine lequel est souvent associé aux algues bleues (cyanobactéries). Aussi, la station 38 située à l'embouchure de la rivière Saint-Maurice avec une classe FU 17 est très influencée par la violaxanthine que l'on retrouve généralement dans les algues brunes.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le sujet de ce mémoire traite des propriétés optiques des eaux du fleuve Saint-Laurent entre les Grands Lacs et l'embouchure de la rivière Chaudière. L'objectif général de cette étude était d'étudier la variabilité de la couleur de l'eau en fonction des propriétés optiques des substances optiques actives (SOA) et leur impact sur la composition pigmentaire du phytoplancton. Ce fleuve de plusieurs centaines de kilomètres de distance rassemble dans son axe principal l'apport de divers affluents ce qui lui confère une importante variabilité optique. Or, mieux comprendre la variabilité optique des environnements aquatiques est essentiel pour décrire l'environnement lumineux subaquatique. Les objectifs de ce travail visaient à : (1) documenter la variabilité spatiale de la couleur de l'eau à partir de mesures radiométriques multispectrales réalisées dans la colonne d'eau ; (2) documenter la variabilité des coefficients d'absorption de la lumière des principales substances optiquement actives (c.-à-d. la matière organique dissoute colorée, les particules non-algales et les pigments phytoplanctoniques) ; et (3) analyser la composition pigmentaire du phytoplancton dans les différentes masses d'eau optique qui composent le fleuve Saint-Laurent.

Pour ce faire, les propriétés optiques ont été caractérisées dans un ensemble contrasté de masses d'eaux optiquement complexes. Les masses d'eaux du fleuve Saint-Laurent ont montré une grande diversité de conditions optiques et des différences marquées dans la couleur de l'eau. La méthode de classification basée sur l'échelle de couleur de Forel-Ule a permis d'identifier 9 classes optiques d'eaux allant du vert au brun. On a constaté que certaines rivières (p. ex. Saint-Maurice, du Loup, Nicolet, Batiscan, etc.) participent fortement à la variabilité des propriétés optiques le long du tronçon fluvial. Les résultats montrent également un regroupement pigmentaire selon la classe FU,

ce qui suggère une relation faible, mais significative, entre la couleur de l'eau et la composition pigmentaire.

Ces résultats illustrent l'importance d'étudier le rôle de la lumière dans les eaux douces. Des progrès importants dans ce domaine peuvent être réalisés en appliquant aux eaux du cas 2 les connaissances et les techniques développées pour les eaux océaniques (cas 1) où la caractérisation des propriétés optiques est plus avancée. Aussi, le rôle des substances optiquement actives et des pigments dans l'eau doit être mieux étudié afin de comprendre la variabilité de la couleur de l'eau dans les eaux intérieures et côtières car ces types d'eaux montrent des conditions optiques très diversifiées à cause des fortes variations de leurs caractéristiques physico-chimiques et biologiques. Il est donc pertinent de regrouper les eaux en fonction de leurs similarités optiques afin de développer des algorithmes bio-optiques pour chaque classe d'eau qui leur soient adaptés. C'est pourquoi, les études à l'échelle régionale sont très importantes en vue de la forte variabilité de ces eaux. Ces avancées fourniront des outils indispensables pour la modélisation et la surveillance des ressources en eaux douces de la planète.

Ainsi, cette étude vient mettre à jour nos connaissances sur le fleuve Saint-Laurent en caractérisant plus en profondeur la couleur de l'eau avec des approches atypiques en eaux douces et en démontrant l'importance des différentes propriétés optiques inhérentes à la composition et la couleur de l'eau, et en caractérisant les patrons de ces relations au fil du fleuve. D'un point de vue plus large, ces résultats montrent l'importance d'étudier la variabilité des SOA afin de mieux évaluer les conséquences de l'urbanisation et de l'agriculture sur la qualité optique de l'eau.

Suite à cette recherche et aux méthodes utilisées, nous pouvons émettre certaines recommandations. D'une part, il aurait été intéressant d'étudier les propriétés optiques de diffusion

($b(\lambda)$) et de rétrodiffusion ($b_b(\lambda)$) des particules en suspension car une grande partie de la variance de la réflectance et de l'atténuation verticale spectrale leur est attribuée.

D'autre part, il aurait été pertinent de coupler l'analyse par HPLC avec une analyse taxonomique comme des mesures de cytométrie en flux ou de microscopie afin de pouvoir décrire les micro-organismes et de déterminer les classes algales. Aussi, dans le but de reconstituer la composition phytoplanctonique et de quantifier la biomasse des grands groupes présents dans la colonne d'eau, il serait pertinent de pousser la recherche en utilisant le programme statistique CHEMTAX pour calculer les abondances des classes algales et distinguer les groupes qui ont des compositions pigmentaires proches. Ce programme a beaucoup été utilisé dans les eaux marines (Bricaud et Morel, 1986 ; Bricaud *et al.*, 1988, 1995, 1998, 2004 ; Wright *et al.*, 1991 ; Vidussi *et al.*, 1996, 2001 ; Zapata *et al.*, 2000, 2004 ; Uitz *et al.*, 2008, 2015 ; Chase *et al.*, 2013 ; Organelli *et al.*, 2017) mais très peu dans les eaux douces (Descy *et al.*, 2005, 2009 ; Schlüter *et al.*, 2006). La principale difficulté consiste à utiliser des ratios entre la chlorophylle *a* et divers pigments diagnostiques pour calculer la composition taxonomique des algues qui soient valides pour le milieu d'intérêt car ces ratios varient pour chaque groupe de phytoplancton dépendamment des conditions environnementales comme la lumière et les nutriments et ne sont pas constants dans le temps et dans l'espace. Les données des pigments présentées dans ce mémoire pourraient éventuellement être utilisées après la calibration du modèle CHEMTAX.

Enfin, l'observation de la Terre par satellite est essentielle pour surveiller la santé de nos océans, nos lacs et nos rivières. Les satellites fournissent des données à long terme, continues, globales ainsi qu'à haute résolution spatiale et temporelle. Cette étude présente une base de données optiques relativement complète qui pourra servir à d'autres applications. Par exemple, il serait

pertinent dans le futur de tester différents algorithmes empiriques ou semi-empiriques pour estimer les SOA et le coefficient d'atténuation diffus de la lumière à différentes longueurs d'onde à partir de la réflectance et de l'appliquer aux images satellites (p. ex. Landsat-8 ou Sentinel-2) pour documenter la variabilité spatio-temporelle à plusieurs échelles. De plus, avec les mesures d'atténuation spectrale on pourrait quantifier la disponibilité en lumière spectrale pour les organismes benthiques et la végétation (p. ex. plantes vasculaires, macroalgues, phytobenthos, etc.). Enfin, les données récoltées dans ce mémoire pourraient servir de base pour mieux quantifier les processus comme la production primaire et pour comprendre le rôle de la couleur de l'eau sur la composition et la structure des communautés phytoplanctoniques (p. ex. sur les assemblages pigmentaires).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Babin, M., Morel, A., Fournier-Sicre, V., Fell, F., Stramski, D., 2003a. Light scattering properties of marine particles in coastal and open ocean waters as related to the particle mass concentration. *Limnology and Oceanography*, 48(2), 843–859.
- Babin, M., Stramski, D., Ferrari, G.M., Claustre, H., Bricaud, A., Obolensky, G., Hoepffner, N., 2003b. Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(C7).
- Bélangier, S., Carrascal-Leal, C., Jaegler, T., Larouche, P., Galbraith, P., 2017. Assessment of Radiometric Data from a Buoy in the St. Lawrence Estuary. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 34(4), 877–896.
- Bianchi, T.S., Dawson, R., Sawangwong, P., 1988. The effects of macrobenthic deposit-feeding on the degradation of chloropigments in sandy sediments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 122(3), 243–255.
- Bianchi, T., Findlay, S., Fontvieille, D., 1991. Experimental degradation of plant materials in Hudson river sediments: I. Heterotrophic transformations of plant pigments. *Biogeochemistry*, 12(3), 171–187.
- Bianchi, T.S., Findlay, S., Dawson, R., 1993. Organic Matter Sources in the Water Column and Sediments of the Hudson River Estuary: the Use of Plant Pigments as Tracers. *Estuary Coastal and Shelf Science*, 36(4), 359–376.
- Bidigare, R. R., Van Heukelem, L., Trees, C. C., 2005. Analysis of algal pigments by high-performance liquid chromatography. *Algal culturing techniques*, 20, 327–345.
- Bilotta, G.S., Brazier, R.E., 2008. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. *Water research*, 42(12), 2849–2861.
- Binding, C.E., Greenberg, T.A., Bukata, R.P., 2012. An analysis of MODIS-derived algal and mineral turbidity in Lake Erie. *Journal of Great Lakes Research*, 38(1), 107–116.
- Bricaud, A., Morel, A., Prieur, L., 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnology and oceanography*, 26(1), 43–53.

- Bricaud, A., Morel, A., 1986. Light attenuation and scattering by phytoplanktonic cells: a theoretical modeling. *Applied optics*, 25(4), 571–580.
- Bricaud, A., Bédhomme, A.L., Morel, A., 1988. Optical properties of diverse phytoplanktonic species: Experimental results and theoretical interpretation. *Journal of Plankton Research*, 10(5), 851–873.
- Bricaud, A., Babin, M., Morel, A., 1995. Variability in the chlorophyll-specific absorption coefficients of natural phytoplankton: Analysis and parametrization. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 100(C7), 13321–13332.
- Bricaud, A., Morel, A., Babin, M., Allali, K., Claustre, H., 1998. Variations of light absorption by suspended particles with chlorophyll a concentration in oceanic (case 1) waters: Analysis and implications for bio-optical models. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 103(C13), 31033–31044.
- Bricaud, A., Claustre, H., Ras, J., Oubelkheir, K., 2004. Natural variability of phytoplanktonic absorption in oceanic waters: Influence of the size structure of algal populations. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 109(C11).
- Brock, T.D., 1978. Use of fluorescence microscopy for quantifying phytoplankton, especially filamentous blue-green algae 1. *Limnology and Oceanography*, 23(1), 158–160.
- Burrell, T.K., O'Brien, J.M., Graham, S.E., Simon, K.S., Harding, J.S., McIntosh, A.R., 2014. Riparian shading mitigates stream eutrophication in agricultural catchments. *Freshwater Science*, 33(1), 73–84.
- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H., 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological applications*, 8(3), 559–568.
- CIE, C., 1932. Commission Internationale de l'Eclairage proceedings, 1931. *Cambridge University Press*, Cambridge.
- Coupel, P., Jin, H.Y., Joo, M., Horner, R., Bouvet, H.A., Sicre, M.A., Gascard, J.C., Chen, J.F., Garçon, V., Ruiz-Pino, D., 2012. Phytoplankton distribution in unusually low sea ice cover over the Pacific Arctic. *Biogeosciences*, 9, 4835–4850.

- Davies-Colley, R.J., Vant, W.N., Smith, D.G., 1993. Colour and clarity of natural waters: science and management of optical water quality, *Ellis Horwood series in environmental management, science, and technology*, Ellis Horwood, New York, 310p.
- Davies-Colley, R.J., Smith, D.G., 2001. Turbidity Suspended Sediment, and Water Clarity: A Review. *Journal of the American Water Resources Association*, 37(5), 1085–1101.
- Descy, J.P., Hardy, M.A., Stenuite, S., Pirlot, S., Leporcq, B., Kimirei, I., Sekadende, B., Mwaitega, S.R., Sinyenza, D., 2005. Phytoplankton pigments and community composition in Lake Tanganyika. *Freshwater Biology*, 50(4), 668–684.
- Descy, J.P., Sarmento, H., Higgins, H.W., 2009. Variability of phytoplankton pigment ratios across aquatic environments. *European Journal of Phycology*, 44(3), 319–330.
- Eker-Develi, E., Berthon, J.F., Canuti, E., Slabakova, N., Moncheva, S., Shtereva, G., Dzhurova, B., 2012. Phytoplankton taxonomy based on CHEMTAX and microscopy in the northwestern Black Sea. *Journal of Marine Systems*, 94, 18–32.
- Environnement Canada, 2008. Portrait global de l'état du Saint-Laurent 2008: eau, sédiments, rives, ressources biologiques et usages : suivi de l'état du Saint-Laurent. *Environnement Canada*, Gatineau, Québec.
- Fichot, C., Sathyendranath, S., Miller, W., 2008. SeaUV and SeaUVC: Algorithms for the retrieval of UV/Visible diffuse attenuation coefficients from ocean color. *Remote Sensing of Environment*, 112(4), 1584–1602.
- Foley, J.A., DeFries, R., Asner, G.P., Barford, C., Bonan, G., 2005. Global Consequences of Land Use. *Science*, 309(5734), 570–574.
- Frenette, J.J., Arts, M.T., Morin, J., 2003. Spectral gradients of downwelling light in a fluvial lake (Lake Saint-Pierre, St-Lawrence River). *Aquatic Ecology*, 37(1), 77–85.
- Frenette, J.J., Arts, M.T., Morin, J., Gratton, D., Martin, C., 2006. Hydrodynamic control of the underwater light climate in fluvial Lac Saint-Pierre. *Limnology and Oceanography*, 51(6), 2632–2645.
- Frenette, J.J., Massicotte, P., Lapierre, J.F., 2012. Colorful Niches of Phytoplankton Shaped by the Spatial Connectivity in a Large River Ecosystem: A Riverscape Perspective. *PLOS ONE*, 7(4), e35891.

- Galindo, V., Gosselin, M., Lavaud, J., Mundy, C. J., Else, B., Ehn, J., Babin, M., Rysgaard, S., 2017. Pigment composition and photoprotection of Arctic sea ice algae during spring. *Marine Ecology Progress Serie*, 585, 49–69.
- Gordon, H.R., Brown, O.B., Jacobs, M.M., 1975. Computed relationships between the inherent and apparent optical properties of a flat homogeneous ocean. *Applied Optics*, 14(2), 417–427.
- Gordon, H.R., Ding, K., 1992. Self-shading of in-water optical instruments. *Limnology and Oceanography*, 37(3), 491–500.
- Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K., 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 955–969.
- Hooker, S.B., Morrow, J.H., Matsuoka, A., 2013. Apparent optical properties of the Canadian Beaufort Sea – Part 2: The 1% and 1 cm perspective in deriving and validating AOP data products. *Biogeosciences*, 10(7), 4511–4527.
- Hudon, C., Carignan, R., 2008. Cumulative impacts of hydrology and human activities on water quality in the St. Lawrence River (Lake Saint-Pierre, Quebec, Canada). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 65(6), 1165–1180.
- IOCCG, 2015. Ocean Colour Remote Sensing in Polar Seas. Babin, M., Arrigo, K., Belanger, S., and Forget, M-H, (eds), IOCCG Report Series, 16, *International Ocean Colour Coordinating Group*, Dartmouth, Canada.
- Jeffrey, S.W., 1968. Quantitative thin-layer chromatography of chlorophylls and carotenoids from marine algae. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 162(2), 271–285.
- Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C., Wright, S.W., 1997. Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods (Chapter 10). *International Council of Scientific Unions, Monographs on Oceanographic Methodology*. UNESCO Publishing, 647p.
- Julian, J.P., Doyle, M.W., Powers, S.M., Stanley, E.H., Riggsbee, J.A., 2008a. Optical water quality in rivers. *Water Resources Research*, 44(10).
- Julian, J.P., Doyle, M.W., Stanley, E.H., 2008b. Empirical modeling of light availability in rivers. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 113(G3).

- Julian, J.P., Davies-Colley, R.J., Gallegos, C.L., Tran, T.V., 2013. Optical Water Quality of Inland Waters: A Landscape Perspective. *Annals of the Association of American Geographers*, 103(2), 309–318.
- Kirk, J.T.O., 1994. Light and photosynthesis in aquatic ecosystems. 2nd ed., *Cambridge University Press*, 509p.
- Kirk, J.T.O., 2011. Light and photosynthesis in aquatic ecosystems. 3rd ed., *Cambridge University Press*, 662p.
- Kishino, M., Takahashi, M., Okami, N., Ichimura, S., 1985. Estimation of the spectral absorption coefficients of phytoplankton in the sea. *Bulletin of Marine Science*, 37(2), 634–642.
- Lee, Z., Shang, S., Hu, C., Du, K., Weidemann, A., Hou, W., Lin, J., Lin, G., 2015. Secchi disk depth: A new theory and mechanistic model for underwater visibility. *Remote Sensing of Environment*, 169, 139–149.
- Levasseur, C., 2009. Biologie marine: applications aux eaux du Saint-Laurent. 2nd ed., *Collège de la Gaspésie, Centre collégial de développement de matériel didactique, École des pêches et de l'aquaculture du Québec*, Québec, Canada, 264p.
- Lubac, B., Loisel, H., 2007. Variability and classification of remote sensing reflectance spectra in the eastern English Channel and southern North Sea. *Remote Sensing of Environment*, 110(1), 45–58.
- Mackey, M., Mackey, D., Higgins, H., Wright, S., 1996. CHEMTAX - a program for estimating class abundances from chemical markers: application to HPLC measurements of phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series*, 144, 265–283.
- Mahama, P.N.J., 2016. Assessment of the utility of smartphones for water quality monitoring of Smartphones for Water Quality Monitoring. Doctoral dissertation, *Master's Thesis, Department of Geo-information Science and Earth Observation, University of Twente*, Enschede, The Netherlands.
- Massicotte, P., & Frenette, J. J., 2011. Spatial connectivity in a large river system: resolving the sources and fate of dissolved organic matter. *Ecological Applications*, 21(7), 2600-2617.

- Massicotte, P., Assani, A.A., Gratton, D., Frenette, J.J., 2013a. Relationship between water color, water levels, and climate indices in large rivers: Case of the St. Lawrence River (Canada). *Water Resources Research*, 49(4), 2303–2307.
- Massicotte, P., Gratton, D., Frenette, J.J., Assani, A.A., 2013b. Spatial and temporal evolution of the St. Lawrence River spectral profile: A 25-year case study using Landsat 5 and 7 imagery. *Remote Sensing of Environment*, 136, 433–441.
- Mélin, F., Vantrepotte, V., 2015. How optically diverse is the coastal ocean? *Remote Sensing of Environment*, 160, 235–251.
- Mobley, C., 1994. Light and water: radiative transfer in natural waters. Academic Press.
- Moore, T.S., Dowell, M.D., Bradt, S., Ruiz Verdu, A., 2014. An optical water type framework for selecting and blending retrievals from bio-optical algorithms in lakes and coastal waters. *Remote Sensing of Environment*, 143, 97–111.
- Morel, A., 1974. Optical properties of pure water and pure sea water. *Optical aspects of oceanography*, 1(1), 1–24.
- Morel, A., Prieur, L., 1977. Analysis of variations in ocean color: Ocean color analysis. *Limnology and Oceanography*, 22(4), 709–722.
- Morel, A., Bricaud, A., 1981. Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium, and application to specific absorption of phytoplankton. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28(11), 1375–1393.
- Morel, A., 1988. Optical modeling of the upper ocean in relation to its biogenous matter content (case 1 waters). *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 93(C9), 10749–10768.
- Morel, A., Maritorena, S., 2001. Bio-optical properties of oceanic waters: A reappraisal. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C4), 7163–7180.
- Morel, A., Gentili, B., Claustre, H., Babin, M., Bricaud, A., Ras, J., Tieche, F., 2007. Optical properties of the “clearest” natural waters. *Limnology and Oceanography*, 52(1), 217–229.
- Morrow, J.H., Hooker, S.B., Booth, C.R., Bernhard, G., 2010. Advances in Measuring the Apparent Optical Properties (AOPs) of Optically Complex Waters. *NASA Technical Memorandum*, 215856, 42-50.

- Mueller, J.L., Davis, C.O., Arnone, R., Frouin, R., 2000. Above-water radiance and remote sensing reflectance measurement and analysis protocols (chapter 10). Ocean optics protocols for satellite ocean color sensor validation, *NASA Technical Memorandum*, 209966, 98–107.
- Novoa, S., Wernand, M.R., Van der Woerd, H.J., 2013. The Forel-Ule scale revisited spectrally: preparation protocol, transmission measurements and chromaticity. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 8.
- Novoa, S., Wernand, M.R., Van der Woerd, H.J., 2014. The modern Forel-Ule scale: a 'do-it-yourself' colour comparator for water monitoring. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 9.
- Organelli, E., Nuccio, C., Lazzara, L., Uitz, J., Bricaud, A., Massi, L., 2017. On the discrimination of multiple phytoplankton groups from light absorption spectra of assemblages with mixed taxonomic composition and variable light conditions. *Applied Optics*, 56(14), 3952–3968.
- Pope, R.M., Fry, E.S., 1997. Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Applied Optics*, 36(33), 8710–8723.
- Preisendorfer, R.W., 1976. Introduction. Hydrologic Optics 1. *National oceanic & atmospheric administration environmental research laboratories*, Honolulu, Hawai, 258p.
- Rondeau, B., Cossa, D., Gagnon, P., Bilodeau, L., 2000. Budget and sources of suspended sediment transported in the St. Lawrence River, Canada. *Hydrological Processes*, 14(1), 21–36.
- Röttgers, R., Gehnke, S., 2012. Measurement of light absorption by aquatic particles: improvement of the quantitative filter technique by use of an integrating sphere approach. *Applied Optics*, 51(9), 1336–1351.
- Röttgers, R., McKee, D., Utschig, C., 2014. Temperature and salinity correction coefficients for light absorption by water in the visible to infrared spectral region. *Optics Express*, 22(21), 25093–25108.
- Roy, S., Chanut, J., Gosselin, M., Sime-Ngando, T., 1996. Characterization of phytoplankton communities in the lower St. Lawrence Estuary using HPLC-detected pigments and cell microscopy. *Marine Ecology Progress Series*, 142, 55–73.
- Roy, L., 2002. Les impacts environnementaux de l'agriculture sur le Saint-Laurent. *Le Naturaliste canadien*, 126(1), 67–77.

- Roy, S., Llewellyn, C., Egeland, E.S., Johnsen, G., 2011. Phytoplankton pigments: characterization, chemotaxonomy and applications in oceanography. Cambridge University Press, Cambridge.
- Sathyendranath, S., Hoge, F.E., Platt, T., Swift, R.N., 1994. Detection of phytoplankton pigments from ocean color: improved algorithms. *Applied Optics*, 33(6), 1081–1089.
- Schlüter, L., Lauridsen, T.L., Krogh, G., Jorgensen, T., 2006. Identification and quantification of phytoplankton groups in lakes using new pigment ratios – a comparison between pigment analysis by HPLC and microscopy. *Freshwater Biology*, 51(8), 1474–1485.
- Schlüter, L., Behl, S., Striebel, M., Stibor, H., 2016. Comparing microscopic counts and pigment analyses in 46 phytoplankton communities from lakes of different trophic state. *Freshwater Biology*, 61(10), 1627–1639.
- Sournia, A., Birrien, J.L., Douvillé, J.L., Klein, B., Viollier, M., 1987. A daily study of the diatom spring bloom at Roscoff (France) in 1985. I. The spring bloom within the annual cycle. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 25(3), 355–367.
- Stramski, D., Reynolds, R.A., Kaczmarek, S., Uitz, J., Zheng, G., 2015. Correction of pathlength amplification in the filter-pad technique for measurements of particulate absorption coefficient in the visible spectral region. *Applied Optics*, 54(22), 6763–6782.
- Stuart, V., Sathyendranath, S., Platt, T., Maass, H., Irwin, B.D., 1998. Pigments and species composition of natural phytoplankton populations: effect on the absorption spectra. *Journal of Plankton Research*. 20(2), 187–217.
- Tamm, M., Freiberg, R., Tõnno, I., Nõges, P., Nõges, T., 2015. Pigment-Based Chemotaxonomy - A Quick Alternative to Determine Algal Assemblages in Large Shallow Eutrophic Lake? *PLOS ONE*, 10(3), e0122526.
- Tardif, B., Lachance, Y., Lavoie, G., 2005. Atlas de la biodiversité du Québec: les espèces menacées ou vulnérables. *Gouvernement du Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du développement durable, du patrimoine écologique et des parcs*, Québec, 60p.
- Thyssen, M., Mathieu, D., Garcia, N., Denis, M., 2008. Short-term variation of phytoplankton assemblages in Mediterranean coastal waters recorded with an automated submerged flow cytometer. *Journal of Plankton Research*, 30(9), 1027–1040.

- Uitz, J., Stramski, D., Reynolds, R.A., Dubranna, J., 2015. Assessing phytoplankton community composition from hyperspectral measurements of phytoplankton absorption coefficient and remote-sensing reflectance in open-ocean environments. *Remote Sensing of Environment*, 171, 58–74.
- Utermöhl von H., 1931. Neue Wege in der quantitativen Erfassung des Planktons (Mit besondere Berücksichtigung des Ultraplanktons). *Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 5(2), 567–595.
- Vantrepotte, V., Loisel, H., Dessailly, D., Mériaux, X., 2012. Optical classification of contrasted coastal waters. *Remote Sensing of Environment*, 123, 306–323.
- Vidussi, F., Claustre, H., Bustillos-Guzmán, J., Cailliau, C., Marty, J.C., 1996. Determination of chlorophylls and carotenoids of marine phytoplankton: separation of chlorophyll *a* from divinylchlorophyll *a* and zeaxanthin from lutein. *Journal of Plankton Research*, 18(12), 2377–2382.
- Vidussi, F., Claustre, H., Manca, B.B., Luchetta, A., Marty, J.C., 2001. Phytoplankton pigment distribution in relation to upper thermocline circulation in the eastern Mediterranean Sea during winter. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C9), 19939–19956.
- Vidussi, F., Roy, S., Lovejoy, C., Gammelgaard, M., Thomsen, H.A., Booth, B., Tremblay, J.E., Mostajir, B., 2004. Spatial and temporal variability of the phytoplankton community structure in the North Water Polynya, investigated using pigment biomarkers. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 61(11), 2038–2052.
- Vis, C., Hudon, C., Cattaneo, A., Pinel-Alloul, B., 1998. Periphyton as an indicator of water quality in the St Lawrence River (Quebec, Canada). *Environmental Pollution*, 101(1), 13–24.
- Wernand, M.R., 2010a. On the history of the Secchi disc. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, Europe, 5.
- Wernand, M. R., Van der Woerd, H.J., 2010b. Spectral analysis of the Forel-Ule ocean color comparator scale. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, Europe, 5.
- Wernand, M.R., Hommersom, A., Van der Woerd, H.J., 2013a. MERIS-based ocean colour classification with the discrete Forel–Ule scale. *Ocean Science Discussions*, 9, 477–487.
- Wernand, M.R., Van der Woerd, H.J., Gieskes, W.W.W., 2013b. Trends in Ocean Colour and Chlorophyll Concentration from 1889 to 2000, Worldwide. *PLOS ONE*, 8(6), e63766.

- Wright, S.W., Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C., Llewellyn, Bjornland, Repeta, Welschmeyer, 1991. Improved HPLC method for the analysis of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series*, 77, 183–196.
- Zapata, M., Rodriguez, F., Garrido, J.L., *et al.* 2000. Separation of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton: a new HPLC method using a reversed phase C8 column and pyridine-containing mobile phases. *Marine Ecology Progress Series*, 195, 29–45.
- Zapata, M., Jeffrey, S.W., Wright, S.W., Rodriguez, F., Garrido, J. L., Clementson, L., 2004. Photosynthetic pigments in 37 species (65 strains) of Haptophyta: implications for oceanography and chemotaxonomy. *Marine Ecology Progress Series*, 270, 83–102.
- Zibordi, G., Ferrari, G.M., 1995. Instrument self-shading in underwater optical measurements: experimental data. *Applied Optics*, 34(15), 2750–2754.

