

Université du Québec

INRS-EAU

**GÉOCHIMIE DU CADMIUM DANS UN LAC
OLIGOTROPHE ACIDE**

PAR

Ma. Catalina Alfaro de la Torre

**Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.) en Sciences de l'Eau**

Jury d'évaluation

**Président du jury et
Examineur interne**

**Dr Peter G.C. Campbell
INRS-Eau**

Examineur externe

**Dr Stephen A. Norton
Département des Sciences Géologiques
Université du Maine**

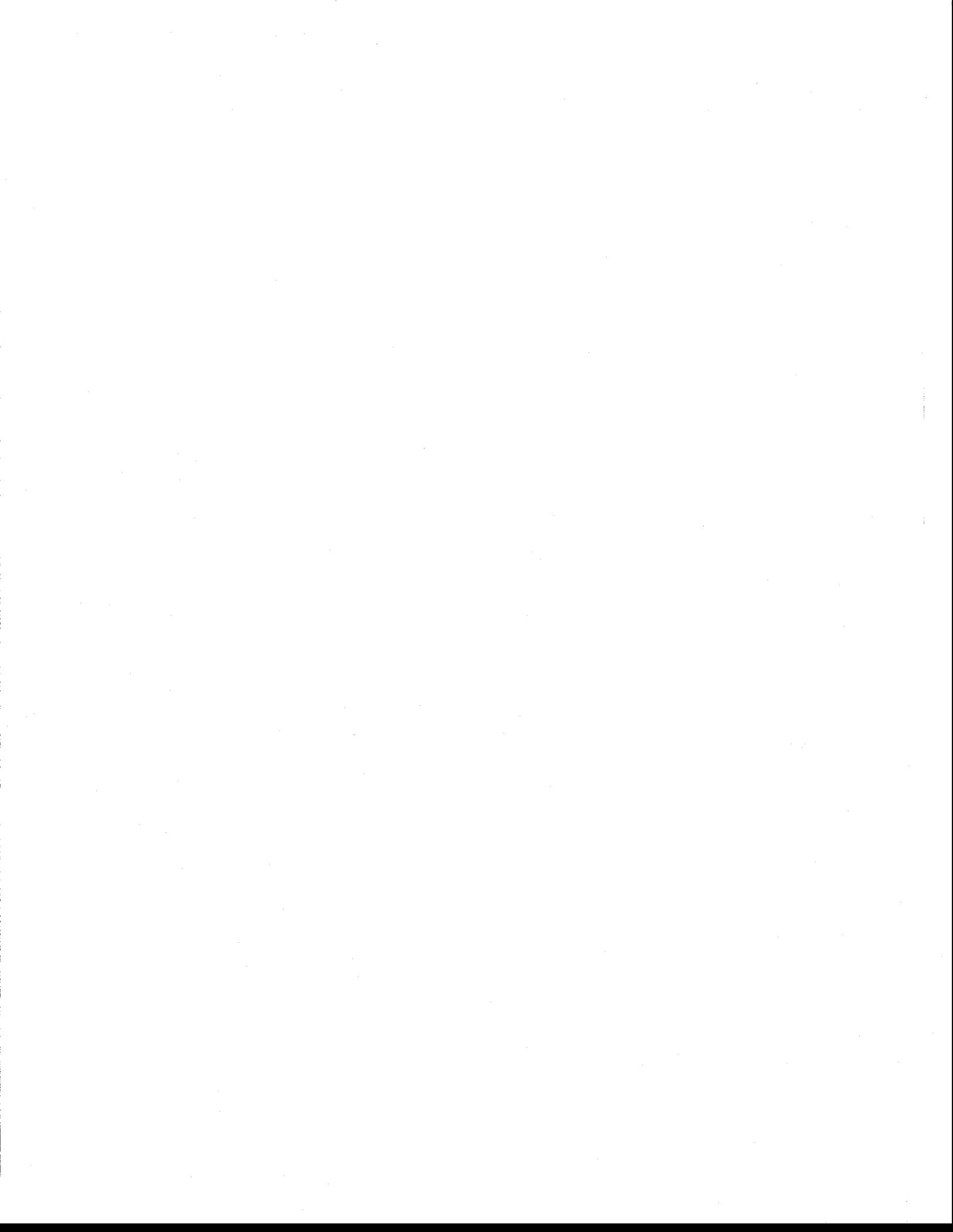
Examineur externe

**Dr Charles Gobeil
Institut Maurice-Lamontagne
Pêches et Océans**

Directeur de Recherche

**Dr André Tessier
INRS-Eau**

Thèse soutenue le 20 avril 2001



À ma famille, mon support le plus précieux
et spécialement à mes parents, pour moi un modèle de force intérieure.

Je les remercie pour toutes ces années de partage de mes rêves
et pour m'avoir donné le plus beau des héritages : mes valeurs.

Remerciements

À mon directeur de recherche Dr André Tessier, tout ma reconnaissance pour le temps qu'il a dédié à mon encadrement et à la conception et la réalisation de cette thèse. Pour ses conseils judicieux à l'égard de la réalisation des travaux de terrain et de laboratoire et, principalement pour le temps qu'il m'a consacré lors de la discussion et l'interprétation des résultats ce que j'ai grandement apprécié. André sera toujours pour moi mon formateur et mon exemple. Il est un chercheur rigoureux, critique, attentif, positif et très engagé dans la réalisation des recherches de premier niveau. Je conserverai précieusement en mémoire l'approche très humaine d'André envers moi.

Je remercie très sincèrement les professeurs de l'INRS-Eau pour leurs commentaires et leurs conseils lors des réunions de comité d'encadrement ainsi que lorsque je les ai consultés pour l'interprétation de mes résultats de recherche. Notamment, ma reconnaissance s'adresse à Dr Peter G.C. Campbell, Dr Landis Hare, Dr Taha Ouarda, Dr Jean-Christian Auclair et Dr Marc Amyot. J'ai beaucoup apprécié leurs conseils dans la réalisation de mon projet de recherche et leur approche amicale et simple.

Je désire aussi exprimer mes remerciements aux chercheurs Dr Jacques Buffle, Dr William Davison, Dr Richard Carignan, Dr Charles Gobeil, Dr Stephen A. Norton, Dr Bjorn Sundby, Dr Peter Appleby, Dr Jack Cornett, Dr Michel Courcelles et Dr Marc R. Laflèche pour m'avoir communiqué leurs connaissances lors de discussions concernant mes résultats de recherche.

Au personnel de laboratoire de l'INRS-Eau pour leur support technique et leur amitié. Au milieu de l'ambiance presque familiale du laboratoire, j'ai beaucoup appris à leur contact le travail attentif et minutieux. Je remercie particulièrement à René Rodrigue, Lise Rancourt et Michéle G. Bordeleau pour leur aide au laboratoire et sur le terrain, ainsi qu'à mes chers collègues et amis Adrián Villegas J. et Pierre Y. Beaulieu pour leur support lors du travail de terrain. À Pierre Y. Beaulieu pour l'expérience très intéressante d'avoir partagé le défi de la technique DGT. Mes remerciements aussi au personnel du Centre de Documentation, Chantale et Jean-Daniel, et à Suzanne pour tant d'appui lors de mon passage à l'INRS-Eau.

Aux organismes souventionnaires : FCAR, CRSNG, OPGC, MAC, Programme des Bourses d'Excellence – MEQ (Québec, Canada) et CONACYT (Mexico). Ma reconnaissance très sincère à mon Alma Mater l'Universidad Autonoma de San Luis Potosí et au Programme PROMEP pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre ma formation professionnelle.

Finalement, je remercie mes amis du Québec (Vivian, Marie-Nöele, Anne, Yousseff, Claude, Feiyue, Bernard, Anik, Elda et tant d'autres) et spécialement à Carmen pour les années de bonheur que je garderai toujours dans ma mémoire. Le petit groupe des étudiant(e)s du local F.1.100 a été sans doute un des meilleurs que j'ai eu la chance de côtoyer.



Avant-propos

Cette thèse comprend 2 publications et des annexes auxquelles ont participé différents auteurs. La contribution des auteurs se répartit comme suit :

1- Alfaro-De la Torre, M.C., P.-Y. Beaulieu et A. Tessier (2000). In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques. *Anal. Chim. Acta*, 418: 53-68.

M. C. Alfaro-De la Torre: Conception et réalisation du projet; préparation et installation des échantillonneurs (DGT et dialyseurs) et analyses chimiques des échantillons récoltés; expériences de laboratoire pour démontrer l'importance de la co-diffusion; rédaction initiale et finale du manuscrit.

P.-Y. Beaulieu: Conception et réalisation de la partie terrain du projet.

A. Tessier: Conception et supervision du projet; rédaction finale du manuscrit.

2- Alfaro-De la Torre, M. C. et A. Tessier (2001). Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. À être soumis à *Geochim. Cosmochim. Acta*.

M. C. Alfaro-De la Torre: Conception et réalisation du projet; préparation et installation des dialyseurs et détermination de la plupart des analyses chimiques des échantillons récoltés; traitement des données; rédaction initiale et finale du manuscrit.

A. Tessier: Conception et supervision du projet; rédaction finale du manuscrit.

3- Annexes. La thèse comprend aussi des données concernant la colonne d'eau (mesures de constituants dissous et mesures de constituants des particules) qui sont présentées en annexe. Nous comptons aussi présenter ces résultats pour publication.

M. C. Alfaro-De la Torre: Conception et réalisation du projet; préparation et installation des dialyseurs et détermination de la plupart des analyses chimiques des échantillons récoltés; traitement des données.



Résumé

Au cours du dernier siècle, les émissions des métaux dans l'atmosphère ont augmenté considérablement. Ces éléments peuvent être transportés dans les aérosols sur de longues distances et être déposés sur les écosystèmes aquatiques et terrestres loin des sources d'émission. Cependant, l'accumulation des métaux dans les écosystèmes aquatiques n'est généralement pas équivalente aux flux atmosphériques; il y a plusieurs facteurs spécifiques au bassin versant, aux systèmes aquatiques eux-mêmes et au comportement chimique des métaux qui peuvent influencer leur transport dans la colonne d'eau et leur accumulation dans les sédiments. Les lacs sont des récepteurs importants de ces métaux traces et supportent une vie aquatique diversifiée d'où l'importance de comprendre les processus physiques et biogéochimiques qui contrôlent la mobilité et la distribution de ces métaux.

Malgré leur importance, peu d'études systématiques ont été réalisées sur la géochimie des métaux traces dans les lacs. La plupart de ces travaux impliquent des lacs productifs, de pH élevé et très peu d'information concerne les lacs oligotrophes, pourtant abondants en Amérique du Nord. Nous avons choisi d'étudier la géochimie du cadmium dans ce type de lac parce qu'il est un métal toxique pour le biota et que les organismes planctoniques et benthiques peuvent l'accumuler facilement; de plus, les émissions de Cd dans l'atmosphère sont encore importantes et font actuellement l'objet de mesures de contrôle. Nous avons voulu comprendre avec ce travail, les processus qui contrôlent le transfert de Cd de la colonne d'eau vers les sédiments et les processus responsables de l'accumulation de Cd dans les sédiments.

Une étude systématique des profils de concentration du Cd dissous et d'autres éléments en fonction de la profondeur dans la colonne d'eau a été réalisée durant la période de stratification du lac Tantaré (mai - novembre); ce lac est situé dans une réserve écologique à 40 km au nord de la ville de Québec et à la limite sud du plateau précambrien des Laurentides. Pour la mesure de ces profils on a utilisé des dialyseurs (à 8 reprises) et des échantillonneurs à gel (DGT; Diffusion Gradients in Thin films) à 3 reprises. On a observé que les concentrations de Cd ne changent pas appréciablement dans la colonne d'eau pendant la période de stratification; elles ne changent pas non plus appréciablement en fonction de la profondeur à l'exception de quelques faibles variations, principalement dans le métalimnion et dans l'hypolimnion, attribuées au relargage du métal lors de la décomposition de la matière organique. L'application de la technique DGT dans sa conception actuelle dans les eaux de faible contenu en cations est limitée par les effets électriques dus à la co-diffusion des ions à travers le gel de diffusion qui nous amènent à surestimer les concentrations de Cd *in situ*.

Afin de comprendre comment le Cd est transporté vers les sédiments, nous avons utilisé des trappes à sédiment (à 8 reprises) pour récolter des particules dans l'hypolimnion. La composition de ces particules est dominée par la matière organique d'origine allochtone (substances humiques) provenant du bassin versant et par les oxydes de Fe probablement formés dans le lac. La corrélation positive du flux particulaire de Cd

avec ceux de ces deux phases solides est un indice que le métal est très probablement associé à ces substrats durant son transport vers le sédiment. Il est difficile pour le moment de connaître la phase porteuse principale de Cd parce que le Fe et le C organique dans les particules sont auto-corrélés. Des expériences d'adsorption de Cd sur ces particules ne nous ont pas permis de déterminer l'importance relative de ces deux phases. Un modèle simple impliquant les flux d'entrée et de sortie de Cd, indique que la concentration de Cd dissous dans le bassin étudié est contrôlée par l'hydrodynamique du système plutôt que par les processus internes au lac comme le transport de Cd de la colonne d'eau vers les sédiments et son transport par diffusion ou bioirrigation à travers l'interface sédiment-eau.

Finalement, les profils du Cd et d'autres éléments ont été déterminés dans les eaux interstitielles des sédiments au moyen de dialyseurs (à 6 reprises) durant la période de stratification du lac. Trois carottes de sédiments ont été prélevées à une reprise pour déterminer le profil sédimentaire du Cd et du ^{210}Pb servant à la datation des sédiments, ainsi que d'autres variables utiles pour l'interprétation. À partir du profil de Cd total dans les sédiments et du taux d'accumulation des sédiments déterminé avec le ^{210}Pb on a estimé le flux actuel de déposition de Cd avec les particules à la surface des sédiments; ce flux représente ~60% de l'accumulation **totale** actuelle du Cd. Nos résultats montrent que le Cd diffuse vers les sédiments et que sa concentration augmente dans l'eau interstitielle au cours à certaines périodes de l'année; cette augmentation a été interprétée comme étant le résultat de la bioirrigation par les organismes benthiques. Nous avons estimé que les flux de Cd dissous à l'interface sédiment - eau dus à la diffusion moléculaire, la bioirrigation et la bioturbation expliquent ~40% de l'accumulation **totale** actuelle de Cd. Le profil vertical du flux apparent de Cd en fonction de la profondeur dans les sédiments semble être déterminé principalement par des variations historiques des apports atmosphériques sur le lac et, en moindre importance, par le transport post-déposition dû à la diffusion moléculaire et probablement à la bioirrigation.

Table des matières

Remerciements	v
Avant-propos	vii
Résumé	ix
Table des matières	xi
Liste des figures et des tableaux	xv
Chapitre I : Synthèse	1
1. Introduction	1
1.1 Études des métaux traces en milieu lacustre	2
1.2 Choix du cadmium	5
1.3 Observations rapportées sur le cadmium dans la colonne d'eau	7
1.4 Transport du cadmium de la colonne d'eau vers les sédiments	11
1.5 Observations rapportées sur le cadmium dans les sédiments	12
2. Objectifs du travail	14
3. Site de l'étude	15
4. Méthodologie	16
5. Résultats et discussion	19
5.1 Caractéristiques du bassin ouest du lac Tantaré	19
5.1.1 Caractéristiques physiques	19
5.1.2 Caractéristiques chimiques de la colonne d'eau	20
5.2 Comportement du cadmium dans la colonne d'eau	27
5.2.1 Profils de Cd dissous	27
5.2.2 Influence de la composition de la solution sur la mesure des concentrations de Cd en utilisant la technique DGT	31
5.2.3 Association de Cd avec les particules de la colonne d'eau	33
5.2.4 Contrôle de Cd dissous dans la colonne d'eau	35
5.3 Caractéristiques générales des sédiments et de l'eau interstitielle	36
5.3.1 Datation des sédiments	36
5.3.2 Profils des éléments autres que Cd dans l'eau interstitielle	39
5.3.3 Enregistrement des changements dans la composition du sédiment	40
5.4 Distribution du cadmium dans les sédiments et l'eau interstitielle	41
5.4.1 Bioturbation des particules solides	42
5.4.2 Transport de Cd dissous à travers l'interface sédiment-eau	43
5.4.3 Taux d'accumulation de Cd	45
5.4.4 Interprétation des changements des flux totaux de Cd	46
6. Conclusions	46
7. Suggestions de recherche	50
Références	52
Chapitre 2 : Mesure in situ des métaux traces dans de l'eau du lac avec des dialyseurs et la technique DGT	63
Résumé	64
Abstract	65
1. Introduction	66
2. Experimental	68
2.1 Preparation of the sampling devices	69

2.2	Deployment of samplers and experimental site	70
2.3	Time-dependence experiments	72
2.4	Measurements and analyses	73
3.	Theoretical aspects of DGT	73
4.	Results and discussion	75
4.1	Basic tests of the performance of DGT	75
4.2	Field measurements with DGT and in situ dialysis samplers	77
4.3	Influence of the other ions on the transport of Cd, Cu and Ni across the diffusive gel	79
4.4	Prediction of ion transport in the diffusive gel	82
4.5	Reconciliation with previous field studies	85
5.	Conclusions	86
	References	88
Chapitre 3 :Déposition et mobilité de cadmium dans les sédiments d'un lac oligotrophe et acide		97
	Résumé	98
	Abstract	99
1.	Introduction	100
2.	Study site	102
3.	Methods	103
3.1	Sampling	103
3.1.1	Sediment cores	103
3.1.2	Porewaters and overlying water	103
3.2	Analyses	104
3.2.1	Sediments	104
3.2.2	Porewaters	106
4.	Results	106
4.1	Chronology of sedimentation	106
4.2	Solid phase and dissolved concentration profiles	108
5.	Discussion	109
5.1	Sedimentary record of changes in sediment composition	109
5.2	Sedimentary profile of cadmium	113
5.2.1	Bioturbation of solid Cd and its deposition	114
5.2.2	Transport of dissolved Cd by molecular diffusion, bioturbation and bioirrigation	116
5.3	Changes in Cd fluxes	120
6.	Conclusions	121
	References	122
Annexe A : Profils de température et d'oxygène dissous dans la colonne d'eau ..		139
	Mesure	139
	Résultats et discussion	139
Annexe B : Profils de concentration des éléments et composés dissous dans la colonne d'eau		141
	Échantillonnage et analyse	141
	Résultats	143

Références.....	143
Annexe C : Profils de Chlorophylle a dans la colonne d'eau du lac Tantaré.....	147
Introduction.....	147
Échantillonnage et analyse.....	147
Résultats et discussion.....	147
Références.....	149
Annexe D : Composition et flux des particules qui sédimentent dans la colonne d'eau.....	151
Échantillonnage et analyse.....	151
Résultats.....	152
Références.....	154
Annexe E : Expériences d'adsorption du Cd sur les particules sédimentaires de la colonne d'eau du lac Tantaré.....	159
Introduction.....	159
Expériences.....	159
Résultats et discussion.....	161
Références.....	164



Liste des figures et des tableaux

Chapitre I : Synthèse

- Figure 1. Importance relative des émissions d'origine anthropique de Cd dans l'atmosphère aux États Unis (USEPA, 1999) 7
- Figure 2. Profils de concentration dans la colonne d'eau de Cd (●), pH(○), C organique dissous (◇) et substances humiques (◆) déterminées lors des campagnes d'échantillonnage réalisées en septembre (a) et octobre (b) 1997, en mai (c), juin (d), juillet (e), septembre (f) et octobre (g) 1998, et en juin (h) 1999. Les lignes pointillées indiquent les profondeurs moyennes de l'épilimnion et de l'hypolimnion durant la période d'échantillonnage 28
- Figure 3. Représentation schématique des inventaires de Cd dans l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion du bassin ouest du lac Tantaré et des différents flux journaliers importants de ce métal 47

Chapitre 2: Mesure in situ des métaux traces dans de l'eau du lac avec des dialyseurs et la technique DGT

- Fig. 1. Concentration gradients of a solute in a DGT device, such as those used in the field, if diffusion coefficients in the gel and the filter are different from that in water 91
- Fig. 2. Comparison of Cd (a), Cu (b), Ni (c) and Ca (d) concentration profiles measured by DGT (○) and *in situ* dialysis (●) in the L. Tantaré water column in October 1998. Tracer diffusion coefficients (wD_M and sD_M) were used to calculate DGT metal concentrations. The two horizontal dashed lines separate the epilimnion, metalimnion and hypolimnion 92
- Fig. 3. Comparison of Cd (a), Cu (b), Ni (c), Ca (d) and Mg (e) concentration profiles measured by DGT (○) and *in situ* dialysis (●) in the L. Tantaré water column in June 1999. Tracer diffusion coefficients coefficients (wD_M and sD_M) were used to calculate DGT metal concentrations. The two horizontal dashed lines separate the epilimnion, metalimnion and hypolimnion 93
- Fig. 4. Time-dependence of the number of moles of Na (a), Ca (a), Mg (a) and Cd (b) released to or removed from the external solution by two DGT samplers deployed for a long time in a small volume of solution (300 mL) of either Milli-Q water (MQ) or filtered L. Tantaré water (LW) 94
- Fig. 5. Time-dependence of the number of moles of Cd (a), Cu (b), Ni (c) and Ca (d) fixed by DGT samplers deployed for a short time in a large volume (6 L) of either 10^{-2} M NaNO₃ (Δ) or filtered L. Tantaré water (○) 95
- Fig. 6. Prediction with Eq. 8 of the effective diffusion coefficients of Cd, Na and Ca in diffusive gels of DGT units deployed in solutions comprising 10^{-7} M Cd²⁺ and various concentrations of Ca²⁺ 96

Chapitre 3 : Déposition et mobilité de cadmium dans les sédiments d'un lac oligotrophe et acide

- Figure 1. Map of Tantaré ecological reserve and of L Tantaré drainage basin, including the access road, the areas where wood harvest occurred and the bathymetric map (isolines are in meters) of the westernmost lake basin where sampling occurred (sampling site: ●)..... 130
- Figure 2. Downcore ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{241}Am concentration profiles at the deepest site of the westernmost basin of Lake Tantaré (a), and log of unsupported ^{210}Pb activity vs depth profile (b). ▼ and ● symbols in panel (a) are for data corrected for diagenetic Fe; ● in panel (b) is for actualised $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ data from Carignan and Tessier (1985). The shaded area indicates a rapid deposition event 131
- Figure 3. Depth concentration profiles of Pb (a) and Cd (b) in a sediment core collected at the deepest site of the westernmost basin of Lake Tantaré. ▲ symbols in panel (b) are for data corrected for diagenetic Fe. The shaded area indicates a rapid deposition event..... 132
- Figure 4. Depth concentration profiles of Mn (a), Fe (b), Ca (c), Mg (d) Al (e), Ti (f), organic carbon (g) and organic and inorganic matrices (h) in a sediment core collected at the deepest site of the westernmost basin of Lake Tantaré. For panels a-f, the various symbols indicate concentrations in the total sediment ($\{i\}_T$; ○), in the inorganic matrix ($\{i\}_{\text{in}}$; ●) and anthropogenic contribution ($\{i\}_x^a$; △); for g and h, meaning of the symbols is indicated on the panels. The dates indicated are derived from the ^{210}Pb CFCS model. The shaded area indicates a rapid deposition event..... 133
- Figure 5. Total flux (●) and anthropogenic contribution to the total flux (△) as a function of sediment depth for Ti (a), Mn (b), Mg (c) and Ca (d). The dates indicated are derived from the ^{210}Pb CFCS model 134
- Figure 6. Porewater iron (a), manganese (b), calcium (c), magnesium (d), sulfide (e) and sulfate (f) concentration profiles obtained in July 1998 at the deepest site of the westernmost basin of Lake Tantaré. The horizontal broken line indicates the sediment-water interface. The symbols (□), (○) and (●) are for different peepers placed at deep site at the sampling date 135
- Figure 7. Porewater Cd concentration profiles obtained in September 1997 (a), November 1997 (b), May 1998 (c), June 1998 (d), July 1998 (e) and June 1999 (f). The horizontal broken line indicates the sediment-water interface. The symbols (□), (○) and (●) are for different peepers placed at deep site at the sampling date..... 136
- Figure 8. $J_{\text{app}}^{\text{Cd}}$ (○) and J_a^{Cd} (△) as a function of depth or calendar year. The solid line without data points represents J^{Cd} ($\times 10^3$) in snowpacks from Greenland; it was calculated from Cd concentrations in snow given by Boutron (1995) multiplied by a constant mean annual snow accumulation rate of $21.5 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Boutron et al., 1991). Filled symbols indicate the expected $J_{\text{app}}^{\text{Cd}}$ values when the sediment is buried below 8 cm depth..... 137

Annexe A : Profils de température et d'oxygène dissous dans la colonne d'eau

Figure 1. Profils de température (a, b, c) et d'oxygène dissous (d, e, f) mesurés en mai 98 (○, ●), juin 1998 (△, ▲), juillet 1998 (▽, ▼), août-septembre 1998 (◇, ◆), octobre 1998 (□, ■) et novembre 1997 (●) dans la colonne d'eau du lac Tantaré. Les symboles vides représentent les mesures effectuées à la date de placement des échantillonneurs et les symboles noirs les mesures effectuées lors de leur récupération 136

Annexe B : Profils de concentration des éléments et composés dissous dans la colonne d'eau

Figure 1. Profils de concentration de Fe (●) et Mn (○) déterminées lors des campagnes d'échantillonnage réalisées en septembre (a) et octobre (b) 1997, en mai (c), juin (d), juillet (e), septembre (f) et octobre (g) 1998, et en juin (h) 1999. Les lignes pointillées indiquent les profondeurs moyennes de l'épilimnion et de l'hypolimnion durant la période d'échantillonnage 144

Figure 2. Profils de concentration de Ca (●) et Mg (○) déterminées lors des campagnes d'échantillonnage réalisées en septembre (a) et octobre (b) 1997, en mai (c), juin (d), juillet (e), septembre (f) et octobre (g) 1998, et en juin (h) 1999. Les lignes pointillées indiquent les profondeurs moyennes de l'épilimnion et de l'hypolimnion durant la période d'échantillonnage 145

Figure 3. Profils de concentration de ΣCO_2 (●) et Sulfates (○) déterminées lors des campagnes d'échantillonnage réalisées en septembre (a) et octobre (b) 1997, en mai (c), juin (d), juillet (e), septembre (f) et octobre (g) 1998, et en juin (h) 1999. Les lignes pointillées indiquent les profondeurs moyennes de l'épilimnion et de l'hypolimnion durant la période d'échantillonnage 146

Annexe C : Profils de Chlorophylle *a* dans la colonne d'eau du lac Tantaré

Figure 1. Profils de Chlorophylle *a* mesurés en septembre (a,c, ●) et octobre (a,c, ▲) 1997 et 1998, en mai (b, ○), juin (b,d, △) et juillet (b, ◇) 1998 et 1999. Les lignes pointillées indiquent les limites de l'épilimnion et de l'hypolimnion 149

Annexe D : Composition et flux des particules qui sédimentent dans la colonne d'eau

Figure 1. Composition des particules prélevées avec les trappes à sédiments dans l'hypolimnion au lac Tantaré 155

Figure 2. Corrélations entre les flux ($\text{mole cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$) de Cd et ceux de Fe (a), carbone organique total (b) et N total (c), et entre Fe et de carbone organique total (d) dans les particules sédimentaires recoltées avec des trappes à sédiments. Les lignes représentent les corrélations à un niveau de confiance de 95% 156

Annexe E : Expériences d'adsorption du Cd sur les particules sédimentaires de la colonne d'eau du lac Tantaré

Figure 1. Adsorption de Cd en fonction du pH, sur des particules naturelles recoltées dans l'hypolimnion au lac Tantaré. Expériences menées en (a) septembre 1998, (b)

octobre 1998 et (c) juin 1999 sur les particules intactes (○, ●), dépourvues des oxyhydroxydes de Fe (Δ, ▲) ou de la matière organique (□, ■) 163

Chapitre 1 : Synthèse :

Tableau 1. Date des campagnes d'échantillonnage, d'installation et de levée des échantillonneurs et des mesures <i>in situ</i>	17
Tableau 2. Caractéristiques physiques du bassin ouest du lac Tantaré.....	20
Tableau 3. Inventaires de Ca, Mg, Fe, Mn, O ₂ et CO ₂ dans l'hypolimnion du bassin ouest du lac Tantaré. Les valeurs calculées correspondent aux campagnes d'échantillonnage de 1998.....	22
Tableau 4. Concentrations moyennes (±ET) de Cd, Ca, Mg, Fe et Mn et principales espèces dissoutes dans la colonne d'eau du bassin ouest du lac Tantaré.....	23
Tableau 5. Équations dérivées des modèles utilisés dans cette étude pour la géochronologie avec ²¹⁰ Pb (Oldfield et Appleby, 1984; Robbins et Herche, 1993)	37

Chapitre 2: Mesure *in situ* des métaux traces dans de l'eau du lac avec des dialyseurs et la technique DGT

Table 1. Comparison of several characteristics of dissolved cations for DGT devices exposed to a large volume of either Lake Tantaré filtered water or 10 ⁻³ M NaNO ₃ solution.....	90
---	----

Chapitre 3 : Déposition et mobilité de cadmium dans les sédiments d'un lac oligotrophe et acide

Table 1. Comparison of elemental atmospheric accumulation rates from L. Tantaré and ombrotrophic bogs.....	128
Table 2. Estimated fluxes of cadmium across the sediment-water interface due to molecular diffusion, bioturbation and bioirrigation.....	129

Annexe D : Composition et flux des particules qui sédimentent dans la colonne d'eau

Tableau 1. Composition (mole g ⁻¹) des particules sédimentaires récoltées avec des trappes à sédiments dans la colonne d'eau du lac Tantaré. Les concentrations correspondent à la moyenne de 3 trappes (±écart type).....	157
--	-----

Annexe E : Expériences d'adsorption du Cd sur les particules sédimentaires de la colonne d'eau du lac Tantaré

Tableau 1. Concentrations initiales de particules et de Cd ajouté pour les différentes expériences d'adsorption de Cd sur des particules naturelles récoltées dans la colonne d'eau du lac Tantaré.....	163
---	-----

PARTIE I

CHAPITRE I : SYNTHÈSE



Chapitre 1

SYNTHÈSE

1. Introduction

Les métaux sont émis dans l'atmosphère à partir des sources naturelles et anthropiques. Les sources naturelles des métaux dans l'atmosphère les plus importantes sont les particules provenant de l'érosion des sols, les embruns marins, les volcans, les feux et la poussière des météorites (Richardson, 2000). Au Canada, 51% du Cd et près de 100% de Cu, Ni et Pb de source naturelle sont attribués aux particules provenant de l'érosion des sols; les vapeurs du sol et de la végétation terrestre comptent pour 94% du total des émissions naturelles de Hg (Richardson, 2000). Au cours des dernières décennies les activités humaines ont contribué aux apports des métaux à l'atmosphère, que ce soit à l'échelle régionale ou globale (Nriagu, 1990; Nriagu et Pacyna, 1988; Pacyna et al., 1995; Norton et al., 1990; Rognerud et Fjeld, 2001; Skelkvåle et al., 2001). Au niveau global, ces activités comprennent, entre autres, l'exploitation et le raffinage de minerai non ferreux (Cd, As, Cu, In, Sb, Zn, Pb et Se), l'incinération de déchets (une source importante de As, Cd, Hg, Sb, and Zn) et la combustion des combustibles fossiles (Pb) (Pacyna et al., 1995). En Amérique du Nord, l'augmentation du flux de Cd a été estimé à 1000 fois ses flux naturels et celui de Pb a été estimé à 100 fois plus que celui de Cd (Norton et al., 1990). Ces métaux peuvent être transportés dans l'atmosphère avec les aérosols et les particules fines sur de longues distances et se déposer sur les écosystèmes aquatiques et terrestres. Dans les lacs, une partie importante des métaux est accumulée dans les sédiments. Cependant, les taux d'accumulation des métaux traces dans les sédiments ne sont généralement pas équivalents aux flux atmosphériques (Norton et al., 1990). Ceci signifie qu'il y a plusieurs facteurs spécifiques aux bassins versants, aux lacs mêmes et au comportement chimique des métaux qui doivent influencer leur transport dans la colonne d'eau et leur accumulation dans les sédiments (Rasmussen, 1994). L'évaluation de l'impact des sources de pollution lointaines sur la vie aquatique nécessite une bonne compréhension des processus biogéochimiques ayant une influence sur le transport et la spéciation de ces métaux dans le milieu aquatique naturel (Anderson et al.,

1987). Quelques métaux (ex. Hg, Pb) ne semblent pas avoir un rôle biologique et peuvent être toxiques à faibles concentrations (ex. nM) pour le biota.

Les lacs, même s'ils sont des milieux récepteurs importants de métaux traces, ont été peu étudiés de façon systématique. Des études, menées tant dans la colonne d'eau que dans les sédiments, peuvent nous informer sur les processus physiques (mélange, diffusion, transport hydrologique, flux à travers l'interface sédiment-eau, déposition atmosphérique), chimiques (sorption par les sédiments ou les particules en suspension, précipitation, recyclage rédox) et biologiques (prise en charge par les organismes biologiques) qui contrôlent la mobilité et la distribution des métaux. L'importance relative de ces processus dans le contrôle des concentrations de métaux traces et de leur cycles biogéochimiques devrait varier selon les caractéristiques biogéochimiques des lacs (par exemple, état trophique, conditions rédox, pH). Le suivi des changements temporels de certaines de ces caractéristiques permettrait d'établir la dynamique des processus de contrôle (Murray, 1987; Sigg et al., 1982). Une brève description des études qui traitent des profils de métaux dans la colonne d'eau et dans les sédiments des lacs est présentée dans la section qui suit.

1.1 Études des métaux traces en milieu lacustre.

L'information disponible concernant la distribution des métaux dans la colonne d'eau des lacs indique que ces systèmes aquatiques sont complexes; ils ne montrent pas des profils verticaux des éléments semblables à ceux observés dans la colonne d'eau des océans (Murray, 1987; Hamilton-Taylor et Davison, 1995). Cette complexité associée aux lacs a été attribuée à plusieurs facteurs environnementaux. D'après Murray (1987):

i) les lacs ne sont pas toujours des milieux à l'état stationnaire (steady state); en effet, ces milieux sont de nature très dynamique et l'importance des processus qui contrôlent les concentrations des métaux traces peut y varier significativement dans le temps sur des échelles de temps allant de la journée à la saison;

ii) les grands rapports surface des sédiments / volume d'eau, couplés au mélange horizontal rapide, peuvent conduire au résultat que des flux à l'interface sédiment-

eau masquent les autres processus dans la colonne d'eau. Par rapport aux océans, les lacs ont aussi une plus grande disponibilité de phases susceptibles de lier les métaux dans la colonne d'eau et une composition chimique plus variée.

Très peu d'études systématiques ont été effectuées sur la géochimie des métaux traces (à l'exception de Fe et Mn) dans la colonne d'eau en milieu lacustre, comparativement au milieu océanique (Murray, 1987). Comme conséquence, peu d'information existe concernant les processus qui contrôlent les concentrations des métaux traces dans la colonne d'eau et la nature des phases solides ayant un rôle dans le transport des métaux vers les sédiments (Sigg et al., 1987); encore moins d'études ont été effectuées sur les variations saisonnières des métaux traces dans les lacs, information nécessaire pour établir leurs cycles biogéochimiques (Murray, 1987). L'information disponible actuellement concerne principalement des profils de métaux traces déterminés à quelques reprises pendant l'année, dans des lacs méromictiques :

- Cd, Cu, Hg, Pb et Zn dans le lac Baldegg (pH 7.6-9.2) (Baccini et al., 1979; Baccini et Joller, 1981). Ces auteurs ont aussi déterminé les concentrations des métaux dans les particules recueillies avec des trappes à sédiments;

et dans des lacs dont l'hypolimnion devient anoxique pendant la période de stratification :

- Cd, Cr, Cu, Pb et Zn dissous dans les lacs de Zurich et de Constance (pH 7.9-8.7) (Sigg et al., 1982 et 1987; Sigg, 1985). Ces auteurs ont aussi mesuré les concentrations de métaux dans des particules recueillies avec des trappes à sédiments. L'hypolimnion du lac de Constance demeure constamment oxygéné;

- Cd, Pb, Cu et Zn dissous dans Esthwaite Water (pH 7-9), un lac productif (Morfett et al., 1988; Hamilton Taylor et al., 1996);

- Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans le lac Sammamish (pH 6.9 - 9.2) probablement eutrophe (Chl *a* 1.5 - 15.2 $\mu\text{g L}^{-1}$; $\text{o-PO}_4 \sim 1.5 \mu\text{M}$; Balistrieri et al., 1992).

La revue que nous avons faite de la littérature montre qu'il n'existe aucune étude systématique impliquant des profils de métaux dissous dans les lacs oligotrophes acides qui sont nombreux en Amérique du Nord et en Scandinavie (Dillon et al., 1979; Dupont, 1991, 1992a,b; Henricksen, 1979, 1980).

Beaucoup d'études sur la géochimie des métaux traces en milieu lacustre ont porté sur les profils de métaux sédimentaires dans le but de lire les enregistrements historiques de leurs flux. La plupart de ces études basent leur interprétation uniquement sur des profils de métaux dans des sédiments qui sont souvent datés (Nriagu et al., 1982; Evans et al., 1983; Wong et al., 1984; Nriagu et Wong, 1986; Nriagu et Rao, 1987; Norton et Kahl, 1987; Norton et al., 1991; Heyvaert et al., 2000). Des exemples impliquant des lacs au Québec sont :

- Ouellet et Jones (1983a,b) ont déterminé les profils de Co, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn dans des sédiments datés avec ^{137}Cs des lacs Tantaré (pH 5.6) et Laflamme (pH 6.1) près de Québec;

- Carignan (1985) a déterminé les profils de Cu, Pb et Zn dans des sédiments datés avec ^{210}Pb des lacs Main de Fer (pH 6.0-6.6) et Poliquin (pH 4.8-5.1) dans le comté de Portneuf et des lacs Petit lac des Martres (pH 5.8-6.0) et Freddo (pH 4.7-5.1) dans le comté de Charlevoix;

- Evans et Rigler (1985) ont déterminé l'apport total de Pb dans les sédiments de lacs de Shefferville (Lejeune, Maryjo, Hope), de la région de Québec (Laflamme, Ruban, Fossambault) et du Sud de l'Ontario.

En l'absence de mesures de métaux dans les eaux interstitielles, l'interprétation des profils sédimentaires peut parfois être ambiguë. Les eaux interstitielles sont des indicateurs sensibles des réactions diagénétiques qui ont lieu dans les sédiments. Les études impliquant des profils de métaux dans les eaux interstitielles de lacs sont peu nombreuses. On donne ci-dessous quelques exemples d'études où des profils de métaux traces dans les eaux interstitielles ont été déterminés :

- Carignan et Nriagu (1985) ont mesuré des profils de Cu et Ni dans les lacs Clearwater (pH 4.6) et McFarlane (pH 7.5-8.0) de la région de Sudbury.
- Carignan et Tessier (1985) ont déterminé des profils de Zn dans les lacs oligotrophes acides Tantaré (pH 5.6) et Clearwater (pH 4.6).
- Morfett et al. (1988) et Hamilton-Taylor et al. (1996) ont présenté des profils de Cu, Pb et Zn du lac Esthwaite Water (pH 7-9), un lac productif dont l'hypolimnion devient anoxique; Zhang et al. (1995) ont présenté des microprofils de Cd, Cu, Ni et Pb du même lac.
- McKee et al. (1989) ont mesuré des profils de Cu et Pb dans le lac Supérieur.
- Gassana et al. (1994) ont déterminé des profils de Co et Ni dans le lac Aydat (pH 6.9-9.1), un lac eutrophe.
- Williamson et Parnell (1994) ont mesuré des profils de Cu et Zn dans le lac Pacheta (pH 7.1-8.8), un lac d'altitude.
- Huerta-Diaz et al. (1998) ont déterminé des profils de Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn dans les lacs acides Clearwater (pH 4.6) et Chevreuil (pH 5).

Ces mesures n'ont été réalisées en général qu'à une seule reprise. On suppose, dans l'interprétation, que ces profils ne changent pas dans le temps, ce qui n'est pas sûr, étant donné que les frontières rédox peuvent migrer de façon saisonnière dans les sédiments.

1.2 Choix du cadmium

Le métal trace dont nous avons choisi d'étudier la géochimie est le cadmium. Il existe en nature sous forme de deux sulfures, la greenockite et la hawléyite qui sont les formes hexagonale et cubique du $\text{CdS}(s)$ (NRCC, 1979). Il entre souvent dans la composition des sulfures de zinc comme la sphalérite et la wurtzite et d'autres sulfures de métaux comme la galène ($\text{PbS}(s)$) et les sulfures de cuivre. Il forme aussi un oxyde et entre dans la composition d'un carbonate, l'otavite.

En 1990, la production mondiale de Cd était de 21000 tonnes (Wright et Welbourn, 1994); 34% de cette production a été utilisée dans l'industrie de la galvanoplastie et 15% pour la fabrication des piles Cd-Ni et comme stabilisateur du chlorure de polyvinyle. Cet élément est aussi un sous-produit important dans l'industrie minière dédiée à l'extraction et au raffinage des métaux non-ferreux comme le cuivre, le nickel, et le zinc, et il se retrouve dans les poussières des fonderies de plomb (lead smelter baghouse dust). Les estimés des décharges de Cd directement dans l'eau varient de 2,100 à 17,000 tonnes an⁻¹, provenant surtout des usines de raffinage des métaux non-ferreux (Nriagu et Pacyna, 1988). Les estimés des décharges dans les sols, en provenance surtout des résidus de la combustion du charbon et des pertes générales de produits commerciaux, varient entre 9,900 et 45,000 tonnes an⁻¹ (Nriagu et Pacyna, 1988).

Le cadmium est libéré dans l'atmosphère de façon importante lors de la consommation des combustibles fossiles dans des chaudières industrielles et domestiques, de l'incinération des déchets et des opérations de raffinage des minerais (Nriagu et Pacyna, 1988; Pacyna et al., 1995; USEPA, 2000). D'après Nriagu et Pacyna (1988), l'émission annuelle totale de Cd dans l'atmosphère au niveau mondial varie entre 3,100 et 12,000 tonnes, la plupart en provenance des industries de métaux non-ferreux. La figure 1 montre l'importance relative des sources de Cd atmosphérique aux États Unis pour la période 1990-1993 (US EPA, 1999). Le cadmium émis dans l'atmosphère peut être dispersé sur des distances variant entre 100-1000 km du point d'émission par transport atmosphérique à longue distance (Nriagu et Pacyna, 1988) et contaminer ainsi des écosystèmes éloignés des sources de pollution. Le cadmium est un élément toxique prioritaire dans l'Acte canadien de protection de l'environnement (USEPA-Environnement Canada, 2000). Il est encore considéré comme polluant atmosphérique dangereux aux États Unis (Clean Air Act Amendements de 1990; USEPA, 2000) et la réduction de ses émissions est encore exigée. Il a fait l'objet d'ententes bipartites (EU – Canada) concernant la réduction de ses émissions afin de protéger les grands plans d'eau (Baie Chesapeake, Lac Champlain, Grands Lacs et les Eaux Côtières). Des études montrent que ce métal peut s'accumuler facilement dans des organismes planctoniques et benthiques (Hare, 1992; Tessier et al.,

1993; Hare et Tessier, 1996; Sunda et Huntsman, 1998; Mason et al., 2000). C'est aussi un élément toxique pour l'homme (Huynh-Ngoc et al., 1988).

On résume dans les paragraphes qui suivent les informations disponibles concernant le cadmium dans différents compartiments des plans d'eau.

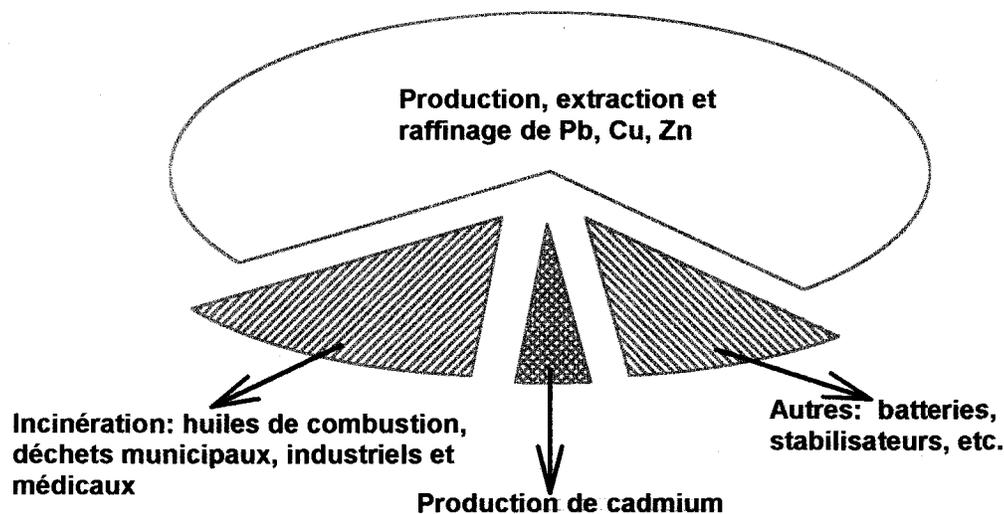


Figure 1. Importance relative des émissions d'origine anthropique de Cd dans l'atmosphère aux États Unis (USEPA, 1999).

1.3 Observations rapportées sur le cadmium dans la colonne d'eau

Les profils de concentrations de Cd dissous dans la colonne d'eau en milieu marin présentent souvent de faibles concentrations dans la zone photique, comme ceux des nutriments principaux (N, P et Si) et des maxima de concentrations à la même profondeur que les phosphates et les nitrates (Morel et Hudson, 1985; Murray, 1987; Yeats et Bewer, 1981). À cause de cette ressemblance entre les profils de Cd dissous et ceux des nutriments dans la colonne d'eau, ces profils de Cd dissous sont considérés comme 'nutrient-like profiles'. Ces observations suggèrent que le Cd particulaire présent dans la colonne d'eau est associé à la matière organique d'origine biologique (Murray, 1987) dans la zone photique et qu'il y a relargage du Cd lorsque ces particules sédimentent et sont minéralisées (Morel et Hudson, 1985). D'après ces auteurs, l'isolement des océans des

sources allochtones a favorisé leur évolution vers un environnement stable où la production biologique serait contrôlée par les éléments majeurs et en traces et en même temps, le cycle de ces éléments (comme Cd) serait contrôlé par le biota. S'il semble que les concentrations de Cd dissous dans la colonne d'eau soient contrôlées en milieu marin par la production biologique, qu'en est-il du milieu lacustre?

La forte corrélation observée entre les concentrations de Cd et P dissous dans la colonne d'eau des océans (Bruland, 1980) n'a généralement pas été observée dans les lacs. Par exemple, les profils de concentrations de Cd dissous obtenus dans la colonne d'eau du lac de Constance en période de stratification thermique (Sigg et al., 1982; Sigg, 1985) montrent que la concentration de Cd dissous est à peu près constante dans toute la colonne d'eau. Balistrieri et al. (1992) ont obtenu des profils mensuels de Cd soluble à l'acide et de P dissous pendant une année durant la période de stratification thermique du lac Sammamish (qui devient anoxique sur une base saisonnière); les concentrations de Cd soluble à l'acide plutôt que celles de Cd dissous ont été utilisées pour l'interprétation des profils à cause de problèmes de contamination en Cd lors de la filtration. Ce n'est qu'en juillet et possiblement en août que les profils de Cd soluble à l'acide dans la colonne d'eau ressemblaient à ceux de PO_4 dissous. Ces auteurs ont expliqué ces résultats sur la base des réactions différentes que subissent Cd et P; ce dernier est adsorbé plus fortement que Cd par les oxyhydroxydes de Fe et le premier peut précipiter sous forme de CdS(s) en milieu anoxique.

Par ailleurs, on ne rapporte pas de bonnes corrélations entre Cd et P dans le matériel particulaire qui sédimente en milieu lacustre comme on devrait s'y attendre si les particules d'origine biologique jouaient un rôle prédominant pour piéger Cd. Par exemple, Sigg et al. (1987) ont recueilli des particules dans la colonne d'eau du lac de Zurich à plusieurs reprises pendant un an et ils ont observé qu'à certaines périodes, la composition des particules était dominée par des organismes ou des débris d'organismes biologiques. Les auteurs ont cherché des corrélations entre les métaux associés aux particules et les proportions des phases porteuses dans ces particules. Ils ont trouvé de très bonnes corrélations ($p < 0.001$) entre Cu et P et Zn et P dans les particules, mais une beaucoup

moins bonne corrélation entre Cd et P ($p < 0.05$). Les auteurs ont proposé que la concentration de P dans les particules prélevées de la colonne d'eau du lac représentait la matière organique d'origine biologique dû à la ressemblance des rapports C :N :P dans les particules avec ceux de l'indice Redfield pour le phytoplancton.

Plusieurs explications ont été proposées pour expliquer les faibles corrélations entre Cd et P dissous et particulaires dans les lacs : *i*) les lacs sont beaucoup moins profonds que les océans et moins sensibles à des changements de Cd dissous par la décomposition des algues malgré que les concentrations de ce métal y sont plus élevées (Sigg, 1985); *ii*) le Cd remis en solution lors de la minéralisation de la matière organique peut être réadsorbé dans les lacs par d'autres phases des particules (p.e. les oxyhydroxydes de Fe et Mn) (Sigg, 1985); *iii*) les inputs de Cd en provenance des sédiments et de l'atmosphère peuvent compliquer les profils de Cd dans la colonne d'eau en milieu lacustre (Sigg, 1985; Murray, 1987); *iv*) les lacs sont des milieux plus dynamiques que les océans et la régénération du Cd et des nutriments y sont plus difficiles à identifier (Murray, 1987) et, *v*) le phosphate et le Cd subissent des réactions chimiques différentes dans l'hypolimnion, tel que mentionné précédemment (Balistrieri et al., 1992).

Devant le peu d'indications claires concernant le rôle important de la matière organique d'origine biologique pour contrôler le Cd en milieu lacustre, ce rôle est suggéré sur des bases plus spéculatives. Par exemple, Sigg (1987) suggère que les métaux traces comme le Cd devraient être associés à la matière organique et aux oxyhydroxydes de Fe et Mn parce que ces phases présentent de grandes surfaces pour l'adsorption. Par ailleurs, Baccini et al. (1979) ont estimé la vitesse de sédimentation de Cd dans des mésocosmes en se basant sur la concentration de matériel en suspension, la concentration de Cd dissous, le coefficient de distribution de Cd entre la biomasse et l'eau, la surface du mésocosme, la période de temps et la vitesse de sédimentation des particules. Ils ont prédit une vitesse de sédimentation de Cd de $0.014 \text{ mole an}^{-1}$, alors qu'ils ont mesuré $0.017 \text{ mole an}^{-1}$. Ils en ont conclu que la matière organique algale joue un rôle prédominant dans la fixation et le contrôle de Cd dissous.

Il existe peu d'information sur le rôle que pourraient jouer d'autres phases que la matière organique pour contrôler le Cd dissous dans la colonne d'eau des lacs. D'après Sigg (1987), les carbonates de Ca ne joueraient pas de rôle puisqu'ils forment de gros cristaux qui offrent peu de surface pour l'adsorption des métaux et qu'ils sédimentent rapidement; par contre, Twiss et Campbell (1998) mentionnent que Cd peut co-précipiter avec Ca sous forme de carbonate. Selon Sigg (1987), les oxyhydroxydes de Fe et Mn peuvent constituer des phases importantes pour fixer les métaux traces dans la colonne d'eau des lacs. Cependant, aucune ressemblance entre les profils de Cd soluble à l'acide et ceux de Fe et Mn dissous n'a été observée par Balistreri et al. (1992) dans le lac Sammamish. Morfett et al. (1988) ont observé des variations saisonnières de Cd dissous dans l'eau au-dessus des sédiments dans le lac Esthwaite Water dont l'hypolimnion est anoxique, mais ces variations ne semblaient pas être influencées appréciablement par les réactions redox de Fe et Mn. Par contre, ces auteurs ont montré que les eaux hypolimnétiques étaient largement sursaturées par rapport à CdS(s) à la fin de la période de stratification, mais ils n'ont observé aucune diminution de Cd dissous dans l'hypolimnion à cette période, suggérant que la formation de sulfures solides ne contrôle pas la concentration de Cd dissous; ils ont attribué cette observation à une vitesse lente de précipitation de CdS(s).

D'après ce qui précède, les processus qui contrôlent les concentrations de Cd dissous dans la colonne d'eau des lacs ne sont pas bien connus. D'après Sigg (1987) et Sanstchi (1984), les interactions des métaux avec les particules en suspension devraient être importantes puisque les lacs reçoivent des apports de métaux beaucoup plus importants que les océans et que les concentrations de métaux dissous y sont tout aussi faibles; ceci indique que les processus d'élimination y sont plus dynamiques que dans les océans. Mentionnons également que la plupart des études ont porté sur des lacs productifs, de pH >6, où la matière organique d'origine biologique dominait la composition des particules. On ne connaît pas, pour les lacs oligotrophes, très peu productifs, limités généralement en P (Hecky et Kilham, 1988), comment s'exerce le contrôle des métaux traces (dont le cadmium) dans la colonne d'eau.

1.4 Transport du cadmium de la colonne d'eau vers les sédiments

Le transport des métaux traces de la colonne d'eau vers les sédiments peut se faire selon deux processus principaux: *i*) par la sédimentation du métal associé aux particules qui se déposent; *ii*) par le transport par diffusion, bioturbation ou bioirrigation du métal dissous de la colonne d'eau vers un piège sédimentaire. En milieu marin, beaucoup d'études montrent qu'une fraction importante de cadmium est transporté de la colonne d'eau vers les sédiments sous forme particulaire, associé principalement à la matière organique d'origine biologique (Collier et Edmond, 1984; Morel et Hudson, 1985). Ceci est consistant avec le profil "nutrient like" rapporté en milieu océanique pour Cd (Morel et Hudson, 1985). D'autres auteurs suggèrent que le Cd s'accumule dans les sédiments marins par diffusion à travers l'interface sédiment-eau (Pedersen et al., 1989).

Dans les lacs, il y a peu d'études qui ont examiné le transport de Cd vers les sédiments. Une expérience où Cd a été ajouté dans l'épilimnion du lac 382 (pH 6.4-7.3) de ELA (Experimental Lake Area) pendant 6 ans à raison de 1.7 à 4.2 mg m⁻² an⁻¹ (Lawrence et al., 1996; Stephenson et al., 1996) a montré l'importance de la sédimentation de Cd particulaire dans ce lac. Un an après la fin des ajouts, 93% du métal ajouté se retrouvait dans les sédiments, environ 6% avait été perdu par l'exutoire et 1% seulement restait dans la colonne d'eau et le biota. Les chercheurs ont constaté qu'entre 1 et 5% du Cd ajouté était perdu par jour de l'épilimnion par sédimentation. Baccini et al. (1979) ont trouvé, comme mentionné précédemment, que le flux de Cd vers les sédiments se faisait essentiellement en association avec la biomasse planctonique dans des mésocosmes installés dans le lac Baldegg. Sigg (1985) et Sigg et al. (1987) ont aussi suggéré que le transport de Cd vers les sédiments des lacs de Constance et de Zurich se faisait essentiellement par déposition avec les particules d'origine biologique; ces auteurs mentionnent que les oxyhydroxydes de Fe et Mn pourraient aussi contribuer au transport du métal. Cependant, ces affirmations ne sont basées que: *i*) sur des corrélations, pour des particules recueillies dans des trappes à sédiments, entre Cd et les phases qui pouvaient fixer Cd; *ii*) sur des calculs de surface disponible pour l'adsorption par les différentes phases.

Il semble donc, d'après l'information limitée disponible, que le transport de Cd de la colonne d'eau vers les sédiments se fait essentiellement par déposition de Cd associé à des particules, probablement d'origine biologique. Cependant, les seules études disponibles concernent des lacs productifs et de pH élevé; aucune étude n'a été réalisée dans des lacs oligotrophes acides. Or, Carignan et Nriagu (1985) et Carignan et Tessier (1985) ont montré que dans les lacs acides, Cu, Ni et Zn peuvent être transportés vers les sédiments surtout par diffusion à travers l'interface sédiment-eau. On peut penser que ce mode de transport peut aussi être important pour Cd.

1.5 Observations rapportées sur le cadmium dans les sédiments

Eau interstitielle. En milieu marin, les profils de concentration de Cd dans l'eau interstitielle montrent généralement un pic de Cd dissous près de l'interface sédiment-eau; ce pic s'expliquerait par une production de Cd, suite à la minéralisation de la matière organique à laquelle il était lié (Emerson et al., 1984; Gobeil et al., 1987; McCorkle et Klinkhammer, 1991; Rosenthal et al., 1995; Gaillard et al., 1986). Cette interprétation est consistante avec le profil "nutrient like" de Cd discuté à la section 1.3 et avec le transport de Cd vers les sédiments sous forme particulaire, associé avec la matière organique d'origine biologique (voir la section 1.4). La diffusion de Cd vers le haut correspond alors à un recyclage de Cd vers la colonne d'eau alors que la diffusion vers le bas est attribuée à la présence d'un piège pour le Cd, habituellement la précipitation de CdS(s) (Gobeil et al., 1987; Rosenthal et al., 1995). D'autres chercheurs ont rapporté une concentration à peu près constante de Cd dans l'eau interstitielle, mais plus élevée que dans l'eau surnageante (Klinkhammer et al., 1982; Lyons et Fitzgerald, 1983; Heggie et al., 1986). Dans leurs études, Gobeil et al. (1987) et Gaillard et al. (1996) ont observé une augmentation de Cd dissous en profondeur, plus bas dans la colonne sédimentaire que le pic de Cd attribué à la dégradation de la matière organique. Cette augmentation reflétait une remobilisation de Cd qu'ils ont attribuée tentativement à la formation de complexes avec les polysulfures (Gobeil et al., 1987) ou avec les sulfures (Gaillard et al., 1996).

Il existe peu d'exemples de profils de Cd dans l'eau interstitielle en milieu lacustre. Zhang et al. (1995) ont obtenu un microprofil (résolution verticale 1.25 mm) de Cd dans

les eaux interstitielles du lac Esthwaite Water en utilisant la technique DGT (Diffusion Gradient in Thin films) et ils l'ont comparé avec un profil de Cd dissous obtenu par extraction de l'eau interstitielle à partir d'une carotte de sédiments prélevée au même site. Le microprofil de Cd montrait un pic aigu à l'interface sédiment-eau qu'ils ont attribué à la dégradation de la matière organique étant donné que le pic de Cd était spatialement séparé des pics de Fe et Mn obtenus également avec une grande résolution par DET (Diffusive Equilibration in Thin films). Le profil de Cd (dont les concentrations étaient semblables à celles obtenues pour le microprofil) montrait un pic à 6 cm sous l'interface, indiquant aussi une remobilisation de Cd. Huerta-Diaz et al. (1998) ont obtenu des profils de Cd dans deux lacs acides contaminés en métaux traces des régions minières de Rouyn-Noranda et Sudbury. Seuls quelques profils montraient un pic de Cd dissous près de l'interface sédiment-eau qui pouvait être attribué à la décomposition de la matière organique ou à l'oxydation de sulfure de Cd (les pics de Cd coïncidaient parfois avec des pics de SO_4). Quelques profils montraient aussi des pics de Cd sous l'interface sédiment-eau, dans la zone de réduction des sulfates ou plus bas, suggérant des remobilisations de Cd qui n'ont pas trouvé d'explication satisfaisante.

Distribution de Cd dans les sédiments. Quelques études en milieu marin ont montré que la distribution de Cd total peut dépendre fortement des changements de conditions rédox dans les sédiments (Rosenthal et al., 1995; Gobeil et al., 1987). Par exemple, Rosenthal et al. (1995) ont obtenu des profils de Cd dans des sédiments pélagiques contenant des turbidites relativement organiques; ces profils montraient des pics prononcés de Cd situés dans la partie non oxydée de la turbidite. Les auteurs ont expliqué ces pics par une mobilisation continue de Cd par le front d'oxydation, sa migration vers le bas et sa fixation sous forme de $\text{CdS}(s)$ dans la zone anoxique de la turbidite. Gobeil et al. (1987; 1997) ont obtenu des profils où la concentration de Cd total décroît avec la profondeur à partir de la surface, atteint un minimum et ensuite croît jusqu'à une valeur à peu près constante (Gobeil et al., 1987; 1997) ou forme un pic (Gobeil et al., 1997). Ces derniers auteurs suggèrent que la forme des profils de Cd peut être influencée par des fluctuations de la position du front rédox découlant des variations de concentration de la matière organique sur le fond. Lorsque le front rédox migre en profondeur dans les sédiments, il

mobilise le Cd sur son passage et l'entraîne plus en profondeur où il reprécipite sous forme de CdS(s). Il semble donc que la mobilité du Cd est sensible aux conditions rédox et à leur variation dans les sédiments; il peut être mobilisé dans des conditions oxydantes et fixé en milieu anoxique ou suboxique sous forme de sulfure.

Il ne fait aucun doute que les activités industrielles ont mené à une augmentation des émissions atmosphériques et de la déposition, loin des sources d'émission, de métaux traces comme le cadmium (Jeffries et Snyder, 1981; Galloway et al., 1982; Nriagu et Pacyna, 1988) qui peuvent être transportés sur de longues distances (Galloway et Likens, 1979; Evans et al., 1983). Les sédiments de lacs devraient constituer un piège important pour des métaux traces d'origine atmosphérique comme Cd et devraient donc fournir un enregistrement historique de la déposition de ces métaux. L'augmentation de concentration de Cd sédimentaire au cours des derniers 100 ans, souvent observée dans les sédiments datés, est attribuée généralement aux activités industrielles (Galloway et Likens, 1979; Goldberg et al., 1981; Evans et al., 1983; Wong et al., 1984;). Cependant, divers processus peuvent avoir lieu, simultanément à la déposition de Cd, qui peuvent contribuer à définir la distribution de Cd dans la colonne sédimentaire et rendre ambiguë l'interprétation historique. Parmi les processus susceptibles d'influencer les profils de Cd sédimentaire, mentionnons: *i*) des variations de taux d'accumulation des sédiments, de réactions avec les particules en suspension ou de "focusing"; *ii*) la bioturbation (mélange des sédiments par des animaux benthiques); *iii*) la diffusion du métal à travers l'interface sédiment-eau et sa fixation; *iv*) la bioirrigation des tubes des animaux benthiques. Ceci nous indique que l'interprétation correcte des profils de concentrations de métaux sédimentaires exige un grand nombre de données géochimiques (sur les phases solides et dissoute) et biologiques. Malgré ces exigences, la contribution anthropique des métaux traces est la plupart du temps déduite sur la base des profils sédimentaires seuls (Blais et al., 1998; Heyvaert et al., 2000; Wong et al., 1984).

2. Objectifs du travail

Les considérations ci-dessus nous indiquent qu'un nombre très limité d'études a été réalisé sur la géochimie des métaux traces, dont le cadmium, en milieu lacustre. En

particulier, on ne connaît pas bien le comportement du Cd dans la colonne d'eau des lacs du Bouclier canadien, son transfert de la colonne d'eau aux sédiments et les processus responsables des concentrations de Cd sédimentaire observées. Afin de combler partiellement ce vide, nous nous sommes fixé comme **objectif général dans ce travail de mieux comprendre les processus qui contrôlent la mobilité et la distribution du cadmium dans un lac oligotrophe acide (lac Tantaré)**. Pour atteindre cet objectif général, on s'est fixé les objectifs spécifiques suivants:

- i) Étudier la distribution de Cd dissous (et autres variables utiles à l'interprétation des profils de Cd) dans l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion du lac Tantaré à différentes périodes de l'année afin de comprendre son comportement géochimique (contrôle; variabilité);
- ii) Déterminer les contributions relatives des processus de déposition, de diffusion, de bioturbation et de bioirrigation à l'accumulation de Cd dans les sédiments du lac Tantaré;
- iii) Caractériser les phases solides responsables du transport de Cd particulaire vers les sédiments;
- iv) Estimer l'utilité de la technique DGT (Diffusion Gradientes in Thin films) pour déterminer la spéciation du Cd dans la colonne d'eau.

3. Site de l'étude

Le lac Tantaré, où a eu lieu l'étude, est un petit lac de 1.1 km² formé de quatre bassins (voir figure 1, chapitre 3). Il est situé dans une réserve écologique dédiée à la recherche scientifique; cette réserve est située à 40 km au nord de la ville de Québec à une altitude de 450 m. C'est un lac dimictique (ayant deux retournements des eaux) acide (pH~5.6); la station où a eu lieu l'étude était située dans la partie la plus profonde (15 m) du bassin le plus à l'ouest. Ce bassin, qui ne devient jamais anoxique, supporte une faible communauté d'animaux benthiques dominée par un chironomide (*Sergentia coracina*) et comprend des plantes entre 0 et 7 m de profondeur (surtout *Isoetes*) et des algues

benthiques (*Mougeotia*) typiques de lacs acides. Le bassin versant est situé à la limite sud du plateau précambrien des Laurentides. Ce bassin a toujours été inhabité. De plus, il n'a pas subi de feux importants depuis leur recensement et les coupes de bois y ont été marginales au cours des cent dernières années. Pour plus de détails le lecteur est référé au chapitre 3, à la section 2.

4. Méthodologie

La réalisation de ce travail a exigé plusieurs campagnes d'échantillonnage et de nombreuses mesures. Le tableau 1 montre les dates des visites sur le site pour l'installation des échantillonneurs et leur levée ainsi que pour les mesures (T, [O₂] et pH) effectuées sur le terrain. Les visites ont eu lieu de mai à novembre au cours de 3 ans. Pour des raisons de logistique et de coûts, nous n'avons pu visiter le site pendant l'hiver.

Pour étudier le comportement de Cd dans la colonne d'eau, on a obtenu à 8 reprises des échantillons d'eau à différentes profondeurs à l'aide de petits dialyseurs fixés à une corde de nylon. Les échantillons d'eau prélevés des dialyseurs étaient analysés pour Cd, pH, Ca, Mg, Fe, Mn, SO₄, Cl, carbone organique et inorganique. L'information détaillée concernant la préparation des dialyseurs, leur déploiement, ainsi que le prélèvement des échantillons et leur analyse est donnée au chapitre 2, section 2 et dans l'annexe B. À deux reprises, nous avons également déployé des échantillonneurs DGT (Diffusion Gradients in Thin films; Zhang et Davison, 1995) dans la colonne d'eau, aux mêmes profondeurs que les dialyseurs, afin d'obtenir des informations sur la spéciation de Cd. L'information détaillée concernant la préparation des unités DGT, leur déploiement, ainsi que le prélèvement des échantillons et leur analyse est donnée au chapitre 2, section 2. Des profils de T et [O₂] ont été déterminés à plusieurs reprises lors de l'installation des dialyseurs ou de leur levée (tableau 1). Finalement, à chaque fois où des dialyseurs étaient levés, nous avons prélevé des échantillons d'eau pour y mesurer la chlorophylle *a* (Chl *a*). La préparation des échantillons et la mesure de la Chl *a* sont décrites à l'annexe C.

Tableau 1. Dates des campagnes d'échantillonnage, d'installation et de levée des échantillonneurs et des mesures *in situ*¹.

Date:	1997						1998			
	28-août	11-sept	06-oct	09-oct	21-oct	04-nov	07-mai	20-mai	28-mai	10-juin
<i>Colonne d'eau:</i>										
O ₂	M	M	M		M	M	M	M	M	M
T	M	M	M		M	M	M	M	M	M
pH		M			M		M	M	M	M
Chlorophylle <i>a</i>		M			M		M	M	M	M
Dialyseurs	I	R	I		R		I	R	I	R
Trappes à sédiments	I	R	I		R		I	R	I	R
<i>Sédiments:</i>										
Dialyseurs	I	R	I			R	I	R	I	R
pH		M				M		M		M
Carottes				R						

Date:	1998						1999			
	02-juil	15-juil	25-août	08-sept	01-oct	15-oct	28-mai	02-juin	14-juin	15-juin
<i>Colonne d'eau</i>										
O ₂	M	M	M	M	M	M		M		M
T	M	M	M	M	M	M		M		M
pH	M	M	M	M	M	M		M		M
Chlorophylle <i>a</i>		M		M	M	M				M
Dialyseurs	I	R	I	R	I	R		I		R
Trappes à sédiments	I	R	I	R	I	R		I		R
Échantillonneurs DGT			I	R	I	R		I		R
<i>Sédiments</i>										
Dialyseurs	I	R					I		R	
pH		M						M		

¹: M=mesure; I = installation; R= récolte

Les valeurs élevées de [Cd] obtenues *in situ* avec la technique DGT nous ont amenés à supposer que la composition chimique de la solution pouvait influencer la réponse des échantillonneurs DGT. Afin de mieux comprendre ces effets, nous avons effectué des expériences en laboratoire où des échantillonneurs DGT étaient suspendus dans des récipients contenant soit de l'eau Milli-Q, une solution de 0.01 M NaNO₃ ou de l'eau filtrée du lac Tantaré. Les détails de ces expériences sont donnés au chapitre 2, section 2.3.

Des trappes à sédiments ont été déployées à huit reprises, pendant 2 semaines, à 2 m au-dessus des sédiments, pour récolter des particules qui sédimentaient dans la colonne d'eau; le tableau 1 indique les dates d'installation et de levée. Les particules ont été

récupérées par décantation et filtration; ces échantillons ont ensuite été congelés jusqu'à leur analyse. Une partie de ces échantillons a servi au dosage du carbone organique; une autre partie a été digérée et on y a dosé Cd, Fe, Mn, Al, Si, Ca, Mg. L'annexe D décrit la préparation et l'analyse des particules récoltées. Pour nous permettre d'évaluer l'effet du pH sur la fixation de Cd aux particules en suspension dans la colonne d'eau et pour nous aider à mieux préciser à quelles phases solides s'associe le Cd dans la colonne d'eau, nous avons réalisé trois expériences d'adsorption impliquant les particules retenues dans les trappes à sédiments. Ces particules étaient soit utilisées intactes, soit utilisées après extraction préalable de certaines phases solides par des réactifs appropriés: oxyhydroxydes de Fe et Mn par $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; substances humiques par NaOH. Les particules ont été mises en suspension dans l'eau filtrée du lac Tantaré en présence d'une concentration faible de Cd ($\leq 10^{-7}$ M). Le pH a varié entre 5.6 (pH original du lac) et 9; après chaque ajustement de pH et un temps d'attente de 10 h (déterminé par une expérience de mesure du temps d'équilibration), on a prélevé des sous-échantillons de la suspension et on les a filtrés afin de mesurer la concentration résiduelle de Cd dissous et de déterminer la proportion de Cd fixée. Les détails méthodologiques de ces expériences sont donnés à l'annexe E.

Trois carottes de sédiments ont été prélevées à l'automne 1997 au site de l'étude. Elles ont été extrudées sur place et sectionnées en couches de 0.5 cm d'épaisseur de la surface du sédiment jusqu'à 10 cm de profondeur et puis en couches de 1 cm jusqu'à 20 cm. Les échantillons de sédiments ont été pesés et séchés à froid. Une des carottes a été utilisée pour la datation avec ^{210}Pb , ^{137}Cs et ^{241}Am , qui a été effectuée dans les laboratoires du Dr R. Carignan de l'Université de Montréal. Les échantillons d'une deuxième carotte ont été minéralisés et dosés pour Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Pb et Ti. Une portion des échantillons avait été conservée pour la détermination des concentrations de C et N. La troisième carotte a été conservée en réserve. L'information concernant le prélèvement, la préparation et l'analyse des sédiments est donnée au chapitre 3, aux sections 3.1 et 3.2.

Des dialyseurs en acrylique (résolution verticale de 1 cm) ont été installés à 6 occasions par des plongeurs dans les sédiments au site de l'étude et récoltés après environ

2 semaines d'équilibration. Le but de cette opération était d'obtenir des profils de Cd dissous et d'autres variables importantes dans l'eau interstitielle et surnageante à différentes périodes de l'année afin d'aider à interpréter les profils de Cd sédimentaire et pour obtenir d'autres renseignements d'ordre géochimique. Le tableau 1 montre les dates d'installation et de récupération des dialyseurs. Nous avons pris beaucoup de soin pour éliminer l'oxygène des pièces de Plexiglas qui les composent afin d'éliminer des artéfacts dus à des réactions redox dans les cellules des dialyseurs (Carignan et al., 1994). Les échantillons d'eau contenus dans les compartiments des dialyseurs ont été prélevés sur le terrain immédiatement après leur récupération et on y a mesuré le pH et les concentrations de Cd, sulfure ($\Sigma S(-II)$), Ca, Mg, Fe, Mn, SO_4 , C inorganique et C organique. Le pH a été mesuré immédiatement et les concentrations de sulfure ont été déterminées rapidement une fois de retour au laboratoire. L'information détaillée concernant le prélèvement, la préparation et l'analyse des échantillons est donnée au chapitre 3, sections 3.1.2 et 3.2.2.

5. Résultats et discussion

5.1 Caractéristiques du bassin ouest du lac Tantaré

La figure 1 du chapitre 3 montre une carte de la réserve de Tantaré, du bassin de drainage et des quatre bassins du lac. Une brève description des caractéristiques physiques et chimiques du bassin ouest du lac Tantaré où se situait notre station d'étude est donnée ci-dessous.

5.1.1 Caractéristiques physiques

Le tableau 2 montre les caractéristiques physiques principales du bassin ouest du lac Tantaré. La figure 1 dans l'annexe A montre les profils de température dans la colonne d'eau mesurés entre mai et novembre, alors que le lac était libre de glace. La stratification commence au début mai et se poursuit jusqu'à la fin octobre. En novembre la température est invariable avec la profondeur. Ces profils de température ont servi à calculer les profondeurs moyennes de l'épilimnion et de l'hypolimnion décrits au tableau 2 et à définir l'emplacement de la thermocline sur les différentes figures. Le temps de résidence de l'eau

dans le bassin (τ_w), calculé en divisant le volume total du bassin par le débit, est de 0.21 an. Le temps de résidence de l'eau dans l'épilimnion (τ_e) est de 0.11 an.

Tableau 2. Caractéristiques physiques du bassin ouest du lac Tantaré

Caractéristiques :	Bassin	Épilimnion	Hypolimnion
Profondeur maximale (m) :	15		
Profondeur moyenne (m) :	7.4	5.2	8.5
Volume (m ³) :	1.08x10 ⁶	0.55x10 ⁶	0.25x10 ⁶
Surface (m ²) :	1.45x10 ⁵		0.61x10 ⁵
Débit de sortie (D'Arcy, 1993; m ³ j ⁻¹) :	13,900		

5.1.2 Caractéristiques chimiques de la colonne d'eau

Dans la discussion de caractéristiques chimiques, on suppose que le transport de substances dissoutes à travers la thermocline est très lent et qu'il peut être négligé. C'est une hypothèse raisonnable puisqu'on trouve en général des coefficients de diffusion verticale eddy (K_z) très petits dans cette zone où le gradient de densité est fort; par exemple, Quay et al. (1980) rapportent, pour de petits lacs du bouclier canadien de ELA (Experimental Lake Area), des coefficients K_z entre 5×10^{-5} et $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, soit 20 à 30 fois plus petits que les valeurs de K_z dans l'hypolimnion. On notera que les coefficients de diffusion eddy horizontaux (K_H) sont beaucoup plus élevés que les K_z ; Hesslein (1980) rapporte que K_H est $10^3 - 10^4$ fois plus grand que K_z . En considérant que l'hypolimnion est isolé des eaux supérieures, on peut y calculer des inventaires (I) d'une substance chimique i selon l'équation:

$$I_i = \sum V_j [i]_j \quad (1)$$

où V_j est le volume de la tranche horizontale j de l'hypolimnion et $[i]_j$ est la concentration de la substance i dans cette tranche. La différence entre la valeur de I_i à un temps donné après le début de la stratification thermique et celle observée juste avant le mélange nous donne l'excès de substance (E) accumulé depuis le début de la stratification; une valeur négative de E correspond à un déficit. Pour le calcul des inventaires on a choisi les

données pour la colonne d'eau obtenues en 1998; pour le début de la période de stratification on a utilisé les données pour le mois de juin et celles d'octobre pour représenter la fin de la période de stratification. À ces dates et d'après les profils de température (figs. 1a et 1c, annexe A), la profondeur de l'épilimnion et celle de l'hypolimnion sont assez clairement définies. Le tableau 3 montre les résultats obtenus pour les inventaires.

Le calcul de spéciation discuté pour la colonne d'eau dans ce document a été effectué avec le logiciel WHAM1.0 (Tipping, 1994) pour septembre et octobre 1997. Ce logiciel tient compte de la complexation par les ligands inorganiques et les acides humiques (HA) et fulviques (FA). Les concentrations de HA et FA qui doivent être entrées comme input ont été estimées à partir de la mesure de la concentration du carbone organique (COD) en faisant les hypothèses suivantes: *i*) la matière organique dissoute (MOD) contient 50% de carbone; *ii*) toute la MOD est composée de substances humiques (HS); cette hypothèse est raisonnable étant donné que des mesures de COD et substances humiques (HS) en septembre et octobre 1998 ont démontré que presque toute la MOD est sous forme de HS; *iii*) le rapport [FA]:[HA] est 9:1; ce rapport est basé sur des mesures de HA et FA dans environ 100 rivières des États-Unis (Malcolm, 1991). Le calcul de spéciation a été effectué dans l'épilimnion et l'hypolimnion (voir tableau 4) pour septembre et octobre 1997.

Oxygène dissous. Les profils d'oxygène dissous (figure 1d-f, annexe A) montrent un maximum dans la thermocline de juillet à septembre avec une légère sursaturation; ce pic correspond à une profondeur où la concentration de Chl α est relativement élevée (figure 1, annexe C). L'oxygène s'y accumule parce que la photosynthèse y est plus élevée que la respiration et que la turbulence est faible dans cette zone (Quay et al., 1980). On a calculé que l'excès de O₂ (différence entre les inventaires de juin 1998 et septembre 1998) pour la tranche horizontale entre 7 et 8 m est de 3,400 moles. Pour déterminer si l'excès de O₂ pourrait être dû à la photosynthèse par des plantes situées sur les berges à cette profondeur, on a fait le calcul suivant. Des mesures effectuées avec des chambres benthiques à cette profondeur (Carignan et Auclair, données non publiées) donnent une

Tableau 3 Inventaires de Ca, Mg, Fe, Mn, O₂ et CO₂ dans l'hypolimnion du bassin ouest du lac Tantaré.
Les valeurs calculées correspondent aux campagnes d'échantillonnage de 1998.

Paramètre	Inventaire (moles) ¹					Excès ² (moles)	dC/dx 10 ⁻¹⁰ mole cm ⁻⁴	D ³ 10 ⁻⁶ cm ² sec ⁻¹	Flux ⁴ 10 ⁻¹⁵ mole cm ⁻² sec ⁻¹	Excès prédit ⁵ (moles)
	Mai	Juin	Juillet	Septembre	Octobre					
Ca	5,992±304	5,551±294	6,022±313	6,065±309	5,904±301	353±421	113.9±39.7	4.60	49.8(±17.3)	424±147
Mg	2,519±126	2,503±130	2,585±132	2,612±131	2,519±126	16±181	3.8±1.0	4.26	1.5(±0.4)	13.1±3.4
Fe	111.2±8.9	110.2±9.7	72.7±6.1	70.2±4.1	72.7±6.1	-37.5±11.5	295±76	4.12	116(±30)	984±256
Mn	85.1±4.7	111.2 ⁶ 85.2±4.4	67.7±4.1	225.5 ⁷ 62.7±3.4	245.4 ⁷ 85.2±4.6	0.0	0.68±0.51	3.85	0.25(±0.19)	2.1±1.6
O ₂	77,346±4,022	74,877±4,118	77,403±4,025	72,743±5,019	58,376±7,706	-16,501±8,737	-----	-----	-----	-----
CO ₂	72,928	46,443±6,688 46,715 ⁶	64,466±12,764	82,298±6,008 74,846 ⁷	91,026±11,924 101,249 ⁷	18,098	-----	-----	-----	-----

¹: Calculé avec l'équation 1 pour les données obtenues en 1998. L'erreur sur l'inventaire est calculée par propagation des erreurs.

²: différence des inventaires d'octobre et juin; une valeur négative est un déficit. L'erreur sur l'excès est calculée par propagation des erreurs.

³: les valeurs de D sont obtenues de Li et Gregory (1974) et corrigées pour la température mesurée au fond du lac soit 5.3°C.

⁴: calculé avec l'équation, $J_D = -\phi D_s (d[C]/dx)$ où ϕ la porosité du sédiment est égale à 0.95. L'erreur sur la valeur de d[C]/dx et le flux est l'écart type (n=3).

⁵: excès prédits d'après le flux à travers l'interface sédiment - eau calculés en septembre 1997. L'erreur sur l'excès est calculée par propagation des erreurs.

⁶: 1999

⁷: 1997

Concentrations moyennes (\pm ET) de Cd, Ca, Mg, Fe et Mn et principales espèces dissoutes dans la colonne d'eau du bassin ouest du lac Tantaré.

Strate	pH	¹ I 10 ⁻⁴ M	[Ca] _T μM	[Mg] _T μM	[Cd] _T nM	%Cd ²⁺	%Cd _{inorg} ²	%Cd _{org}
Septembre 1997:								
Épilimnion	5.63±0.03	1.55	18.9±0.2	8.2±0.1	0.25±0.04	47.8±1.4	0.5	51.7±1.4
Hypolimnion	5.32±0.21	1.80	21.6±0.3	8.9±0.1	0.35±0.11	59.6±2.9	0.7	39.7±2.8
Octobre 1997:								
Épilimnion	5.57±0.05	1.47	21.1±0.2	9.0±0.1	0.34±0.16	52.7±4.1	0.5	46.8±4.1
Hypolimnion	5.30±0.09	1.82	23.6±4.4	9.8±1.6	0.39±0.08	62.8±1.3	0.6	36.6±1.2

Strate	[Fe] _T μM	%Fe ²⁺	%Fe _{inorg} ³	%Fe _{org}	[Mn] _T μM	%Mn ²⁺	%Mn _{inorg} ⁴	%Mn _{org}
Septembre 1997:								
Épilimnion	0.14±0.002	27.6±1.3	0.2	72.2±1.1	0.21±0.003	62.7±1.4	0.4	36.9±1.3
Hypolimnion	1.14±0.72	43.4±2.2	0.4	56.2±1.5	0.52±0.06	71.9±2.2	0.6	27.5±2.1
Octobre 1997:								
Épilimnion	0.17±0.01	32.4±3.9	0.2	67.4±3.9	0.22±0.004	67.2±3.6	0.4	32.4±3.6
Hypolimnion	1.30±0.74	46.8±0.4	0.6	52.6±0.9	0.51±0.08	74.6±1.1	0.7	24.7±1.0

¹: I est la force ionique estimée avec le modèle WHAM1.0 (Tipping, 1994)

²: $\Sigma([CdSO_4] + [CdCl])$

³: $\Sigma([FeSO_4] + [FeHCO_3])$

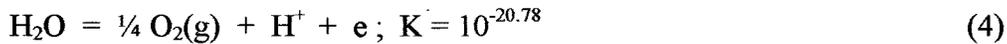
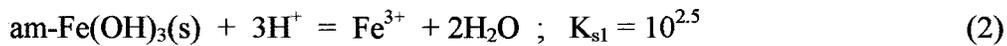
⁴: $\Sigma([MnSO_4] + [MnHCO_3])$

Note: \pm ET représente l'écart type; n=3 pour les données à l'épilimnion et n=8 pour les données à l'hypolimnion.

production nette de O_2 de $77 \mu\text{moles m}^{-2} \text{ j}^{-1}$; en multipliant cette valeur par la période de stratification entre mai et septembre et par la surface de sédiment comprise entre 7 et 8 m, on obtient une valeur de 66 moles de O_2 . Cette valeur est négligeable si on la compare avec l'excès de O_2 . On peut donc exclure les plantes littorales comme source du maximum de O_2 observé à cette profondeur.

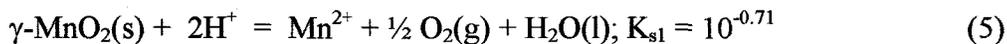
La figure 1 dans l'annexe A montre que l'oxygène dissous commence à décroître en mai (fig. 1d) dans l'hypolimnion et que sa consommation se poursuit jusqu'au retournement des eaux en fin octobre (fig. 1f). On notera cependant qu'il y a toujours de l'oxygène dissous dans l'hypolimnion, même à la fin de la période de stratification thermique (fig. 1f). Cette observation est consistante avec le fait qu'on a observé la présence d'organismes benthiques (surtout *Sergentia coracina* et *Chironomus salinarius* ainsi que *Tanytarsus*, *Procladius*, *Ceratopogonidae*, *Chaoborus* sp et *Tubificidae*) dans des benches de sédiments prélevées à cette station en septembre. La décomposition de la matière organique et, à un moindre degré l'oxydation de Fe(II), sont responsables de la diminution temporelle de la concentration de O_2 dissous dans l'hypolimnion. Le déficit en oxygène, en octobre, correspond à environ 16,500 moles (tableau 3) et se produit concurremment avec une accumulation de CO_2 (18,100 moles selon le tableau 3) et une diminution du pH. En divisant le déficit hypolimnétique en oxygène (tableau 3) par la surface au dessus de l'hypolimnion, on calcule un déficit en O_2 hypolimnétique par unité de surface de 25×10^{-6} moles cm^{-2} . Si on considère que la stratification a duré 150 j, la vitesse moyenne de consommation de O_2 , qui est une mesure de l'intensité de décomposition de la matière organique, serait de 0.17×10^{-6} mole $cm^{-2} \text{ j}^{-1}$, ce qui est plus faible que la limite (0.78×10^{-6} mole $cm^{-2} \text{ j}^{-1}$) suggérée par Hutchinson (1957) pour les lacs oligotrophes.

Fer et manganèse. Les concentrations de Fe varient entre 0.1 et 2.0×10^{-6} M, les valeurs les plus élevées étant à la base de l'hypolimnion (figures 1a-h dans l'annexe B); ces dernières valeurs sont semblables à celles mesurées dans les dialyseurs au dessus de l'interface sédiment-eau (voir fig. 6a au chapitre 3). Si on suppose que la majorité du Fe dissous dans le lac est sous forme de Fe(II) et qu'on prend en compte les réactions:

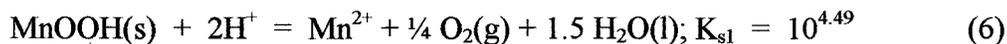


on calcule que l'épilimnion et l'hypolimnion sont largement sursaturés par rapport aux oxyhydroxydes de Fe(III). Par exemple, pour septembre 1997, on calcule $\log \text{PAI}/K_s = 8.2$ pour l'épilimnion et 9.0 pour l'hypolimnion par rapport à l'hydroxyde de Fe amorphe où PAI représente le Produit des Activités Ioniques.

Les concentrations de manganèse dissous dans l'hypolimnion varient entre 0.23 et 0.59 μM , les valeurs les plus élevées étant au bas de l'hypolimnion (fig. 1, annexe B); ces dernières valeurs sont semblables à celles mesurées dans les dialyseurs juste au dessus de l'interface sédiment eau (0.28-0.62 μM ; i.e., fig. 6b, chapitre 3). Si on prend en compte les réactions:



et,



on calcule que l'épilimnion et l'hypolimnion sont près de la saturation par rapport à MOOH(s) ($\log \text{PAI}/K_s$ respectivement de 0.02 et -0.63) et sursaturés par rapport à $\gamma\text{-MnO}_2(\text{s})$ ($\log \text{PAI}/K_s$ respectivement de 4.61 et 4.36).

Les profils de Fe et Mn dissous dans la colonne d'eau montrent des gradients prononcés dans l'hypolimnion, ce qui est indicatif d'une accumulation de Fe et Mn dans cette région du lac suite à une diffusion à travers l'interface sédiments-eau. Les profils d'eau interstitielle (fig. 6a et 6b, chapitre 3) soutiennent cette interprétation. En effet, les profils de [Fe] dans l'eau interstitielle (figure 6a, chapitre 3) montrent une mobilisation de Fe à quelques cm sous la surface des sédiment et des gradients positifs dans les couches supérieures des sédiments; ceux de [Mn] dans l'eau interstitielle montrent de faibles gradients de concentrations près de l'interface sédiment-eau (figure 6b, chapitre 3). La diffusion de Fe et Mn à travers l'interface sédiment-eau n'est pas due à des conditions

anoxiques à la surface des sédiments, mais plutôt aux valeurs relativement faibles du pH qui ne permettent pas une oxydation complète de ces deux métaux dans la zone oxygène des sédiments. Les vitesses d'oxydation de Fe(II) et Mn(II) sont toutes deux fortement fonction du pH (Stumm et Morgan, 1996). L'excès de Fe entre juin et septembre 1998 est faible (-38 ± 12 moles; tableau 3) comparée au flux diffusif de Fe calculé avec la loi de Fick (984 ± 256 ; tableau 3), indiquant une re-oxydation du Fe dans l'hypolimnion pendant cette période.

Cations majeurs et pH. Les valeurs de Ca varient entre 18 et 22 μM et celles de Mg entre 8.1 et 9.6 μM , les valeurs les plus élevées étant dans l'hypolimnion (figure 2, annexe B et tableau 4 dans ce chapitre). Ces dernières valeurs correspondent à celles trouvées avec les dialyseurs au dessus de l'interface sédiment-eau (fig. 6c et 6d, chapitre 3); ces deux éléments diffusent du sédiment (fig. 6c et 6d, chapitre 3) suite à la dissolution des minéraux contenant Ca et Mg présents dans le sédiment, et s'accumulent dans l'hypolimnion durant la période de stratification (tableau 3). Les quantités de Ca et Mg accumulées dans l'hypolimnion entre juin 1998 et septembre 1998 sont similaires à l'excès prédit par les flux diffusifs de ces éléments à partir des sédiments (tableau 3).

Le pH dans la colonne d'eau varie entre 5.0 et 5.9 (fig. 2); les minima observés dans la colonne d'eau sont présumément dus à la minéralisation de la matière organique. Le Tableau 3 nous indique que 16,500 moles d'oxygène ont été consommées dans l'hypolimnion pendant la période de stratification; selon la stoechiométrie de la réaction de minéralisation de la matière algale par l'oxygène ($17 \text{H}^+ / 138 \text{O}_2$; Stumm et Morgan, 1996), ceci correspond à 2,033 moles de H^+ produit. En divisant ce dernier nombre par le volume de l'hypolimnion, on obtient 8.1×10^{-6} moles L^{-1} de H^+ (pH 5.1). Le pH moyen dans l'épilimnion est de 5.7 ± 0.2 et dans l'hypolimnion, il est de 5.4 ± 0.2 donc légèrement plus bas. Nous avons observé les valeurs les plus faibles de pH au printemps, suite à la fonte des neiges, et à l'automne à la fin de la période de stratification (~ 5.4). La variation du pH est plus importante dans le métalimnion où on observe des maximums et des minimums (figs. 2a, b, d, e et f).

5.2 Comportement du cadmium dans la colonne d'eau

5.2.1 Profils de Cd dissous

La figure 2 montre les profils dans la colonne d'eau de Cd, pH, carbone organique dissous (COD) et substances humiques (SH) obtenus en échantillonnant avec des dialyseurs durant les différentes campagnes d'échantillonnage. Les concentrations de Cd dissous ne varient pas appréciablement dans la colonne d'eau durant la période de stratification. La valeur moyenne (\pm ET) de [Cd] pour l'ensemble des campagnes d'échantillonnage est 0.315 ± 0.070 nM. Cette valeur est un peu plus élevée que celles obtenues pour le lac de Constance (environ 0.1 nM; Sigg et al., 1982), le lac de Zurich (0.04 – 0.1 nM; Sigg et al., 1987), le lac Pavin (environ 0.1 nM; Viollier et al., 1995) et le milieu océanique (0-1 nM; Morel et Hudson, 1985); elles sont aussi plus élevées que les concentrations de Cd extractible obtenues pour le lac Sammamish (0.025-0.05 nM; Balistrieri et al., 1992). Le faible pH du lac Tantaré (5-6), comparé à celui des autres lacs mentionnés ci-dessus (pH= 7 – 9), explique partiellement les valeurs de [Cd] un peu plus élevées dans le lac Tantaré. Une faible valeur de pH favorise la dissolution ou la désorption du Cd.

Les profils de [Cd] du lac Tantaré ne se comportent pas comme ceux observés en milieu marin (Bruland, 1980; Murray, 1987; Morel et Hudson, 1985) qui montrent un comportement de type "nutrient like"; ils ressemblent plutôt à ceux observés dans le lac de Constance (pH 7.9-8.7) par Sigg (Sigg et al., 1982; Sigg, 1985) qui montraient une concentration à peu près constante de Cd dissous dans la colonne d'eau. Comme pour le lac Tantaré, l'hypolimnion du Lac de Constance demeurait oxygéné pendant la période de stratification. Par contre, Balistrieri et al. (1992) ont observé que les profils de Cd extrait à l'acide et ceux de PO_4 dissous se ressemblaient en juillet et en août dans le lac Sammamish (pH 6.9-9.2) échantillonné à six reprises pendant un an; l'hypolimnion de ce lac devenait anoxique durant la période de stratification.

Les valeurs moyennes de [Cd] pour l'ensemble des périodes d'échantillonnage sont respectivement de 0.308 ± 0.067 , 0.338 ± 0.082 et 0.305 ± 0.059 nM dans l'épilimnion, le

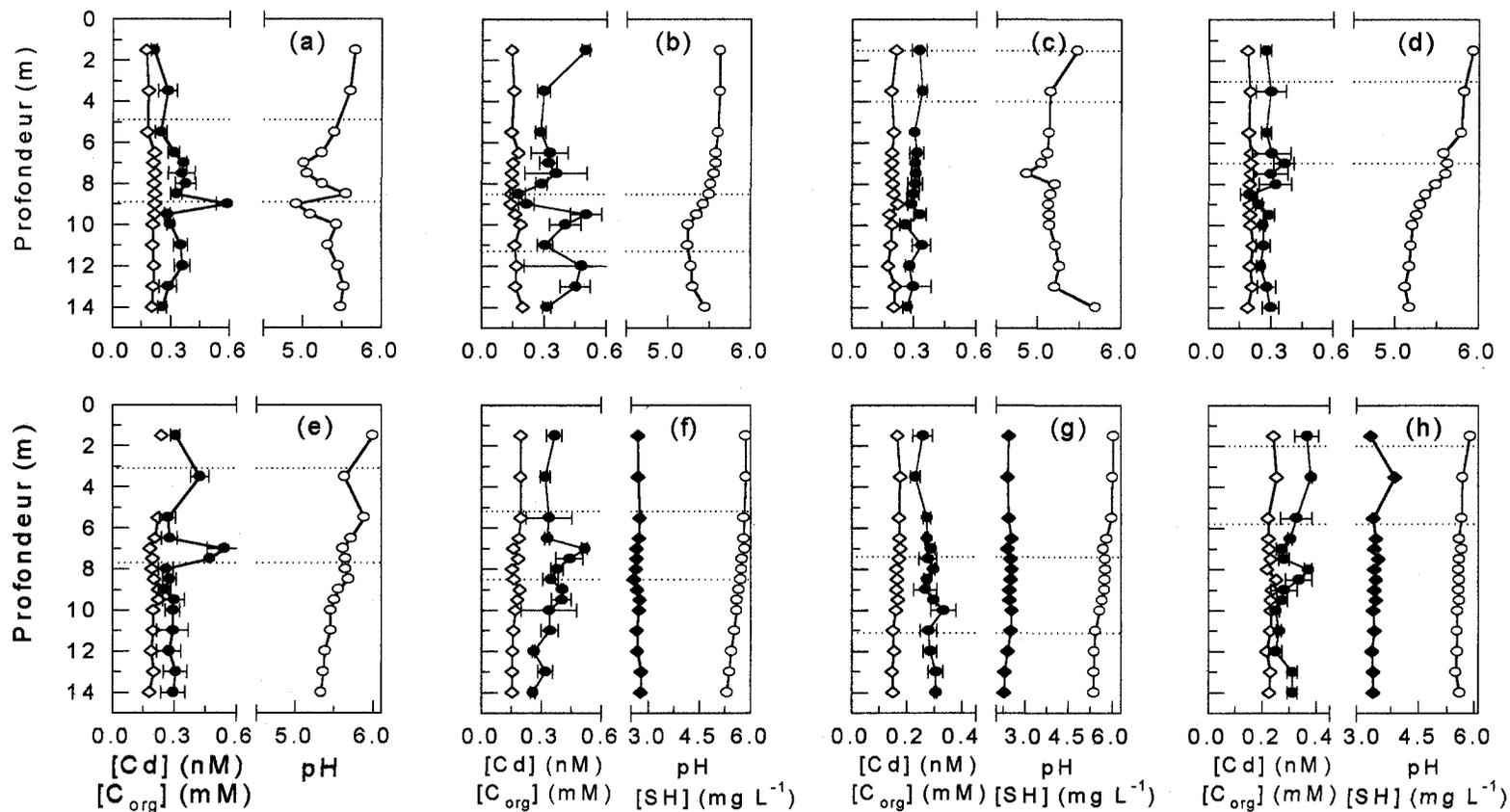


Figure 2. Profils des concentrations dans la colonne d'eau de Cd (●), pH (○), C organique dissous (◇) et substances humiques (◆) déterminées lors des campagnes d'échantillonnage réalisées en septembre (a) et octobre (b) 1997, en mai (c), juin (d), juillet (e), septembre (f) et octobre (g) 1998, et en juin (h) 1999. Les lignes pointillées indiquent les profondeurs moyennes de l'épilimnion et de l'hypolimnion durant la période d'échantillonnage.

métalimnion et l'hypolimnion. A quelques dates, les profils de [Cd] montrent des maximums dans la thermocline et des augmentations légères dans l'hypolimnion. Les profils de COD et de SH ne peuvent expliquer ces variations de [Cd] parce qu'ils ne varient pas appréciablement en fonction de la profondeur et des dates d'échantillonnage. De même, les profils de Chl *a* ne montrent pas de corrélation avec [Cd], suggérant que le phytoplancton joue un rôle mineur dans le contrôle des concentrations de Cd dissous.

Dans la thermocline, on observe des maximums de [Cd] qui correspondent à des diminutions de pH en septembre et octobre 1997 (figs. 2a, b) et juin et juillet 1998 (figs. 2d, e); aussi, la concentration de Cd augmente légèrement (alors que le pH diminue) avec la profondeur dans l'hypolimnion en octobre 1997 (fig. 2b), juin (fig. 2d), juillet (fig. 2e) et octobre 1998 (fig. 2g). Dans l'épilimnion, la diminution de pH semble influencer les concentrations de Cd en septembre 1997 (fig. 2a), en mai, juin et juillet 1998 (figs. 2c, d, e) et en juin 1999 (fig. 2h). La correspondance entre les maximums de Cd et la diminution du pH peut probablement être attribuée à la minéralisation de la matière organique qui sédimente. Par exemple, on observe une accumulation de carbone inorganique dissous dans l'hypolimnion à la fin de la période de stratification (voir fig. 3, annexe B) et une diminution de O₂ (voir la section 5.1.2). Cependant l'effet du pH sur [Cd] est faible.

Le calcul de spéciation de Cd (tableau 4) suggère qu'une partie importante du Cd dans la colonne d'eau est complexée aux substances humiques qui, d'après nos estimations, représentent 90 à 110% du COD. On peut donc s'attendre à ce que ces substances jouent un certain rôle dans le contrôle de Cd dissous dans la colonne d'eau de ce lac. Par exemple, elles peuvent jouer un rôle dans l'accumulation de Cd par les algues (Sedlacek et al., 1983; Laegreid et al., 1983); les algues accumuleraient moins de Cd en présence de SH. De même, la complexation de Cd avec la matière organique peut influencer son adsorption sur les particules. Le calcul de spéciation de Cd nous permet de calculer l'état de saturation de l'eau du lac Tantaré par rapport aux différentes phases solides de Cd; ces calculs indiquent une forte insaturation par rapport à Cd(OH)₂(s) ($\log \text{PAI}/K_s = -12.8 \pm 0.2$) et à CdCO₃(s) ($\log \text{PAI}/K_s = -5.5 \pm 0.2$), ce qui exclut la précipitation de ces solides.

Pour tenter d'obtenir des informations supplémentaires sur la spéciation du Cd dans la colonne d'eau, on a déployé à deux reprises (voir tableau 1) des échantillonneurs DGT placés aux mêmes profondeurs que les dialyseurs. On trouvera une description des échantillonneurs DGT et des aspects théoriques de cette technique à la section 3 du chapitre 2; les détails de la préparation des échantillonneurs sont donnés à la section 2 du chapitre 2. À titre comparatif et afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la technique DGT, nous avons analysé, en plus de Cd, des métaux ayant des comportements géochimiques différents, tels Cu et Ni.

La technique DGT a été proposée pour obtenir des informations sur la spéciation des métaux traces (Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995). Étant donné que les pores du gel diffusif ont de petites dimensions (typiquement quelques nanomètres), la technique DGT ne devrait mesurer que des formes de métal dissous. De plus, seules les formes du métal capables de réagir directement avec la résine Chelex ou celles qui peuvent se dissocier durant leur transport dans le gel diffusif et réagir avec la résine ('formes labiles') devraient pouvoir être dosées par cette technique (Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995). En principe, on peut obtenir des informations sur la labilité des espèces en variant l'épaisseur du gel diffusif et, sur les concentrations de métaux labiles inorganiques et organiques, en utilisant des gels diffusifs possédant des propriétés diffusives variées (Zhang et Davison, 2000). Étant donné ce qui est mentionné ci-dessus concernant les espèces mesurées par DGT, on s'attendait à ce que les DGT déployés dans le lac Tantaré ne mesurent qu'une fraction du Cd obtenu par échantillonnage avec les dialyseurs qui permettent en principe d'obtenir le métal total dissous.

Contrairement à nos attentes, les concentrations de Cd mesurées par DGT étaient supérieures à celles mesurées dans l'eau des dialyseurs. Ces résultats inattendus nous ont amenés à répéter nos mesures de terrain et à effectuer quelques expériences de laboratoire afin de mieux comprendre la technique DGT. Ces travaux, d'ordre méthodologique, ont fait l'objet d'une publication et constituent le chapitre 2 de la thèse; les résultats principaux sont décrits brièvement à la section suivante.

5.2.2 Influence de la composition de la solution sur la mesure des concentrations de Cd en utilisant la technique DGT

En combinant nos observations suite au déploiement d'échantillonneurs DGT dans le lac Tantaré et les résultats de nos expériences de laboratoire portant sur cette technique (voir la section 2, chapitre 2), nous avons démontré que la co-diffusion des différents ions, qui n'était pas prise en compte dans la théorie originale de DGT, expliquait l'ensemble de nos résultats.

Brièvement, la résine Chelex, qui sert de piège pour les métaux traces dans les échantillonneurs DGT, est présente sous sa forme Na^+ . Lorsque les échantillonneurs DGT sont déployés dans l'eau, Na^+ diffuse de l'échantillonneur DGT vers la solution externe, alors que les autres cations, comme Cd^{2+} , diffusent de la solution externe vers l'échantillonneur DGT pour y être fixés. La diffusion des différents ions se fait à des vitesses qui dépendent des gradients de concentrations des différentes espèces ioniques dans le gel diffusif et de leurs coefficients de diffusion selon l'équation (Berner, 1980 ; Tessier et al., 1994):

$$D_{i,\text{eff}} = D_i - D_i \cdot z_i \cdot C_i \cdot \left[\frac{\sum_{j=1}^n z_j \cdot D_j \cdot \left(\frac{dC_j/dx}{dC_i/dx} \right)}{\sum_{j=1}^n z_j^2 \cdot D_j \cdot C_j} \right] \quad (7)$$

où $D_{i,\text{eff}}$, D_i , z_i et C_i sont respectivement le coefficient de diffusion effectif ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), le coefficient de diffusion traceur, la charge et la concentration ($\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$) de l'ion 'i' qui nous intéresse. Le terme entre parenthèses carrées montre la concentration ($\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$), le gradient de concentration ($\text{mole} \cdot \text{cm}^{-4}$), la charge et le coefficient de diffusion traceur de tous les ions 'j' incluant l'ion d'intérêt 'i'. Le deuxième terme de droite de l'éq. 7 représente la contribution électrostatique (ou composante électrique) au coefficient de diffusion de l'ion 'i' (Berner, 1980).

Lorsque les échantillonneurs DGT sont déployés dans des eaux douces comme celle du lac Tantaré où les concentrations de cations sont faibles, il se développe de forts gradients négatifs de Na^+ dans le gel diffusif et de faibles gradients positifs des autres

cations. On peut montrer avec l'équation 7 que dans cette situation, les coefficients de diffusion effectifs des métaux qui entrent dans le DGT deviennent plus grands que leur coefficients traceurs et que le coefficient de diffusion effectif de Na^+ devient plus petit que sa valeur traceur; ceci se produit de façon à satisfaire la condition d'électroneutralité en tout point du gel diffusif.

La théorie initiale proposait l'équation suivante pour obtenir la concentration d'un métal (C_b) dans l'eau selon la technique DGT (Davison et Zhang, 1994) :

$$C_b = \frac{Q}{A \cdot t} \cdot \frac{\Delta g}{^sD} \quad (8)$$

où Q est la masse de soluté (moles) liée par le gel de résine, A est la surface du gel (cm^2) exposé à la solution, t est le temps d'exposition (s) de l'échantillonneur DGT dans la solution, sD est le coefficient de diffusion traceur ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) du soluté dans le gel et Δg est l'épaisseur (cm) du gel de diffusion. Rigoureusement, l'équation 7 devrait être utilisée pour calculer le coefficient de diffusion à utiliser dans l'équation 8, mais ce n'est pas ce qui est suggéré dans la théorie DGT.

Nous avons montré (Alfaro-De la Torre et al., 2000) que la contribution électrostatique au D traceur est importante pour des eaux où la somme des concentrations de cations est $\leq 2 \times 10^{-4} \text{ M}$. Dans le lac Tantaré, la somme des concentrations de cations est de $5 \times 10^{-5} \text{ M}$; la contribution électrostatique au coefficient de diffusion n'est pas négligeable dans ce lac, ce qui conduit à une surestimation de la concentration de Cd labile mesurée par DGT. C'est l'explication au fait que nous avons trouvé des valeurs de Cd mesurées par DGT plus élevées que la concentration totale de Cd dissous dans le lac Tantaré.

Nous avons aussi montré que les effets électriques sont difficiles à prédire lors du déploiement des DGT dans des eaux de faibles concentrations de cations, même si on connaît tous les gradients initiaux de concentration dans le gel diffusif et qu'on veut utiliser l'équation 7 pour en tenir compte. En effet, le gradient de Na^+ varie dans le temps parce que le réservoir de Na^+ (le gel de résine) n'est pas infini, ce qui est la cause de conditions

non stationnaires durant le déploiement. Nous en avons conclu que les échantillonneurs DGT où on utilise la forme Na de la résine Chelex comme piège pour les métaux ne permettent pas de mesurer de façon adéquate les concentrations de métaux dans les lacs où $\Sigma[\text{cations}] \leq 2 \times 10^{-4}$ M. Ces lacs sont assez nombreux en Amérique du Nord et en Scandinavie. On notera cependant que pour les milieux aquatiques qui contiennent plus que 2×10^{-4} M de cations, il n'y a pas d'indication jusqu'ici de mauvais fonctionnement des échantillonneurs DGT.

5.2.3 Association de Cd avec les particules de la colonne d'eau.

Les résultats de l'analyse chimique des particules qui sédimentent dans la colonne d'eau du bassin ouest du lac Tantaré sont donnés dans le tableau 1 de l'annexe D. Ce tableau montre que la concentration de Cd dans les particules est demeurée relativement constante dans le temps (entre 5 et 6.3 nmol g⁻¹) si on fait abstraction de la valeur de septembre 1997 qui peut avoir été contaminée lors du prélèvement des échantillons ou des manipulations en laboratoire. Dans la discussion qui suit, on ne tiendra pas compte de cette dernière valeur. La concentration moyenne (\pm ET) de Cd dans les particules (5.4 \pm 0.6 nmol g⁻¹; n= 7) est plus faible que celle rapportée par Sigg et al. (1987) pour le lac de Zurich (14 \pm 6; n=48); les différences peuvent être partiellement expliquées par la valeur de pH sans doute plus élevée dans le lac de Zurich qui est un lac pré-alpin que dans le lac Tantaré et par les différences majeures dans la composition des particules des deux lacs (voir ci-dessous).

Le tableau 1 de l'annexe D montre aussi que les concentrations de C_{org} et Fe, qui sont des constituants majeurs des particules dans le lac Tantaré, varient peu; c'est particulièrement vrai pour C_{org} qui constitue de loin l'élément chimique le plus important dans ces particules. La matière organique, qui constitue entre 57 et 63 % du poids sec des particules, semble majoritairement d'origine allochtone. Cette conclusion est basée sur le fait que la concentration de C_{org} varie peu même si la production primaire et le taux de sédimentation varient et que la composition chimique de la matière organique, en terme de concentrations relatives de C, N et P, est très différente de celle proposée pour la matière algale (Morel et Hering, 1993). Les rapports C/N et C/P augmentent dans le temps, après

la mort du phytoplancton, dû au recyclage plus rapide de P et N que de C; cependant, les augmentations observées de ces rapports dans des lacs où la matière organique est surtout d'origine algale (voir par exemple Sigg et al., 1987) ne mènent pas à des rapports C/N et C/P aussi élevés que ceux que nous observons. Les oxyhydroxydes de Fe, qui représentent entre 6.6 et 14.3 % du poids sec des particules, constituent aussi une phase solide importante, mais ce n'est pas le cas des oxyhydroxydes de Mn qui constituent moins de 0.1 % des particules. On a attribué le reste du poids des particules à des silicates originant du bassin et à des oxyhydroxydes d'aluminium (qui pourraient se former dans le lac), étant donné qu'il ne se forme pas d'autres composés minéraux autochtones (par exemple $\text{CaCO}_3(\text{s})$) dans ce lac.

Les particules du lac de Zurich étudiées par Sigg et al. (1987) étaient très différentes de celles du lac Tantaré. D'abord, la matière organique des particules du lac de Zurich, contrairement à celle du lac Tantaré, montrait un rapport C:P semblable au rapport Redfield, indiquant qu'elle était majoritairement d'origine algale. Le carbonate de calcium d'origine autochtone, absent du lac Tantaré, était un composant majeur des particules du lac de Zurich. Finalement, les oxyhydroxydes de Fe constituent une plus grande proportion des particules du lac Tantaré (6.6 à 14.3 %) que de celles du lac de Zurich (1 à 3 %). La figure 1 de l'annexe D montre des corrélations statistiquement significatives (niveau de confiance de 95 %) entre Cd et C_{org} ou Fe, suggérant que ces deux phases solides sont impliquées dans la fixation de Cd par les particules. Il faut cependant être prudent avec ces corrélations parce que C_{org} et Fe sont corrélés entre eux et aussi parce que les gammes de concentrations des éléments sont faibles.

Dans le but d'obtenir des informations supplémentaires sur les phases solides impliquées dans la fixation de Cd par les particules, nous avons effectué des expériences d'adsorption de Cd sur des particules récoltées dans les trappes. Ces expériences sont décrites à l'annexe E. Les résultats de ces expériences ne nous ont pas permis de déterminer de façon claire l'importance relative de la matière organique et des oxyhydroxydes de Fe et Mn pour adsorber le Cd.

Les flux des particules que nous avons déterminé dans le bassin ouest du lac Tantaré ($2.0 \pm 0.9 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ moyenne (\pm ET) des valeurs dans le tableau 1 de l'annexe D) sont faibles. Par exemple, on rapporte des valeurs de $20 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le lac de Constance (Sigg, 1987), $25 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le lac de Zurich (Sigg, 1987), $4.8 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le lac Michigan (Shafer et Armstrong, 1990) et $28 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le lac Windermere (Hamilton-Taylor et al., 1996). De même, le flux de Cd associé aux particules qui sédimentent qu'on obtient pour le lac Tantaré ($1.1 \pm 0.4 \times 10^{-13} \text{ moles cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$; moyenne (\pm ET) des valeurs dans le tableau 1 de l'annexe D) sont faibles comparées à celles de la littérature ($27 \times 10^{-13} \text{ moles cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le lac de Zurich; Sigg (1987) et $7 \times 10^{-13} \text{ moles cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ pour le lac Michigan; Shafer et Armstrong (1990)).

5.2.4 Contrôle de Cd dissous dans la colonne d'eau

Un modèle simple peut être construit pour décrire le destin et le transport de Cd dans le bassin ouest du lac Tantaré. L'accumulation en moles de Cd dans la colonne d'eau de ce bassin est donnée par la somme des entrées de Cd (entrées d'eau et dépôts atmosphériques) moins les pertes de Cd par l'exutoire, par la sédimentation des particules et par le transport de Cd à travers l'interface sédiment-eau selon divers processus (diffusion, bioirrigation) :

$$V \frac{d[\text{Cd}]}{dt} = Q[\text{Cd}]_{\text{ent}} + S_L \cdot J_{\text{atm}}^{\text{Cd}} - Q[\text{Cd}]_{\text{exu}} - S_s \cdot J_S^{\text{Cd}} - S_s \cdot J_D^{\text{Cd}} - S_s \cdot J_I^{\text{Cd}} \quad (9)$$

où:

V = volume d'eau dans le bassin ouest ($1.08 \times 10^6 \text{ m}^3$)

Q = débit d'eau d'entrée et de sortie ($13,900 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$)

S_s = surface des sédiments du bassin ouest ($2.09 \times 10^5 \text{ m}^2$)

S_L = surface de l'eau du bassin ouest

$J_{\text{atm}}^{\text{Cd}}$ = flux de Cd en provenance de l'atmosphère

J_S^{Cd} = flux de sédimentation de Cd avec les particules ($4.1 \times 10^{-11} \text{ moles cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$; valeur moyenne du flux de Cd qui sédimente avec les particules; tableau 1, l'annexe D)

J_D^{Cd} = flux diffusif de Cd à travers l'interface sédiment-eau (1.8×10^{-11} moles $\text{cm}^{-2} \text{an}^{-1}$, voir section 5.4.2)

J_I^{Cd} = flux de Cd à travers l'interface sédiment-eau dû à la bioirrigation (0.3×10^{-11} moles $\text{cm}^{-2} \text{an}^{-1}$, voir section 5.4.2)

$[Cd]_{ent}$ = concentration de Cd à l'entrée du bassin

$[Cd]_{exu}$ = concentration de Cd à l'exutoire du bassin (0.315 nM)

L'équation (9), qui suppose un mélange de la colonne d'eau, peut être réarrangée comme suit:

$$\frac{d[Cd]}{dt} = \frac{Q}{V}[Cd]_{ent} + \frac{S_L}{V} J_{atm}^{Cd} - \frac{Q}{V}[Cd]_{exu} - \frac{S_S}{V} (J_S^{Cd} + J_D^{Cd} + J_I^{Cd}) \quad (10)$$

où les deux derniers termes correspondent aux pertes de Cd dissous respectivement par l'exutoire et par transfert de la colonne d'eau aux sédiments. Un simple calcul avec les données mentionnées ci-haut montre que les pertes de Cd par l'exutoire sont environ 10 fois plus grandes que celles par transfert aux sédiments. Ce simple calcul suggère que la concentration de Cd dissous dans le bassin ouest du lac Tantaré serait contrôlée par l'hydrodynamique du système plutôt que par les processus internes comme la réaction avec les particules et leur sédimentation ou la diffusion de Cd de la colonne d'eau vers les sédiments. C'est sans doute la raison pour laquelle on n'observe pas de changement appréciable de $[Cd]$ dans la colonne d'eau durant toute la période de stratification, i.e., $d[Cd]/dt \sim 0$. Les faibles variations de $[Cd]$ dans l'épilimnion suggèrent aussi que les apports de Cd au bassin ont été relativement constants pendant la période d'observation.

5.3 Caractéristiques générales des sédiments et de l'eau interstitielle

5.3.1 Datation des sédiments

Pour déterminer la datation des sédiments du bassin ouest du lac Tantaré, nous avons mesuré ^{210}Pb et les marqueurs stratigraphiques ^{137}Cs et ^{241}Am dans une carotte de sédiments prélevée au site le plus profond. Les mesures de $^{210}\text{Pb}_{un}$ (non supporté), ^{137}Cs et

^{241}Am ont été effectuées dans les laboratoire du Dr Carignan de l'Université de Montréal (voir la section 3 du chapitre 3 pour les détails). Les profils de ces indicateurs géochronologiques sont rapportés à la figure 2a du chapitre 3. Nous avons d'abord appliqué le modèle CRS (Constant Rate of Supply; Oldfield et Appleby, 1984; Robbins et Herche, 1993) aux données de ^{210}Pb pour calculer les dates et les taux d'accumulation des sédiments (R_m) en utilisant les eqns. 11 et 12 du tableau 5. Le modèle CRS suppose que le flux de ^{210}Pb à la surface des sédiments est constant même si le taux d'accumulation du sédiment varie. Le modèle CRS est bien adapté pour des lacs où la majorité du ^{210}Pb est déposé directement sur la surface du lac plutôt que d'être apporté par le bassin versant (p. ex. des lacs dont le bassin est boisé et peu perturbé contrairement à des lacs où on pratique une agriculture intensive dans le bassin). L'application du modèle CRS à nos données de ^{210}Pb a cependant suggéré des variations de R_m entre 2 et 8 $\text{mg cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ au cours des 150 dernières années, ce qui semblait une situation très improbable pour un lac comme Tantaré qui n'a subi à peu près aucune pression humaine pendant cette période.

Tableau 5. Équations dérivées des modèles utilisés dans cette étude pour la géochronologie avec ^{210}Pb (Oldfield et Appleby, 1984; Robbins et Herche, 1993).

Modèle CRS	Modèle CFCS
$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(0)}{A(x)}$ (11)	$C(x) = C(0)e^{-\lambda m_c / R_m}$ (13)
$R_m = \lambda \frac{A(x)}{C(x)}$ (12)	$t = \frac{m_c}{R_m}$ (14)

Glossaire

$A(0)$ = inventaire total de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ (Bq cm^{-2})

$A(x)$ = inventaire de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ de la profondeur x jusqu'au fond de la colonne sédimentaire (Bq cm^{-2})

$C(0)$ = concentration de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ à la surface des sédiments (Bq g^{-1})

$C(x)$ = concentration de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ à la profondeur x (Bq g^{-1})

λ = constante de vitesse de désintégration de ^{210}Pb (0.03114 an^{-1})

m_c = masse cumulative des sédiments (g cm^{-2})

R_m = taux d'accumulation des sédiments ($\text{g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$)

t = âge (ans)

x = profondeur

Un examen attentif de nos données sous la forme de $\log [^{210}\text{Pb}_{\text{un}}]$ vs. la profondeur (voir la figure 2b au chapitre 3) suggère qu'un événement de déposition rapide de sédiments s'est probablement produit entre 4 et 5 cm de profondeur dans la colonne sédimentaire. Si on fait abstraction de cette couche de sédiments, on obtient une droite pour le $\log [^{210}\text{Pb}_{\text{un}}]$ vs. la profondeur, ce qui indique un taux d'accumulation des sédiments constant et conforme au modèle CFCS (Constant Flux Constant Supply) qui s'appuie sur un flux constant de ^{210}Pb et un taux constant d'accumulation des sédiments. Nous avons adopté ce dernier modèle qui nous semblait plus conforme au lac Tantaré d'après ce que nous savons de son histoire. Les dates et le taux d'accumulation des sédiments ont donc été calculés avec les eqns. 13 et 14 du tableau 5. On obtient un taux d'accumulation des sédiments $R_m = 6.94 \pm 0.20 \text{ mg cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$. Notons que m_0/R_m peut être remplacé dans l'équation 9 par R_0/h où h est la profondeur dans les sédiments pour obtenir le taux de sédimentation (R_s ; cm an^{-1}). On obtient ainsi $R_s = 0.108 \pm 0.002 \text{ cm an}^{-1}$. Mentionnons que Carignan et Tessier (1985) ont déjà rapporté un profil de ^{210}Pb au site que nous avons échantillonné. Lorsque les données de ^{210}Pb de ces auteurs sont actualisées pour tenir compte des pertes de ^{210}Pb par désintégration et pour l'accumulation de sédiments durant la période écoulée, elles sont très semblables aux nôtres, même si les mesures de ^{210}Pb ont été effectuées par deux méthodes différentes dans les deux études (voir la figure 2b, chapitre 3).

La chronologie que nous obtenons avec le modèle CFCS n'a pu être vérifiée en utilisant les marqueurs stratigraphiques ^{137}Cs et ^{241}Am dont les premières concentrations dans les sédiments devraient apparaître environ en 1953 et montrer un maximum en 1963. Nous avons détecté des concentrations de ces deux marqueurs dans des sédiments plus anciens et nous avons observé leurs pics dans des sédiments plus récents que prévu par le ^{210}Pb en utilisant le modèle CFCS. Cette inconsistance témoigne de la mobilité des deux marqueurs, ^{137}Cs et ^{241}Am , dans les sédiments du lac Tantaré; une telle mobilité a été rapportée, surtout pour ^{137}Cs , dans plusieurs lacs (Davis et al., 1984; Anderson et al., 1987). La présence des pics de ^{137}Cs et ^{241}Am dans des sédiments plus récents que 1963 peut être reliée au focussing des sédiments (Anderson et al., 1987) ou à la rétention

temporaire de ces marqueurs sur le bassin versant, ce qui pourrait avoir retardé leur arrivée au site profond du lac.

Seul le Pb stable a pu être utilisé pour corroborer la géochronologie de ^{210}Pb . Nous observons le pic de Pb commun en 1972 ± 1 d'après le ^{210}Pb (modèle CFCS), ce qui correspond bien avec les données historiques de Pb trouvées dans la littérature concernant la diminution des apports atmosphériques de Pb en Amérique du Nord suite aux mesures prises concernant l'essence au plomb (Edgington et Robbins, 1976; SRC, 1985; Nriagu, 1990; Eisenreich et al., 1986).

5.3.2 Profils des éléments autres que Cd dans l'eau interstitielle

Des profils de pH, Fe, Mn, Ca, Mg, SO_4 et $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ dans l'eau interstitielle et surnageante ont été obtenus en septembre et octobre 1997, mai, juin, juillet septembre et octobre 1998 et juin 1999 au site profond du bassin ouest du lac Tantaré. Un exemple de ces profils est montré à la figure 6 du chapitre 3. Les profils de Fe montrent une réduction du fer en profondeur, dans la zone anoxique du sédiment, et sa migration, oxydation et précipitation près de la surface. Les profils de Fe suggèrent aussi qu'une partie du fer peut être aussi perdue vers l'hypolimnion, ce qui est conforme à l'accumulation de Fe observée dans cette partie du lac (voir la section 5.1.2). Les profils de Mn, Ca et Mg suggèrent aussi une diffusion de ces éléments à travers l'interface sédiment-eau. Les sulfates montrent une diminution de concentration dans les premiers cm des sédiments indiquant une réduction de cet anion dans la colonne sédimentaire. Le pH montre une augmentation dans la zone de réduction des sulfates qui peut être expliquée par les réactions impliquant cet anion. En effet, on peut montrer que les réactions de formation de soufre réduit sous les formes de $\text{FeS}(\text{s})$, de soufre élémentaire ou de composés organiques soufrés consomment toutes des ions H^+ (Brezonick et al., 1987). Les valeurs de $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ dans l'eau interstitielle sont beaucoup plus faibles que les pertes de sulfates indiquant que la majorité du soufre réduit demeure effectivement fixé au sédiment.

5.3.3 Enregistrement des changements dans la composition du sédiment

Des profils de concentrations totales de Mn, Fe, Ca, Mg, Al, Ti et C_{org} ont été obtenus en fonction de la profondeur dans les sédiments au site profond du bassin ouest du lac Tantaré. Ces profils, où les concentrations des éléments "i" sont exprimées en terme de poids sec du sédiment total ($\{i\}_T$) ou en terme de poids sec de la fraction inorganique du sédiment ($\{i\}_{in}$) sont montrés à la figure 4 du chapitre 3. À cette même figure, on montre également les contributions anthropiques ($\{i\}^a$) de Mn, Ca, Mg et Ti ainsi que les profils des matrices organique et inorganique des sédiments; $\{i\}^a$ est l'excès de "i" par rapport à sa contribution d'origine géologique (voir l'équation 3 du chapitre 3). Ces profils de concentration, ainsi que les flux d'accumulation apparents calculés en multipliant les concentrations par la valeur de R_m nous ont révélé certains points importants décrits brièvement ci-dessous.

- Le profil de concentration de $\{Fe\}_T$ (et aussi $\{Fe\}_{in}$) dans le sédiment montre un fort enrichissement de Fe près de l'interface sédiment – eau et jusqu'à ~2.5cm de profondeur. Cet enrichissement est la conséquence de la diffusion de Fe(II) des sédiments plus profonds vers le haut de la colonne sédimentaire (fig. 6a, chapitre 3), de son oxydation en Fe(III) et de sa fixation sous forme d'oxyhydroxydes de Fe dans la couche oxydée du sédiment. L'effet de ce processus diagenétique est de diluer temporairement la matrice et les éléments qui sont présents dans ces couches du sédiment. En effet, lorsque ces couches de sédiments auront été enfouies, cet excès de Fe sera disparu parce qu'il aura migré vers le haut de la colonne sédimentaire. Nous avons tenu compte de cet effet lors du calcul des concentrations des éléments, incluant ceux utilisés pour la datation (voir la section 3.2.1 du chapitre 3), en soustrayant la contribution de l'excès de Fe au poids des sédiments.
- Les profils de $\{Mg\}^a$, $\{Mn\}^a$ et $\{Ti\}^a$ (voir la figure 4 du chapitre 3) suggèrent une contribution d'origine anthropique de ces éléments qui aurait commencé vers 1910 (~9.5cm) et qui serait possiblement liée à une contamination globale ou au développement de petits villages à quelques km de la réserve écologique de

Tantaré et à l'installation de la base militaire de Valcartier située à la limite ouest de la réserve. Cependant, la contribution de $\{Mn\}^a$ dans les premiers cm du sédiment s'explique par la remobilisation diagenétique redox de Mn. D'après Norton et Kahl (1987), on trouve Ti, et Mg dans les poussières de sol et dans les aérosols suite à l'utilisation des combustibles (Ti); les flux anthropiques de Ti et Mg d'origine atmosphérique qu'on calcule pour le lac Tantaré sont dans la gamme de ceux rapportés pour des marais ombrotrophiques d'Amérique du Nord et de Scandinavie (voir tableau 1, chapitre 3).

- On observe des diminutions abruptes de $\{Ca\}_{in}$ à partir de ~1950 et de $\{Mg\}_T$ et $\{Mg\}_{in}$ à partir de ~1976 qui seraient probablement causées par l'acidification progressive du lac Tantaré. Des profils du même type ont été rapportés précédemment (voir par exemple Carignan, 1985; Norton, 1985; Norton et Kahl, 1987) sans qu'on puisse expliquer les différences des dates initiales de diminution des concentrations de Ca et Mg. D'après Norton et Kahl (1987), l'acidification des lacs d'Amérique du Nord aurait commencée vers 1950. A partir des profils de flux, on calcule des déficits actuels d'environ $200 \text{ nmole cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour Ca et d'environ $95 \text{ nmole cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour Mg par rapport à leurs contributions géologiques (et atmosphérique pour Mg). Les flux diffusifs (J_D) estimés pour ces deux éléments avec la première loi de Fick et les gradients de concentration de Ca et Mg à l'interface sédiment-eau (fig. 6c et 6d du chapitre 3) sont de $1870 \pm 1100 \text{ nmole cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ ($\pm ET$) pour Ca et $110 \pm 120 \text{ nmole cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ ($\pm ET$) pour Mg. Ces flux diffusifs expliquent donc les déficit sédimentaires actuels de ces deux éléments.

5.4 Distribution du cadmium dans les sédiments et l'eau interstitielle

Le profil de concentration de Cd sédimentaire ($\{Cd\}_T$) en fonction de la profondeur obtenu au site profond du bassin ouest du lac Tantaré est présenté à la figure 3b du chapitre 3; les procédures pour l'obtenir sont discutées dans la section 3 du chapitre 3. Ce profil montre que $\{Cd\}_T$ augmente progressivement à partir de 10.5 cm (~ 1890) d'une valeur de fond de 7.7 nmole g^{-1} (moyenne pour les sections $\geq 12.5 \text{ cm}$) jusqu'à une valeur maximale de $34.3 \text{ nmole g}^{-1}$ à 3.75 cm (~ 1962); il décroît ensuite abruptement

jusqu'à 4.5 nmole g^{-1} à l'interface sédiment-eau. Cette dernière valeur représente 60% la valeur du bruit de fond. Ce type de profil traduit probablement l'histoire de la déposition de Cd, mais il peut aussi être influencé par plusieurs processus qui se produisent simultanément à la déposition du métal: *i*) variations temporelles du taux d'accumulation de la matrice des sédiments; *ii*) changements dans les conditions du lac qui peuvent avoir affecté l'efficacité de la réaction avec les particules ou le focusing; *iii*) bioturbation (mélange biologique) des particules solides; *iv*) transport du cadmium dissous à travers l'interface sédiment eau par des processus de diffusion, bioturbation ou bioirrigation. Nous avons examiné comment chacun de ces processus peut avoir influencé le profil de Cd sédimentaire.

5.4.1 Bioturbation des particules solides

Les organismes benthiques mélangent et homogénéisent les sédiments (bioturbation) et peuvent entraîner la migration des maxima de concentration des métaux vers les couches plus profondes (Guinasso et Schink, 1975). La grandeur de l'effet dépend du type et de la densité des animaux (nombre d'individus par m^2) habitant les sédiments. Le lac Tantaré, à cause de son caractère très oligotrophe, supporte une communauté assez pauvre d'organismes benthiques; le chironomide *Sergentia coracina* y représente 65% du nombre d'organismes (Hare et al., 1994). La bioturbation des particules de sédiments peut être considérée comme un processus aléatoire et être représentée comme la diffusion; le calcul du flux J_b de biodiffusion des particules se calcule selon l'équation de Fick (équation 6 du chapitre 3) qui fait intervenir un coefficient de biodiffusion D_B ($\text{cm}^2 \text{ an}^{-1}$). Nous avons montré de deux façons que la bioturbation est négligeable dans ce lac:

- 1) Nous avons calculé J_b en utilisant des valeurs de D_B obtenues en laboratoire pour des chironomides (Matisoff et Wang, 2000). Les valeurs de J_b ainsi obtenues étaient beaucoup plus petites que les flux actuels de déposition de Cd avec les particules à la surface des sédiments.
- 2) Nous avons calculé le paramètre de mélange ($G=D_B/LR_s$) où L est la longueur des tubes de l'organisme et R_s est le taux de sédimentation) tel que décrit par Guinasso et

Schink (1975). La valeur de G que nous avons calculée ainsi indiquait une bioturbation négligeable d'après Guinasso et Schink (1975).

En accord avec ces calculs, les profils de concentrations de certains éléments (p. ex., ^{210}Pb , Fe) montrent de forts gradients près de l'interface sédiment-eau; ces gradients sont incompatibles avec un mélange important des sédiments.

Notons que Carignan et Tessier (1985) ont rapporté une zone de bioturbation de 5 cm en se basant sur le profil de ^{210}Pb qu'ils avaient obtenu au même site. La figure 2b du chapitre 3 montre que ces auteurs étaient justifiés de conclure à une zone de bioturbation à partir des informations disponibles à ce moment. Cependant, l'accumulation supplémentaire de sédiments depuis l'étude de Carignan et Tessier (1985) permet clairement de contredire leur conclusion concernant une zone de bioturbation.

Étant donné que la bioturbation des sédiments est négligeable, on peut estimer le flux net actuel de Cd déposé au fond avec les particules (J_s^{Cd}) en multipliant la valeur de $\{\text{Cd}\}_T$ à la surface des sédiments par le taux actuel d'accumulation des sédiments. Sur cette base, on obtient $J_s^{\text{Cd}} = 3.1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$.

5.4.2 Transport de Cd dissous à travers l'interface sédiment-eau

Le transport de Cd dissous à travers l'interface sédiment-eau peut se faire: *i*) par diffusion moléculaire lorsque des gradients appropriés de concentrations de Cd existent à l'interface; *ii*) par bioirrigation lorsque des organismes benthiques irriguent leurs tubes avec l'eau surnageante oxygénée; *iii*) par bioturbation (biodiffusion) lorsque des organismes mélangent les sédiments et l'eau interstitielle qu'ils contiennent.

Les profils de [Cd] dans l'eau interstitielle que nous avons obtenus à six reprises au site profond du bassin ouest du lac Tantaré (voir la figure 7 du chapitre 3) montrent des gradients de Cd à l'interface sédiment-eau qui indiquent une diffusion de Cd de l'eau surnageante vers le sédiment. Dans certains cas, ils montrent aussi une concentration de Cd dans l'eau interstitielle dont l'importance semble dépendre de la période de l'année. Nous interprétons la concentration de Cd dans l'eau interstitielle comme étant due à la

bioirrigation par *S. coracina* qui serait plus rapide que la vitesse de fixation du Cd et les variations de concentration comme étant dues à des variations dans l'activité d'irrigation de cet organisme; les organismes seraient inactifs de novembre à mai et actifs pendant le reste de l'année. Il est bien connu que ces organismes ont des périodes de diapause (Tokeshi, 1995). L'augmentation de [Cd] qu'on observe dans l'eau interstitielle pourrait être due à la diffusion de Cd à travers les tubes des animaux, mais aussi à la diffusion d'oxygène à travers les mêmes tubes qui pourrait libérer une partie du Cd qui aurait été associé à du matériel présent dans les sédiments sous forme réduite.

Nous avons estimé les flux de diffusion (J_D^{Cd}), de biodiffusion (J_B^{Cd}) et d'irrigation (J_I^{Cd}) de Cd en utilisant le programme PROFILE (Berg et al., 1998) qui résout numériquement l'équation de conservation de masse, à une dimension, suivante (Boudreau, 1997):

$$\frac{d}{dx} \left(\phi(D_s + D_B) \frac{d[Cd]}{dx} \right) + \phi\alpha([Cd]_{tube} - [Cd]) + R = 0 \quad (15)$$

où $[Cd]_{tube}$ et $[Cd]$ sont les concentrations de Cd dissous respectivement dans le tube (considérée comme étant identique à celles dans l'eau surnageante) et dans l'eau interstitielle; α est le coefficient de bioirrigation (s^{-1}); D_s est le coefficient de diffusion effectif de Cd (i.e., $D_s = \phi^2 D$ où D est le coefficient de diffusion moléculaire corrigé par la température et ϕ est la porosité); D_B est le coefficient de biodiffusion et R représente la vitesse de réaction de Cd ($mole\ cm^{-2}\ s^{-1}$). Les valeurs de D_s , D_B et α utilisés dans le programme PROFILE et leur origine sont discutées en détail dans la section 5.2.2 du chapitre 3. En pondérant les flux obtenus selon les différentes dates d'échantillonnage et les périodes présumées d'activité de bioirrigation, nous avons estimé les flux actuels à:

$$J_D^{Cd} = 1.8 \times 10^{-11}\ mole\ cm^{-2}\ s^{-1}$$

$$J_I^{Cd} = 0.3 \times 10^{-11}\ mole\ cm^{-2}\ s^{-1}$$

$$J_B^{Cd} = 1.0 \times 10^{-14}\ mole\ cm^{-2}\ s^{-1}$$

5.4.3 Taux d'accumulation de Cd

Le taux d'accumulation de Cd dans les sédiments, J_{acc}^{Cd} , peut être considéré comme:

$$J_{acc}^{Cd} = J_S^{Cd} + J_D^{Cd} + J_B^{Cd} + J_I^{Cd} \quad (16)$$

D'après nos calculs précédents, J_{acc}^{Cd} actuel, serait de 5.2×10^{-11} moles $cm^{-2} an^{-1}$. Les différentes contributions actuelles au flux total seraient d'environ 60% pour J_S^{Cd} , 35% pour J_D^{Cd} , 6% pour J_I^{Cd} et 0.02% pour J_B^{Cd} . La contribution importante de J_D au flux total semble être commune pour différents métaux dans les lacs acides. Des contributions importantes du flux diffusif ont été rapportées pour d'autres métaux dans des lacs acides (Carignan et Nriagu, 1985; Carignan et Tessier, 1985).

Étant donné que la diffusion à travers l'interface sédiment-eau et la bioirrigation contribuent de façon non négligeable à l'accumulation de Cd dans les sédiments, on ne peut considérer que l'accumulation de Cd est complète tant que les couches de sédiments ne sont pas enfouies à une profondeur suffisante pour être hors d'atteinte de ces processus. Les profils de Cd dissous (figure 7 du chapitre 3) nous suggèrent que la diffusion à travers l'interface sédiment-eau influence les premiers 1.5 cm de la colonne sédimentaire et la bioirrigation les premiers 8 cm. Nous avons vérifié comment les deux processus post-déposition pourraient influencer le profil de J_{app}^{Cd} actuel une fois que la couche supérieure des sédiments actuels aura été enfouie à 8 cm, ce qui devrait prendre environ 80 ans si le taux de sédimentation actuel se maintient. On a montré (voir la section 5.2.2 du chapitre 3) que seules les tranches supérieures du sédiment actuel (environ 1.0-1.5 cm supérieur) seront affectées de façon significative une fois que les sédiments actuels auront été enfouis sous la zone d'influence des deux processus post-deposition.

Nous avons aussi considéré la possibilité que l'acidification ait pu affecter le processus de focussing des sédiments (p.e., suite à une augmentation de la densité des plantes aquatiques ou de l'aire qu'elles occupent; Bindler et al., 2001), et donc la déposition des sédiments et du Cd. Cependant, un tel changement n'est pas détectable à partir du profil de ^{210}Pb .

5.4.4 Interprétation des changements des flux totaux de Cd

La figure 8 du chapitre 3 montre le profil des flux de Cd en fonction de la profondeur et des dates du calendrier. Étant donné les discussions précédentes, il semble bien que la forme de ce profil résulte surtout des variations du taux de déposition atmosphérique de Cd dans le lac Tantaré et non de réactions de diagénèse ou d'autres processus qui pourraient en avoir altéré la forme. Le profil montre une augmentation progressive des flux qui a commencé aux environs de 1890, qui s'est accélérée entre 1930 et 1962 et qui a diminué de façon abrupte jusqu'à 1995. Nous interprétons l'augmentation des flux aux rejets atmosphériques dus à l'activité industrielle et la diminution abrupte à l'efficacité des mesures prises récemment par le Canada et les États-Unis pour réduire les émissions atmosphériques de métaux. Une comparaison avec la chronologie des flux de Cd enregistrée dans les glaces du Groenland (Boutron, 1995) montre des analogies.

6. Conclusions

Pour appuyer certaines de nos conclusions et les rendre plus claires, nous avons préparé la figure 3 qui montre les inventaires de Cd dans l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion ainsi que les flux journaliers d'entrée et de sortie de Cd les plus importants dans chacune de ces zones. Les inventaires sont les produits des concentrations moyennes de Cd dans chaque zone (voir la section 5.2.1) et du volume de ces zones (voir la section 5.1.1). Le flux à l'exutoire est le produit du débit d'eau à l'exutoire et de la concentration moyenne de Cd dans l'épilimnion. Le flux J_s est le produit de la valeur moyenne du flux journalier de Cd par unité de surface obtenu avec les trappes à sédiments (voir le tableau 1 de l'annexe D) et de la surface à la base de l'épilimnion ($0.85 \times 10^5 \text{ m}^2$). Les flux de diffusion (J_D) et de bioirrigation (J_I) sont les produits des flux journaliers de Cd par unité de surface reliés à ces processus (voir la section 5.4.2) et de la surface de sédiments dans l'hypolimnion.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées concernant le cadmium dans la colonne d'eau :

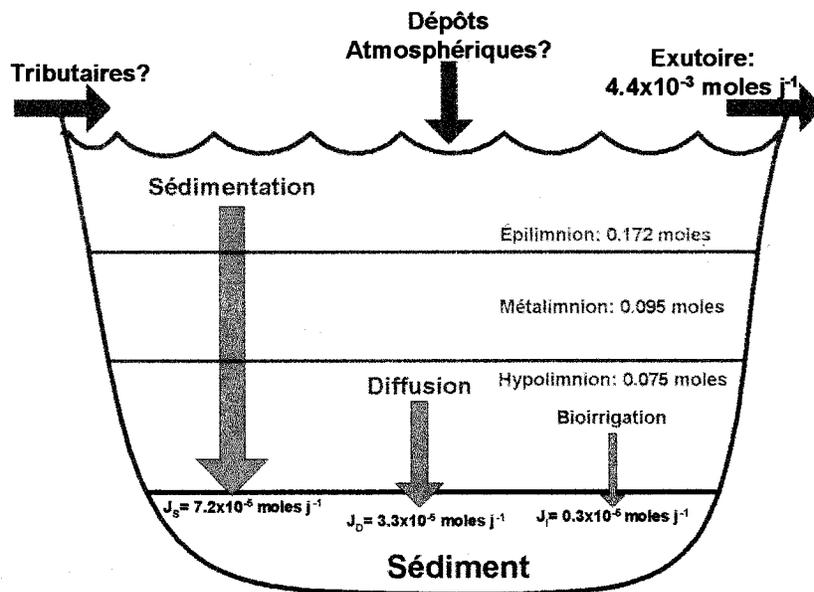


Figure 3. Représentation schématique des inventaires de cadmium dans l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion du bassin ouest du lac Tantaré et des différents flux journaliers importants de ce métal.

- i) La concentration de Cd dissous dans l'épilimnion est contrôlée essentiellement par les entrées de Cd par les tributaires et les dépôts atmosphériques et par les pertes de Cd par l'exutoire. La sédimentation de Cd avec les particules (J_s) soutire une partie de Cd de l'épilimnion. Cependant, ce flux est trop faible pour influencer de façon significative la concentration de Cd dans l'épilimnion.
- ii) La diffusion et la bioirrigation soutirent une partie du Cd dissous de l'hypolimnion pour le transférer au sédiment. Cependant, cette perte (environ 5×10^{-3} moles) est relativement faible durant la période de stratification (environ 150 jours) comparée à l'inventaire de Cd dans l'hypolimnion. Pour cette raison, on n'observe que peu de changements de concentrations de Cd dissous dans l'hypolimnion pendant la période de l'étude.
- iii) Les faibles variations des concentrations de Cd dissous observées (particulièrement dans le métalimnion et l'hypolimnion) durant la période d'étude ne sont pas expliquées par les profils de concentration de COD et SH qui varient peu en fonction de la profondeur ou en fonction du temps. Elles sont vraisemblablement dues à des

changements de pH reliés à la minéralisation de la matière organique. Ces variations de Cd sont cependant faibles.

- iv) La spéciation de Cd dans la colonne d'eau est contrôlée en bonne partie par sa complexation avec les substances humiques; ces substances peuvent jouer un certain rôle pour contrôler la portion de Cd prise en charge par les organismes biologiques ou adsorbée sur les particules.
- v) La technique DGT, dans sa formulation actuelle, ne permet pas d'obtenir des informations valables pour des lacs de faibles concentrations de cations comme le lac Tantaré. Les problèmes sont associés à la co-diffusion des ions dans le gel diffusif des échantillonneurs DGT qui produit des contributions électriques aux coefficients de diffusion qui sont importantes et difficiles à prédire.
- vi) En raison du pH acide de l'eau du lac, les concentrations de Cd dissous sont plus grandes que celles observées dans des lacs plus productifs et de pH élevé.
- vii) Les profils de concentration de Cd ne montrent pas la forme "nutrient like" observée en milieu marin pour ce métal. Il est normal qu'il en soit ainsi étant donné que le contrôle sur les concentrations de Cd dissous est surtout hydrodynamique (voir les conclusions i) et ii) ci-dessus).

Les conclusions suivantes peuvent être tirées concernant le transport du cadmium vers les sédiments:

- viii) Le transport de Cd de la colonne d'eau vers les sédiments se fait par sédimentation des particules (60 %), par diffusion à travers l'interface sédiment-eau (35 %) et par bioirrigation (6 %). Le transport par bioturbation est négligeable (0.02 %).
- ix) La composition des particules dans la colonne d'eau est dominée par le C organique qui est majoritairement d'origine allochtone. Les oxyhydroxydes de Fe constituent aussi une phase importante de ces particules. Le cadmium est probablement fixé par la matière organique et les oxyhydroxydes de Fe dans ces particules. Cette conclusion est

basée sur des corrélations positives statistiquement significatives de Cd avec C organique et Fe dans les particules récoltées dans la colonne d'eau de ce lac. Cependant, ces observations sont basées sur de faibles variations de concentrations de Cd et des phases, et les phases Fe et C organique sont autocorrélées. De plus, des expériences d'adsorption en laboratoire ne nous ont pas permis de distinguer l'importance relative de ces phases solides pour fixer Cd.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées concernant le cadmium dans les sédiments:

- x) La bioturbation des sédiments est négligeable. Cette conclusion contredit la présence d'une zone de bioturbation précédemment rapportée à ce site.
- xi) L'accumulation de Cd dans les sédiments se fait essentiellement par déposition avec les particules, diffusion moléculaire et bioirrigation. L'importance de la bioirrigation est probablement variable dans le temps puisqu'elle dépend de l'activité des organismes benthiques qui sont présumément soumis à des périodes de diapause.
- xii) La diffusion moléculaire constitue environ 35 % du flux total actuel d'accumulation de Cd dans les sédiments. Cette contribution importante est en accord avec celle rapportée pour d'autres métaux dans les lacs acides.
- xiii) Seules les concentrations de Cd dans les couches supérieures (1-1.5 cm) du sédiment actuel auront été affectées de façon significative par la diffusion et la bioirrigation après enfouissement des sédiments hors de portée de ces processus.
- xiv) La forme du profil de Cd dans les sédiments est surtout expliquée par les variations du taux de déposition atmosphérique de Cd. Cette conclusion découle des conclusions x) et xiii) ci-dessus et signifie que les actions prises récemment pour forcer la réduction des émissions des métaux ont été efficaces. On notera cependant que, étant donné qu'une grande partie du Cd est évacué par l'exutoire, les flux de Cd anthropique mesurés dans les sédiments du lac Tantaré sont probablement plus faibles que les taux de déposition atmosphérique de Cd.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées concernant d'autres aspects du travail:

- xv) Le fer est soumis à des réactions rédox dans les sédiments qui font que sa concentration est beaucoup plus élevée près de la surface des sédiments qu'en profondeur. Cet excès de Fe dilue temporairement les éléments dans les couches supérieures des sédiments et doit être pris en compte dans l'interprétation des profils des éléments.
- xvi) L'acidification des eaux du lac a probablement commencé vers 1950; les déficits de Ca et Mg observés dans les profils de concentration et de flux de ces éléments près de l'interface sédiment-eau témoignent de ce processus.

7. Suggestions de recherche

Suite à nos travaux, on pourrait proposer les études suivantes:

- i) Le bassin ouest du lac Tantaré semble un site intéressant à cause de sa simplicité (pas de bioturbation; peu de bioirrigation) pour étudier les variations dans les émissions de métaux. On suggère d'y étudier la géochimie d'autres métaux (p. ex. Cu, As, Pb, V) sujets à des émissions atmosphériques.
- ii) La géochimie des métaux traces devrait aussi être étudiée dans d'autres lacs présentant des propriétés différentes de celles du lac Tantaré. Des caractéristiques intéressantes à rechercher pour ces lacs seraient des productivité, pH et temps de séjour de l'eau variables. Ceci permettrait de mettre en évidence les conditions sous lesquelles les différents processus internes au lac (fixation par les particules; transport par les particules, par diffusion, par bioirrigation; minéralisation de la matière organique, etc) deviennent importants.
- iii) Le transport par bioirrigation est encore mal compris. On propose d'étudier son importance *in situ*, par exemple en utilisant des chambres benthiques. On pourrait injecter de l'eau tritiée dans ces chambres benthiques et vérifier sa pénétration dans les sédiments. Ces mesures pourraient être répétées à plusieurs périodes de l'année pour

vérifier si l'activité des animaux benthiques varie dans le temps comme on l'a supposé. Les modèles de diagénèse qui prennent en compte ce processus mériteraient aussi des développements.

- iv) Dans le calcul de l'accumulation de Cd dans les sédiments, on suppose que la diffusion de Cd à l'interface sédiment – eau durant l'hiver est semblable à celle qu'on observe le mois de novembre. Ce point mérite d'être vérifié.
- v) L'acidification de l'eau du lac Tantaré pourrait être corroborée par d'autres approches, par exemple, celles faisant intervenir les variations de diatomées ou d'autres organismes dans la colonne sédimentaire.
- vi) La datation des sédiments devrait être corroborée par d'autres techniques stratigraphiques.

Références

- ALFARO-DE LA TORRE, M.C., P.Y. Beaulieu et A. Tessier. 2000. «*In situ* measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques». Anal. Chim. Acta, vol. 418, p. 53-68.
- ANDERSON, R.F., S. L. Schiff, et R. H. Hesslein. 1987. «Determining sediment accumulation and mixing rates using ^{210}Pb , ^{137}Cs , and other tracers: problems due to postdepositional mobility or coring artifacts». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 44(Suppl. 1), p. 231-250.
- BACCINI, P. et T. Joller. 1981. «Transport processes of copper and zinc in a highly eutrophic and meromictic lake». Schweiz. Z. Hydrol., vol. 43, p. 176-199.
- BACCINI, P., J. Ruchti, O. Wanner et E. Grieder. 1979. «MELIMEX, an experimental heavy metal pollution study: Regulation of trace metal concentrations in limno-corrals». Schweiz. Z. Hydrol., vol. 41, p. 202-227.
- BALISTRIERI, L.S., J.W. Murray et B. Paul. 1992. «The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington: Response to seasonally anoxic conditions». Limnol. Oceanogr., vol. 37, p. 529-548.
- BERG, P., N. Risgaard-Petersen et S. Rysgaard. 1998. «Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water». Limnol. Oceanogr., vol. 43, p. 1500-1510.
- BERNER, R. A. 1980. Early Diagenesis. Princeton University Press.
- BINDLER, R., I. Renberg et M-L. Brännvall. 2001. «A whole-basin study of sediment accumulation using stable lead isotopes and flyash particles in an acidified lake, Sweden». Limnol. Oceanogr., vol. 46, p. 178-188.
- BLAIS, J. M., R. L. France, L. E. Kimpe et R. J. Cornett. 1998. «Climatic changes in northwestern Ontario have had a greater effect on erosion and sediment accumulation than logging and fire: Evidence from ^{210}Pb chronology in lake sediments». Biogeochem., vol. 43, p. 235-252.
- BOUDREAU, B. P. 1997. Diagenetic Models and their Implementation. Springer-Verlag.
- BOUTRON, C. F. 1995. «Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores». Environ. Rev., vol. 3, p. 1-28.
- BREZONIK, P.L., L.A. Baker et T.E. Perry. 1987. «Mechanisms of alkalinity generation in acid-sensitive soft water lakes». Dans: Sources and Fates of Aquatic Pollutants, R.A. Hites et S.J. Eisenreich [Eds.], Adv. Chem. Ser., vol., 216, pp. 229-260.

- BRULAND, K.W. 1980. «Oceanographic distribution of cadmium, zinc, nickel and copper in the North Pacific». Earth Planet. Sci. Lett., vol. 47, p. 176- 198.
- CARIGNAN, R. 1985. Géochimie et Géochronologie Sédimentaire Récente de Quatre Lacs des Laurentides. INRS-Eau pour le ministère de l'Environnement du Québec, rapport interne No PA-85-01, Envirodoq 850289, 60 p.
- CARIGNAN, R. et J.O. Nriagu. 1985. «Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 49, p. 1753-1764.
- CARIGNAN, R. et A. Tessier. 1985. «Zinc deposition in acid lakes: The role of diffusion». Science, vol. 228, p. 1524-1526.
- CARIGNAN, R., S. St. Pierre et R. Gächter. 1994. «Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material». Limnol. Oceanogr., vol. 39, p. 468-474.
- COLLIER, R.W. et J.M. Edmond. 1984. «The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter». Prog. Oceanogr., vol. 13, p. 113-199.
- D'ARCY, P. 1993. Relations entre les propriétés du bassin versant, la morphométrie du lac et la qualité des eaux. Thèse de maîtrise, INRS-Eau. MD-340, 73p.
- DAVIS, R. B., C. T. Hess, S. A. Norton, D.W. Hanson, K.D. Hoahland et D. S. Anderson. 1984. «¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb dating of sediments from soft-water lakes in New England (U.S.A.) and Scandinavia, a failure of ¹³⁷Cs dating». Chem. Geol., vol. 44, p. 151-185.
- DAVISON, W. et H. Zhang. 1994. «*In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-films». Nature, vol. 367(6463), p. 546-548.
- DILLON, P.J., N.D. Yan, W.A. Scheider et N. Conroy. 1979. «Acidic lakes in Ontario, Canada: Characterization, extent and responses to base and nutrient additions». Arch. Hydrobiol. Bih., vol. 13, p. 317-336.
- DUPONT, J. 1991. «Extent of acidification in southwestern Quebec lakes». Environ. Monitor. Assess., vol. 17, p. 181-199.
- DUPONT, J. 1992a. «Quebec lakes survey: I. Statistical assessment of surface water quality». Water Air Soil Pollut., vol. 61, p. 107-124.
- DUPONT, J. 1992b. «Quebec lakes survey: II. Origin and extent of acidification». Water Air Soil Pollut., vol. 61, p. 125-137.
- EDGINGTON, D. N. et J. A. Robbins. 1976. «Records of lead deposition in lake Michigan sediments since 1800». Environ. Sci. Technol., vol. 10, p. 266-274.

- EISENREICH, S. J., N. A. Metzger et N. R. Urban. 1986. «Response of atmospheric lead to decreased use of lead in gasoline». Environ. Sci. Technol., vol. 20, p. 171-174.
- EMERSON, S., R. Jahnke et D. Heggie. 1984. «Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments». J. Mar. Res., vol. 42, p. 709-730.
- EVANS, R. D. et F. H. Rigler. 1985. «Long distance transport of anthropogenic lead as measured by lake sediments». Water Air Soil Pollut., vol. 24, p. 141-151.
- EVANS, H.E., P.J. Smith et P.J. Dillon. 1983. «Anthropogenic zinc and cadmium burdens in sediments of selected southern Ontario lakes». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 40, p. 570-579.
- GAILLARD, J.-F., C. Jeandel, G. Michard, E. Nicolas et D. Renard. 1986. «Interstitial water chemistry of Villefranche bay sediments: Trace metal diagenesis». Mar. Chem., vol. 18, p. 233-247.
- GALLOWAY, J.N. et G.E. Likens. 1979. «Atmospheric enhancement of metal deposition in Adirondack lake sediments». Limnol. Oceanogr., vol. 24, p. 427-433.
- GALLOWAY, J.N., J.D. Thornton, S.A. Norton, H.L. Volchok et R.A.N. McLean. 1982. «Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment». Atmosph. Environ., vol. 16, p. 1677-1700.
- GASSANA, N., G. Sarrazin et M. Evrard. 1994. «The distribution of Ni and Co in a eutrophic lake: An application of a square-wave voltammetry method». Chem. Geol., vol. 118, p. 221-233.
- GOBEIL, C., R.W. MacDonald et B. Sundby. 1997. «Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 61, p. 4647-4654.
- GOBEIL, C., N. Silverberg, B. Sundby et D. Cossa. 1987. «Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 51, p. 589-596.
- GOLDBERG, E. D., V. F. Hodge, J. J. Griffin, M. Koide et D. N. Edgington. 1981. «Impact of fossil fuel combustion on the sediments of Lake Michigan». Environ. Sci. Technol., vol. 15, p. 466-471.
- GUINASSO, N. L. et D. R. Schink. 1975. «Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments». J. Geophys. Res., vol. 80, p. 3032-3043.
- HAMILTON-TAYLOR, J., M. Willis et C. S. Reynold. 1984. «Depositional fluxes of metals and phytoplankton in Windermere as measured by sediment traps». Limnol. Oceanogr., vol 29, p. 695-710.

- HAMILTON-TAYLOR, J. et W. Davison. 1995. «Redox-driven cycling of trace elements in lakes». Dans: Physics and Chemistry of Lakes, A. Lerman, J.R. Gat et D. Imboden [Eds.], Springer-Verlag, pp. 217-263.
- HAMILTON-TAYLOR, J., W. Davison et K. Morfett. 1996. «The biogeochemical cycling of Zn, Cu, Fe, Mn, and dissolved organic C in a seasonally anoxic lake». Limnol. Oceanogr., vol. 41, p. 408-418.
- HARE, L. 1992. «Aquatic insects and trace metals : bioavailability, bioaccumulation, and toxicity». Crit. Rev. Toxicol., Vol. 22, p. 327-369.
- HARE, L. et A. Tessier. 1996. «Predicting animal cadmium concentrations in lakes». Nature, vol. 380, p. 430-432.
- HARE, L., R. Carignan et M. A. Huerta-Diaz. 1994. «A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model». Limnol. Oceanogr., vol. 39, p. 1653-1668.
- HECKY, R.E. et P. Kilham. 1988. «Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: a review of recent evidence on the effects of enrichment». Limnol. Oceanogr., vol. 33, p. 796-822.
- HEGGIE, D., D. Kahn et K. Fischer. 1986. «Trace metals in metalliferous sediments, MANOP site M: Interfacial pore water profiles». Earth Planet. Sci. Lett., vol. 80, p. 106-116.
- HENRICKSEN, A. 1979. «A simple approach for identifying and measuring acidification of freshwater». Nature, vol. 278, p. 542-545.
- HENRICKSEN, A. 1980. «Acidification of freshwaters – A large scale titration». Dans: Proc. Intern. Conf. Ecol. Impact Acid Precip., D. Drablos et A. Tollan [Eds.], pp. 68-74.
- HESSLEIN, R.H. 1980. «Whole-lake model for the distribution of sediment-derived chemical species». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 37, p. 552-558.
- HEYVAERT, A. C., J. E. Reuter, D. G. Slotton et C. R. Goldman. 2000. «Paleolimnological reconstruction of historical atmospheric lead and mercury deposition at Lake Tahoe, California – Nevada». Environ. Sci. Technol., vol. 34, p. 3588-3597.
- HUERTA-DIAZ, M.A., A. Tessier et R. Carignan. 1998. «Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments». Appl. Geochem., vol. 13, p. 213-233.
- HUTCHINSON, G.E. 1957. A Treatise on Limnology: Vol. 1. Geography, Physics, and Chemistry. Wiley.

HUYNH-NGOC, L., N.E. Whitehead et B. Oregioni. 1988. «Cadmium in the Rhône river». Water Res., vol. 22, p. 571-576.

JEFFRIES, D.S. et W.R. Snyder. 1981. «Atmospheric deposition of heavy metals in Central Ontario». Water Air Soil Pollut., vol. 15, p. 127-152.

KLINKHAMMER, G., D.T. Heggie et D.W. Graham. 1982. «Metal diagenesis in oxic marine sediments». Earth Planet. Sci., vol. 61, p. 211-219.

LAEGREID, M., J. Aistad, D. Klaveness et H.M. Seip. 1983. «Seasonal variation of cadmium toxicity toward the alga *Selenastrum capricornutum* Printz in two lakes with different humus content». Environ. Sci. Technol., vol. 17, p. 357-361.

LAWRENCE, S.G., M.H. Holoka, R.V. Hunt et R.H. Hesslein. 1996. «Multi-year experimental additions of cadmium to a lake epilimnion and resulting water column cadmium concentrations». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 53, p. 1876-1887.

LI, Y.-H. et S. Gregory. 1974. «Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 38, p. 703-714.

LYONS, W.M.B. et W.F. Fitzgerald. 1983. «Trace metals speciation in nearshore anoxic and suboxic waters». Dans: Trace Metals in Sea Water, C.S. Wong [Ed.], Proc. NATO IV: 9, pp. 621-641.

MALCOLM, R.L. 1991. «Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances». Dans: Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment, B. Allard, H. Boren, et A. Grimvall [Eds.], Springer-Verlag, New York, pp. 9-46.

MASON, R. P., J. M. Laporte et S. Andres. 2000. «Factors controlling the bioaccumulation of mercury, methylmercury, arsenic, selenium, and cadmium by freshwater invertebrates and fish». Arch. Environ. Toxicol., vol. 38, p. 283-297.

MATISOFF, G. et X. Wang. 2000. «Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (Chironomidae: Diptera) and mayflies (Ephemeroidea: Ephemeroptera)». J. Great Lakes Res., vol. 26, p. 174-182.

MCCORKLE, D.C. et G.P. Klinkhammer. 1991. «Porewater cadmium geochemistry and the porewater cadmium: $\delta^{13}\text{C}$ relationship». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 55, p. 161-168.

MCKEE, J.D., T.P. Wilson, D.T. Long et R.M. Owen. 1989. «Pore water profiles and early diagenesis of Mn, Cu, and Pb in sediments from large lakes». J. Great Lakes Res., vol. 15, p. 68-83.

MOREL, F.M.M. et J.G. Hering. 1993. Principles and Application of Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, 1993.

- MOREL, F.M.M. et R.J.M. Hudson. 1985. «The geobiological cycle of trace elements in aquatic systems: Redfield revisited». Dans: Chemical Processes in Lakes, W. Stumm [Ed.], Wiley, pp. 251-281.
- MORFETT, K., W. Davison et J. Hamilton-Taylor. 1988. «Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake». Environ. Geol. Water Sci., vol. 11, p. 107-114.
- MURRAY, J.W. 1987. «Mechanisms controlling the distribution of trace elements in oceans and lakes». Dans: Sources and Fates of Aquatic Pollutants, R.A. Hites et S.J. Eisenreich [Eds.], Adv. Chem. Ser., vol., 216, pp. 153-184.
- NORTON, S. A. 1985. «The sedimentary record of atmospheric pollution in Jerseyfield, Adirondack mountains, New York». Dans: Acid Deposition – Environmental Economic, and Policy Issues, D. D. Adams, W. Page [Eds.], Plenum Press, pp. 95-107.
- NORTON, S. A., P. J. Dillon, R. D. Evans, G. Mierle et J. S. Kahl. 1990. «The history of atmospheric deposition of Cd, Hg, and Pb in North America: Evidence from lake and peat bog sediments». Dans: Sources, Deposition, and Canopy Interactions, S.E. Lindberg, A. L. Page, S. A. Norton [Eds.], Springer-Verlag, Vol. 3, Acidic precipitations, pp. 73-102.
- NORTON, S.A., M. Verta et J. S. Kahl. 1991. «Relative contributions to lake sediment chemistry by atmospheric deposition». Verh. Internat. Verein. Limnol., vol. 24, p. 2989-2993.
- NORTON, S. A. et J. S. Kahl. 1987. «A comparison of lake sediments and ombrotrophic peat deposits as long-term monitors of atmospheric pollution». Dans: New Approaches to Monitoring Aquatic Ecosystems, T. P. Boyle [Ed.], ASTM STP 940, pp. 40-57.
- NRCC. 1979. Les effets du cadmium dans l'environnement canadien. Rapport No 16744 du Conseil National de Recherche du Canada, 150 p.
- NRIAGU, J. O. 1990. «The rise and fall of leaded gasoline». Sci. Total Environ., vol. 92, p. 13-28.
- NRIAGU, J.O. et J.M. Pacyna. 1988. «Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals». Nature, vol. 333, p. 134-139.
- NRIAGU, J.O. et S.S. Rao. 1987. «Response of lake sediments to changes in trace metal emission from the smelters at Sudbury, Ontario». Environ. Pollut., vol. 44, p. 211-218.
- NRIAGU, J.O. et H.K.T. Wong. 1986. «What fraction of the total metal flux into lakes is retained in the sediments?» Water Air Soil Pollut., vol. 31, p. 999-1006.
- NRIAGU, J.O., H.K.T. Wong et R.D. Coker. 1982. «Deposition and chemistry of pollutant metals in lakes around the smelters at Sudbury, Ontario». Environ. Sci. Technol., vol. 16, p. 551-560.

OLDFIELD, F. et P.G. Appleby. 1984. «Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments». Dans: Lake sediments and environmental history, E.Y. Haworth et J.W.G. Lund [Eds.], University of Minnesota Press, Minneapolis, Minn., pp. 93-124.

OUELLET, M. et H.G. Jones. 1983a. «Historical changes in acid precipitation and heavy metals deposition originating from fossil fuel combustion in eastern north America as revealed by lake sediment geochemistry». Water Sci. Technol., vol. 15, p. 115-130.

OUELLET, M. et H.G. Jones. 1983b. «Paleolimnological evidence for the long-range atmospheric transport of acidic pollutants and heavy metals into the Province of Quebec, eastern Canada». Can. J. Earth Sci., vol. 20, p. 23-36.

PACYNA, J.M., M.T. Scholtz et Y.F. Li. 1995. «Global budget of trace metal sources». Environ. Rev., vol. 3, p. 145-159.

PEDERSEN, T. F., R. D. Waters et R. W. Macdonald. 1989. «On the natural enrichment of Cd and molybdenum in the sediments of Ucluelet Inlet, British Columbia». Sci. Total Environ., vol 79, p. 125-139.

QUAY, P.D., W.S. Broecker, R.H. Hesslein et D.W. Schindler. 1980. «Vertical diffusion rates determined by tritium tracer experiments in the thermocline and hypolimnion of two lakes». Limnol. Oceanogr., vol. 25, p. 201-218.

RASMUSSEN, P.E. 1994. «Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas». Environ. Sci. Technol., vol. 28, p. 2233-2241.

RICHARDSON, G. M. 2000. «Critical review on natural global/regional emissions of metals to the atmosphere». O'Connor Associates Environmental Inc., First Draft, September 2000.

ROBBINS, J.A. et L. R. Herche. 1993. «Models and uncertainty in ^{210}Pb dating of sediments». Verh. Internat. Verein. Limnol., vol. 25, p. 217-222.

ROGNERUD, S. et E. Fjeld. 2001. «Trace element contamination of Norwegian lake sediments». Ambio, vol. 30, p. 11-15.

ROSENTHAL, Y., P. Lam, E.A. Boyle et J. Thompson. 1995. «Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and postdepositional mobility». Earth Planet. Sci. Lett., vol. 132, p. 99-111.

SANSTCHI, P.H. 1984. «Particle flux and trace metal residence time in natural waters». Limnol. and Oceanogr., vol. 29, p. 1100-1108.

SEDLACEK, J., T. Källqvist et E. Gjessing. 1983. «Effect of aquatic humus on uptake and toxicity of cadmium to *Selenastrum capricornutum* Printz». Dans: Aquatic and Terrestrial Humic Materials, R.F. Christman, et E.T. Gjessing [Eds.], Ann Arbor Sci. Publishers, Woburn, Mass. pp. 495-516.

SHAFER, M. M., D. E. Armstrong. 1990. «Trace element cycling in southern Lake Michigan: Role of water column particle components». Abstract ACS meeting, pp. 273-277.

SIGG, L. 1985. «Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles». Dans: Chemical Processes in Lakes, W. Stumm [Ed.], Wiley, pp. 283-310.

SIGG, L. 1987. «Surface chemical aspects of the distribution and fate of metal ions in lakes». Dans: Aquatic Surface Chemistry, W. Stumm [Ed.], Wiley Interscience, pp. 319-349.

SIGG, L., M. Sturm et D. Kistler. 1987. «Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich». Limnol. Oceanogr., vol. 32, p. 112-130.

SIGG, L., M. Sturm, J. Davis et W. Stumm. 1982. «Metal transfer mechanisms in lakes». Thalassia Jugoslavica, vol. 18, p. 293-311.

SKJELKVÅLE, B. L., T. Andersen, E. Fjeld, J. Mannio, A. Wilander, K. Johansson, J. P. Jensen et T. Moiseenko. 2001. «Heavy metal surveys in Nordic lakes ; concentrations, geographic patterns and relation to critical limits. Ambio, vol. 30, p. 2-10.

SRC. 1985. Du plomb dans l'essence: Étude pour une politique au Canada: Rapport provisoire. Rapport de la Société Royale du Canada.

STEPHENSON, M., L. Bendell-Young, G.A. Bird, G.J. Brunskill, P.J. Curtis, W.L. Fairchild, M.H. Holoka, R.V. Hunt, S.G. Lawrence, M.F. Motycka, W.J. Schwartz, M.A. Turner et P. Wilkinson. 1996. «Sedimentation of experimentally added cadmium and ¹⁰⁹Cd in lake 382, Experimental lakes area, Canada». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 53, p. 1888-1902.

STUMM, W. et J.J. Morgan. 1996. Aquatic Chemistry. 3^{ième} édition, Wiley, 1022 p.

SUNDA, W. et S. A. Huntsman. 1998. «Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems». Sci. Total Environ., vol. 219, p. 165-181.

TESSIER, A., Y. Couillard, P.G.C. Campbell et J.C. Auclair. 1993. «Modeling Cd partitioning in oxic lake sediments and Cd concentrations in the freshwater bivalve *Anodonta grandis*», Limnol. Oceanogr., vol. 38, p. 1-17.

TESSIER, A., R. Carignan et N. Belzile. 1994. «Processes occurring at the sediment-water interface: Emphasis on trace elements». Dans: Chemical and Biological Regulations of Aquatic Systems, J. Buffle et R. DeVitre [Eds.], Lewis Publishers, Chapter 4, pp. 137-173.

TIPPING, E. 1994. «WHAM - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances». Comp. Geosci., vol. 20, p. 973-1023.

TOKESHI, M. 1995. «Life cycles and population dynamics». Dans: The Chironomidae, P. Armitage, P. S. Cranston et L. C. V. Pinder [Eds.], Chapman and Hall, pp. 225-268.

TWISS, M., P. G. C. Campbell. 1998. «Scavenging of ^{137}Cs , ^{109}Cd , ^{65}Zn , and ^{153}Gd by plankton of the microbial food web in pelagic Lake Erie surface waters». J. Great Lakes Res., vol 24, p. 776-790.

USEPA. 1999. «1993 National Toxics Inventory Committee (NTI)» Version 9901. Emission Factor and Inventory Group, Office of Air Quality Planning and Standards, Novembre 15.

USEPA. 2000. «Deposition of Air Pollutants to the Great Waters», June 20, 2000. Third Report to Congress. Chapitre II, pp. II-1 – II-76, EPA-453/R-00-005.
<http://www.epa.gov/oar/oaqps/gr8water/3rd rpt>

USEPA – Environment Canada. 2000. «Atmospheric deposition of toxic substances to the Great Lakes: IADN Results to 1996». Environment Canada Report Number: EN56-156/2000E. <http://airquality.tor.ec.gc.ca/IADN>

VIOLLIER, E., P. Albéric, D. Jézéquel, G. Michard, M. Pépe et G. Sarazin. 1995. «Geochemical study of a crater lake (Pavin lake, France): Trace element behaviour in the monimolimnion». Chem. Geol., vol. 125, p. 61-72.

WILLIAMSON, M.A. et R.A. Parnell. 1994. «Partitioning of copper and zinc in the sediments and pore waters of a high-elevation alkaline lake, east-central Arizona, U.S.A.» Appl. Geochem., vol. 9, p. 597-608.

WONG, H.K.T., J.O. Nriagu et R.D. Coker. 1984. «Atmospheric input of heavy metals chronicled in lake sediments of the Algonquin Provincial Park, Ontario». Chem. Geol., vol. 44, p. 187-201.

WRIGHT, D.A. et P.M. Welbourn. 1994. «Cadmium in the aquatic environment: a review of ecological, physiological, and toxicological effects on biota». Environ. Rev., vol. 2, p. 187-214.

YEATS, P.A. et J.M. Bowers. 1981. «Evidence for anthropogenic modification of global transport of cadmium». Dans: Cadmium in the Environment, Part I, Ecological Cycling, J.O. Nriagu [Ed.], Wiley, pp. 19-33.

ZHANG, H. et W. Davison. 1995. «Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurements of trace metals in aqueous solution». Anal. Chem., vol. 67, p. 3391-3400.

ZHANG, H. et W. Davison. 2000. «Direct *in situ* measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films». Anal. Chem., vol. 72, p. 4447-4457.

ZHANG, H., W. Davison, S. Miller et W. Tych. 1995. «*In situ* high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 59, p. 4181-4192.



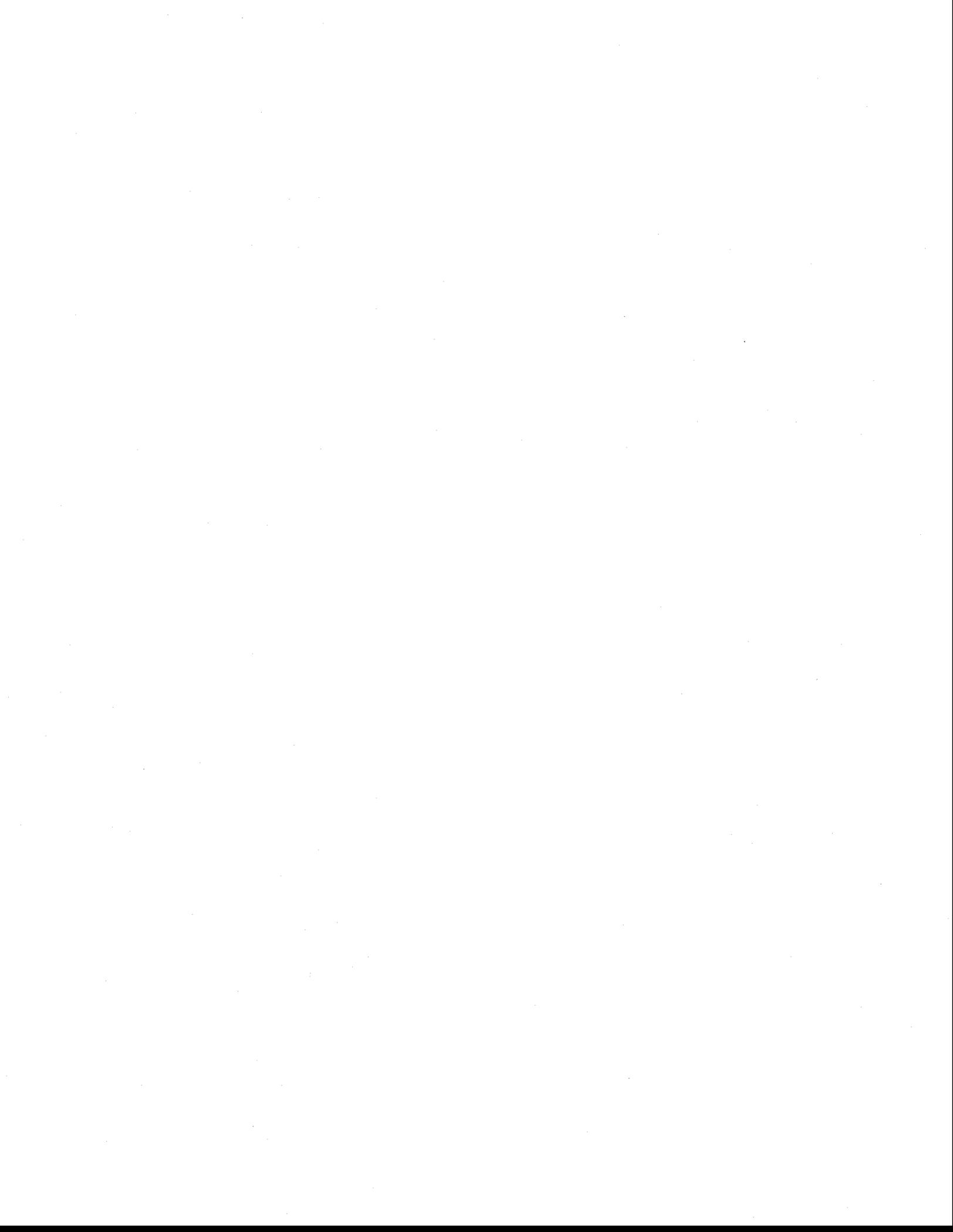
PARTIE II

PUBLICATIONS

**CHAPITRE I : *In situ* measurements of trace metals in
lakewater using the dialysis and DGT techniques**

Analytica Chimica Acta, 418(2000):53-68

Maria Catalina Alfaro-de la Torre, Pierre-Yves Beaulieu, André Tessier



Chapitre 2

In situ measurements of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques

Analytica Chimica Acta, 418 (2000) 53-68

Maria Catalina Alfaro-De la Torre, Pierre-Yves Beaulieu, André Tessier

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

Résumé du Chapitre 2

La technique DGT (Diffusion Gradient in Thin films) est conçue pour mesurer *in situ* les concentrations de métaux traces labiles; dans un échantillonneur DGT, les espèces métalliques sont accumulées dans un gel de résine contenant une résine Chelex sous sa forme Na après qu'ils aient diffusé à travers un hydrogel de polyacrylamide, le gel de diffusion. Nous avons déployé des échantillonneurs DGT et des dialyseurs dans la colonne d'eau du lac Tantaré (Québec, Canada), un lac oligotrophe et acide. Contrairement à ce qu'on s'attendait, les concentrations de Cd et de Ni mesurées par la technique DGT dans l'eau du lac ont été invariablement plus grandes que celle mesurées par dialyse *in situ*. On montre que la co-diffusion des autres ions à travers le gel de diffusion, n'ayant pas été considérée explicitement dans la théorie originale, explique nos résultats de terrain. Quand les échantillonneurs DGT sont déployés dans les eaux présentant de faibles concentrations de cations ($\Sigma[\text{cations}] < 2 \times 10^{-4} \text{ M}$), un fort gradient négatif de concentration de Na^+ et de faibles gradients positifs des autres ions se développent dans le gel de diffusion. Il en résulte une augmentation des coefficients de diffusion effectifs des cations qui pénètrent dans les unités DGT et une diminution du coefficient de diffusion de Na^+ qui sort du DGT afin de maintenir la condition d'électroneutralité. Le développement de conditions instables correspondant à un état non stationnaire durant le temps d'exposition des échantillonneurs empêche la prédiction de ces effets. On suggère que les échantillonneurs DGT, tel qu'ils sont utilisés présentement, ne sont pas utiles pour estimer la spéciation des métaux traces dans les lacs de faible concentration de cations. Les lacs de ce type sont abondants en Amérique du Nord et en Scandinavie. Les effets électrostatiques sur les coefficients de diffusion n'ont pas été observés dans d'autres études ayant utilisé des échantillonneurs DGT déployés dans des eaux de surface présentant des concentrations de cations plus grandes que $2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Mots clés : Hydrogel; DGT; Dialyseurs; résine Chelex-100; Métaux traces; Eaux lacustres

Abstract

The technique of Diffusion Gradients in Thin films (DGT) is designed to measure *in situ* labile trace metals; in a DGT device, the metal species are trapped in a resin gel comprising a Chelex resin in its Na-form after their diffusion across a diffusion layer comprising a polyacrylamide hydrogel. We deployed DGT and dialysis samplers (peepers) in the water column of the oligotrophic and acidic Lake Tantaré, Québec, Canada. Contrary to expectation, concentrations of Cd and Ni measured by DGT in lake water were consistently higher than those measured by *in situ* dialysis. We show that co-diffusion of other ions through the diffusion layer, not taken into account explicitly in the original DGT theory, explains our field observations. When the DGT devices are deployed in water of low major cation concentrations ($\Sigma[\text{cations}] \leq 2 \times 10^{-4} \text{ M}$), a steep negative concentration gradient of Na^+ develops across the diffusive layer as well as small positive concentration gradients of the other cations. The result is an increase in the effective diffusion coefficients of cations entering the DGT sampler and a decrease in the diffusion coefficient of Na^+ leaving the DGT device to fulfill electroneutrality. However, non steady-state conditions during the deployment time of the DGT devices make the prediction of these effects impracticable. We suggest that DGT devices, as presently designed are not useful for measuring trace metal species in lakes of low cation concentrations. Such lakes are numerous in northern North America and in Scandinavia. Electrical effects on the diffusion coefficients were not observed in other studies using DGT samplers deployed in surface waters with major cation concentrations higher than $2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Keywords: Hydrogel; DGT; Peepers; Chelex-100 resin; Trace metals; Lakewater

1. Introduction

'Dissolved' trace metals, as currently measured after filtration with 0.45 μm pore size membranes, comprise a variety of species including colloids as well as complexes with inorganic and natural and anthropogenic organic ligands. It is well recognized that metal speciation influences the partitioning of metals between the solution and the solid phases [1,2]. Numerous experiments have also shown that the biological effects of trace metals are usually not related to total dissolved metal concentrations; rather, it is the free-metal ion activity that plays a central role in bioaccumulation of metals by aquatic organisms and toxicity of metals towards these organisms [3,4]. Since various metal species show different reactivities and biological effects, accurate determination of the various forms (metal speciation) is important for understanding metal biogeochemistry in natural waters. This perception of the crucial role of metal forms in natural waters has given rise to the development of thermodynamic models [5] as well as analytical methods for speciation measurements [6-8].

Thermodynamic modelling, where the speciation of trace metals is calculated from measured total dissolved ligands and cation concentrations, is an indirect method to estimate speciation; its accuracy depends heavily on our ability to identify and quantify all ligands present in natural waters and on the quality of the thermodynamic database [5]. Unfortunately, our knowledge of the nature and the concentration of natural organic ligands and natural colloids and particles is very scant. In addition, equilibrium constants describing metal interactions with natural particles and with dissolved organic ligands such as humic substances or inorganic ligands such as sulfides and polysulfides are poorly known.

As an alternative to thermodynamic modelling, water samples can be brought to the laboratory where metal speciation can be studied using separation and analytical techniques. Fundamentally, two approaches have been taken to obtain information on metal ligand interactions [9,10]. The first approach involves either i) the direct measurement of the free-metal ion (potentiometry; [8]) or of labile electroactive metal

forms (e.g. anodic stripping voltammetry, ASV; [8]) or ii) the separation and measurement of organic forms of metals (e.g. chromatographic methods or extraction on C-18 cartridges; [7,11]) or of various size fractions (ultrafiltration or dialysis; [6]). These methods can deliver useful information on metal speciation, but comprise a number of limitations including the fact that they: i) often lack the required sensitivity (potentiometry), ii) are limited in the metals that can be analysed (ASV, potentiometry, chromatography), iii) disturb the sample by addition of reagents (ASV in freshwaters), iv) cannot be directly related to chemical reactivity or bioavailability (ASV), v) underestimate the metal concentrations (extraction on C-18 cartridges), or vi) are prone to interferences due to the adsorption of organic matter and to fouling effects (ASV).

The second analytical approach involves the addition of a known competing ligand to the water sample followed by measurement, after equilibration, of the complex formed with the added ligand. The competing ligand can be either a dissolved ligand such as acetylacetone, catechol, dimethylglyoxime, EDTA, hydroxyquinoline, salicylaldehyde or tropolone [12-16], a solid ligand such as MnO_2 [17] or a chelating resin [18]. Where the competing ligand is a solid, a filtration step is required to isolate the metal complexed to this solid. Where dissolved competing ligands are used, sensitive techniques such as ACSV [9,19] or liquid-liquid extraction coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry [20,21] have been employed. This approach has provided useful information on metal speciation in various aquatic media. The manipulations are, however, tedious and the interpretation is often ambiguous [22]; in particular, the choice of competing ligand and its concentration are critical for the detection of natural ligands, and the use of various competing ligands for the same water sample leads to the detection of natural ligands of different binding strength [23].

All of the methods described above require that the analyses be done on a sample brought to the laboratory. Information on metal speciation obtained with these methods will thus be affected by uncontrolled changes in T, P, pH, p_{CO_2} , $p_{\text{H}_2\text{S}}$ during sample collection, storage or treatment. In addition, many of these techniques require the addition to the sample of a reagent that modifies the metal speciation to be measured. To minimize

such problems, the development of techniques capable of measuring metal speciation *in situ* is highly desirable. An *in situ* technique, called Diffusive Gradients in Thin films (DGT), has been recently proposed [24] to obtain information on metal speciation in various media including freshwaters, marine waters, sediment and soil porewaters. For trace metal measurements, the DGT devices comprise a resin immobilised in a gel (resin gel) separated from the test solution by an ion permeable gel (diffusive gel). Concentration gradients of ions develop across the diffusive gel; the ions are transported to the resin gel where they are fixed and accumulate during the deployment time. According to the theory developed for this approach [25,26], DGT devices should accumulate only certain forms of metal, i.e., mainly small labile inorganic metal forms (see below section 3).

The DGT approach has several advantages over other techniques proposed for measuring trace metals in natural waters [25,26]: i) the device is easy to use; ii) it can provide information about the measured species by varying the thickness and pore size of the diffusion gel layer; iii) it concentrates metal *in situ*; iv) many trace metals can be measured simultaneously; v) it yields time-averaged concentrations over the length of the deployment period. However, the performance of DGT devices has been tested mostly for synthetic solutions in the laboratory [27]; information on its performance in natural waters and comparison with other techniques is limited [24,28-31]. In the present study, we deployed both DGT devices and *in situ* dialysis samplers in the water column of a softwater lake. Analysis of our field results, coupled with laboratory experiments with the DGT devices, indicate that the transport of metals across the diffusive gel of the DGT units is more complicated than described in the original theory when the test solution has very low major cation concentrations.

2. Experimental

Water used for rinsing and preparing all solutions was Milli-Q water ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Labware and devices used to sample lakewater were soaked in 7-15% v/v nitric acid and rinsed in Milli-Q water before use. When required, manipulations of the sampling

devices were carried out in a laminar flow cabinet (Microzone Corp., Model V6-MW-99-C30) to minimize contamination by metals.

2.1 Preparation of the sampling devices

The *in situ* dialysis samplers (peepers; 21.6 cm x 7.2 cm x 1.2 cm) used in this study were made of Plexiglas; they were similar in design to those described by Carignan et al. [32]. They comprised 8 cells (volume 4 mL; area of a cell window 5.4 cm²). The cells of clean peepers were filled with Milli-Q water and covered with a polysulfone membrane (Gelman HT-200; 0.2 µm nominal pore size). The peepers were sealed in clean plastic bags for their transport to the lake. Concentrations of cations in the cells of peepers of a similar cell volume to cell area ratio reached 99% of those in the surrounding lakewater within 14 h (R. DeVitre, unpublished results).

The DGT holders used were obtained from DGT Research Ltd; they were of the piston type, as described by [25]. Mounting of the DGT devices was as follows. A circular piece of resin gel (2.5 cm diameter) was cut with a Plexiglas punch (DGT Research Ltd) from a larger piece of gel. A filter membrane of the same diameter, either cellulose nitrate (Whatman) or polycarbonate (Nuclepore), was placed on the back of the resin gel; the membrane adhered to the resin gel, facilitating its positioning. The membrane-resin gel assemblage was turned over with plastic tweezers so that the close-packed resin beads faced upwards and a circular layer of diffusive gel of the same diameter (stamped out with the Plexiglas punch) was placed on top of it. The surface of the resin gel should not be allowed to dry before the diffusion gel is placed over it because this could trap small air bubbles that could prevent the transport of metal to the resin gel. The whole assembly of filter and gels was then placed on top of the piston face and a cap with a circular window of 2 cm diameter was then fitted tightly by pressing so as to provide a good contact between the gel layers and avoid water ingress to the resin gel. When the devices were deployed in the field, a cellulose nitrate filter (Whatman; 0.45 µm) was placed on top of the diffusive gel layer to protect it against adherence of particles [26]. Before use, the filter membranes were soaked for 24 h in dilute nitric acid (1% v/v) and thoroughly rinsed with

Milli-Q water. For their transport to the lake, the DGT devices were sealed in clean plastic bags.

The diffusive gels were prepared, as described by Zhang and Davison [25] by mixing aqueous solutions of 15% acrylamide (EM Science/BDH Inc; Omnipur) and 0.3 % AcrylAide cross-linker (DGT Research); this pre-gel solution was kept at 4°C for less than 3 months before use. Polymerization was initiated by adding 7 µL of freshly prepared ammonium persulfate and 2.5 µL of tetramethylethylenediamine (TEMED) per mL of pre-gel solution. The resulting gel solution was immediately cast between two acid-washed glass plates separated by acid-washed plastic spacers and the assemblage was maintained at about 40 °C for 45-60 min. Once formed, the gels were immersed in Milli-Q water for at least 24 h to allow their hydration and expansion as well as their release of excess TEMED and ammonium persulfate to the bathing solution that was replaced several times. The gels were stored in ~0.05 M NaNO₃ solution until their use; their thickness varied between 0.5 mm and 1.5 mm, depending on the experiment.

The resin gels were prepared from a pre-gel solution of the same composition as above which was stored in the presence of Chelex-100 to remove contaminant trace metals. A quantity of 0.2 g wet weight of Chelex-100 resin (Bio-Rad Laboratories; Na form; 100-200 wet mesh; previously soaked in Milli-Q water) was added per mL of pre-gel solution; the polymerization rate was made slower than for the diffusive gel by adding only 6 µL of ammonium persulfate and 2 µL of TEMED per mL of pre-gel solution to allow gravity settling of the resin on one side of the gel. The resulting gel solution was cast as above between acid-washed glass plates. The resin gels were hydrated and stored in a small volume of Milli-Q water to cover the pieces of gel; this water was not replaced to minimize trace metal contamination. The resin gels had a thickness of 0.55 mm.

2.2 Deployment of samplers and experimental site

DGT samplers and peepers were deployed simultaneously in the water column of Lake Tantaré (47°04'N, 71°32'W), a small (1.1 km²) acidic (pH 5.3-5.6) and oligotrophic

(Chl a 0.2-0.9 nM) lake located in an ecological reserve situated about 40 km north of Quebec City, Quebec, Canada. This dimictic softwater lake lies on the Precambrian Shield and has the following total dissolved concentrations of major cations: $[Ca]_T = 21 \mu\text{M}$; $[Mg]_T = 8.5 \mu\text{M}$; $[Na]_T = 17 \mu\text{M}$; $[K]_T = 4.5 \mu\text{M}$; $[Alk] = 10 \mu\text{M}$; $[SO_4] = 30 \mu\text{M}$. Concentrations of dissolved organic carbon (DOC) are low (DOC = 2.2– 2.8 mg/L). During stratification periods, $[O_2]$ decreases progressively in the hypolimnion, but it does not become anoxic. Inputs of trace metals to this lake occur only by natural weathering and long-range atmospheric transport since the basin is uninhabited. The DGT samplers and peepers were fixed at various depths (1.5, 3.5, 5.5, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10, 11, 12, 13 and 14 m) with nylon cable ties on a nylon cord held taut by an anchor and a surface buoy.

The devices were deployed on two occasions at the deepest part of the lake: for 14 days, from October 1-14, 1998 and for 13 days from June 2-15, 1999. In October 1998, samplers with a diffusive layer thickness of 0.099 cm (diffusive gel 0.085 ± 0.003 cm (\pm SD, $n=50$) and filtration membrane 0.014 cm) were deployed at all depths. In June 1999, samplers with a diffusive layer thickness of 0.159 cm (diffusive gel 0.145 ± 0.004 cm (\pm SD, $n=10$) and filtering membrane 0.014 cm) were used at all depths; at most depths (1.5, 3.5, 5.5, 7, 8, 9, 11, 12, 13 m), additional DGT samplers with gel layer thicknesses of 0.090 cm and 0.050 cm were also deployed. Blanks of DGT samplers, that had been prepared at the same time as the other DGT devices, were transported to the field in clean plastic bags which were opened on board the boat; they were then transported back to the laboratory and stored in their plastic bags during the deployment period. Dissolved oxygen concentration and temperature profiles were obtained (dissolved oxygen meter YSI model 50) in the water column at both the time of setting out and retrieval of the samplers.

At the end of the deployment period, the DGT samplers were recovered, rinsed with Milli-Q water and placed individually in clean plastic bags for their transport to the laboratory. The peepers were sampled immediately after their retrieval. Three samples (3.5 mL each) for trace metals and major cations were obtained from three cells by piercing the membrane with a Gilson pipette fitted with an acid-washed plastic tip; these samples were

injected into individual pre-washed and pre-acidified (53 μL of 1.5 M HNO_3 ; Anachemia Environmental grade; final pH <2.5) 4-mL high-density polyethylene (HDPE) vials. Samples (1 mL) for pH measurements were taken from two compartments using 1-mL syringes, and pH was measured within 10-30 min in the field with a combination semi-microelectrode (VWR gel-filled).

On arrival at the laboratory, the caps were removed from the DGT samplers (including the blanks) in a laminar flow hood; the upper membranes and diffusive gels were peeled off and the resin gels were recovered using clean plastic tweezers and placed individually into acid-washed 4-mL HDPE vials; 1 mL of 1 M HNO_3 was added to the bottles and elution was performed overnight under continuous agitation.

2.3 Time-dependence experiments

Two experiments were carried out to determine if the composition of the external solution had a measurable effect on the diffusion coefficients of ions in the DGT devices. In the first experiment, two DGT samplers (diffusive gel thickness = 0.145 cm) were suspended in a 350-mL HDPE bottle containing 300 mL of either Milli-Q water or filtered L. Tantaré water; the total Cd concentration in both solutions was 0.3 nM (i.e., the Cd concentration in L. Tantaré). The solutions were continuously and strongly stirred (magnetic stirrer; 400 rpm). Water samples (3 mL) were collected at 0, 1, 5.5, 19.5, 31, 51.5, 72, 97, 121.5, 144 and 168 h for the measurement of Na, Ca, Mg and Cd.

In the second experiment, 7 DGT samplers were suspended in 7.5-L polypropylene containers comprising 6 L of either a 0.01 M NaNO_3 solution or filtered L. Tantaré water; to each solution we added ^{109}Cd , Cu and Ni to reach the following metal concentrations: 1.7×10^{-8} M for Cd, $1.4\text{-}1.5 \times 10^{-7}$ for Cu and Ni. The DGT samplers had the following characteristics: a diffusive gel thickness of 1.5 mm; a Nuclepore membrane on the back of the resin gel; no membrane on top of the diffusive gel. The solutions were continuously stirred at 400 rpm with a magnetic stirrer. DGT devices were retrieved at 1-h intervals over 7 hours; the resin gels were recovered and eluted as in the previous experiment for the measurement of ^{109}Cd activity and Ca, Cd, Cu and Ni concentrations.

2.4 Measurements and analyses

To determine the efficiency of elution of the Chelex-100 resin gel for Ca, Cd, Cu and Ni, we added resin gels prepared as described in section 2.1 to known volumes of CaNO_3 (0-16 μM), CdCl_2 (0-232 nM), CuCl_2 (3.2-225 nM) and NiCl_2 (7.8-234 nM) solutions in clean 5-mL Teflon vials which were shaken for 24 h. Metal concentrations were measured in the vials before adding the resin gel and after completion of reaction to determine the amount of metal fixed by the resin. The resin gels were recovered and placed into 4-mL HDPE vials; 1 mL of 1 M HNO_3 was added and the vials were shaken for 12 h. Metal concentrations were measured in the eluate.

Dissolved trace metal concentrations in the water samples or in eluates from the resin gels were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry (Perkin-Elmer SIMAA 6000; Zeeman background correction). When necessary, multiple injections were used (typically three injections of 20 μL); the aliquots were injected successively and subjected to the preliminary drying steps and the combined sample was then atomized. Blanks and certified reference standards (SLRS-3 from National Research Council of Canada; 1643d from National Institute of Standards and Technology) were used on a regular basis to ascertain the accuracy of the measurements. Major cation concentrations in the water samples and in the eluates from the resin gels were measured by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP; Jarrell-Ash Atomscan 25). ^{109}Cd activity was measured in an automatic gamma counter (NaI (TI) well type; Wizard Wallac model 1480); corrections were made for radioactive decay, background radiation and counting efficiency. Diffusive gel thicknesses were determined by optical microscopy (Leica Wild M10 binocular) after immersing the gels into a solution of Rose bengale for a few minutes.

3. Theoretical aspects of DGT

Figure 1 shows a schematic representation of the concentration gradients of a solute in a DGT sampler comprising a resin gel separated from the external solution by a diffusive gel and a filter. A diffusion boundary layer (DBL) is present between the filter and the bulk solution; its thickness depends on the degree of agitation of the water.

According to Fick's first law of diffusion, the flux ($F = \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) of a solute at steady-state in such a device should be given by:

$$F = \frac{{}^g D \cdot (C_g - C')}{\Delta g} = \frac{{}^f D \cdot (C_f - C_g)}{\gamma} = \frac{{}^w D \cdot (C_b - C_f)}{\delta} \quad (1)$$

where ${}^g D$, ${}^f D$ and ${}^w D$, are the tracer diffusion coefficients ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [24,33] of the solute in the gel, the filter and water, respectively; C_g , C_f and C' and C_b are the solute concentrations (mol cm^{-3}) at the interfaces filter-DBL, diffusive gel-filter and diffusive gel-resin gel and in the bulk solution, respectively; Δg , γ and δ are the thicknesses (cm) of the diffusive gel, the filter and the DBL, respectively. The flux of a solute is also defined by:

$$F = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (2)$$

where Q is the mass of solute (mol) fixed by the resin gel, A is the surface area of the gel (cm^2) exposed to the external solution, and t is the deployment time (s). If the resin gel reacts rapidly and efficiently with the metal, then C' should be zero as long as sites on the resin are not saturated with strongly bound metals. It has been reported that ${}^f D = {}^w D$, i.e., that the tracer diffusion coefficients of metals in the $0.45 \mu\text{m}$ cellulose nitrate filters are similar to those in water [24,34]. Assuming that $C'=0$ and ${}^f D = {}^w D$, and combining equations 1 and 2, one obtains:

$$\frac{1}{Q} = \frac{\Delta g}{{}^g D \cdot C_b \cdot A \cdot t} + \frac{\gamma + \delta}{{}^w D \cdot C_b \cdot A \cdot t} \quad (3)$$

Provided that Q is measured from the same solution with DGT devices equipped with diffusive gels of at least two different thicknesses (Δg), and that D_g has been determined by an independent method, then C_b and δ can be determined. The mass of metal fixed by the resin can be determined by elution of the resin gel given that the elution factor, f_e (= ratio of eluted to bound metal), is known:

$$Q = \frac{C_e (V_g + V_e)}{f_e} \quad (4)$$

where C_e is the concentration of metal in the eluate, and V_e and V_g are the volumes of eluate and of water in the resin gel, respectively.

Conceptually, the DGT approach is very attractive as a mean for obtaining important information on the *in situ* speciation of trace metals from *in situ* measurements. First, the small pore size of the polyacrylamide diffusive gels (typically 2-5 nm; [24,25]), should exclude most colloidal metal from the DGT measurements. Second, only the metal species that are capable of reacting directly with the Chelex-100 resin or that are sufficiently labile to dissociate in the diffusive gel will contribute to the DGT measurements [24,25]; in principle, *in situ* information on the lability of complexes in natural waters could be obtained by varying the thickness of the diffusive gel [25]. Another discrimination of metal species occurs in the diffusive gel since the transport of small metal species (mostly bound to inorganic ligands) will be favored over the larger ones (metal species bound to humic substances or to large organic ligands produced by phytoplankton). Moreover, important *in situ* information on the nature of complexes in natural waters could be obtained by varying the pore size of the diffusion gel; this can be achieved by varying the nature and proportion of cross-linker [35]. For all of these reasons, it has been suggested that DGT should measure mostly labile trace metals [26,31,36].

4. Results and discussion

4.1 Basic tests of the performance of DGT

The efficiency of batch elution of the resin gel was investigated at various concentrations of Ca, Cd, Cu and Ni. We found the following values of the elution factors (f_e), defined as the slope (\pm SE, $n=18$) of a plot of eluted metal vs. metal fixed by the resin: Ca, 0.97(\pm 0.04); Cd, 0.78(\pm 0.04); Cu, 0.83(\pm 0.04); Ni, 0.83(\pm 0.06). The values of f_e for

Cd, Cu and Ni are very similar to those reported by Zhang and Davison [25]; we have adopted a value of 0.80 for Cd, Cu and Ni.

The tracer diffusion coefficient of Cd in the diffusive gel (${}^{\varepsilon}D_{Cd}$) was determined with a diffusion cell comprising two Plexiglass compartments connected by a gel layer of known surface area and thickness; it was found to be 0.895 ± 0.006 ($\pm SD$, $n=3$) of the value of the diffusion coefficient of Cd in water at the same temperature (Filali, unpublished results). For these measurements, identical volumes of a 10^{-3} M solution of $NaNO_3$ were added simultaneously into each of two compartments that were then covered by a Plexiglas sheet. After overnight equilibration of water levels, a small volume of a ${}^{109}CdNO_3$ solution was added to compartment A to reach 10^{-6} M Cd and both compartments were stirred with Teflon rods. The tracer diffusion coefficient in the polyacrylamide gel, ${}^{\varepsilon}D_{Cd}$, was calculated from the slope of the linear regression of mass of Cd (Q_{Cd}) vs. t in compartment B according to the relation:

$$F = \frac{Q_{Cd}}{A \cdot t} = {}^{\varepsilon}D_{Cd} \frac{dC}{\Delta g} \quad (5)$$

Cadmium concentrations remained practically constant during this time period in compartment A since less than 3% of the total amount of trace metals was removed. Our value of ${}^{\varepsilon}D_{Cd}$ is slightly lower than that reported in previous work on the performance of the DGT technique [24,25,27,36]. However, more recent measurements by the group of Davison show values of ${}^{\varepsilon}D_M$ that are about 80% of those in water (H. Zhang, personal communication). It appears that batch to batch variations in the agarose derivative cross-linker can affect the diffusion properties of the gel [35]. Throughout this study, correction of diffusion coefficient values for temperature were done with the following equation [25]:

$$\log D_T = \frac{1.37023 \cdot (T-25) + 8.36 \times 10^{-4} \cdot (T-25)^2}{109 + T} + \log \frac{D_{25} \cdot (273 + T)}{298} \quad (6)$$

where D_{25} and D_T are the diffusion coefficients at 25 °C and at temperature T (°C), respectively.

As suggested [26,36], we determined the masses of metals accumulated as a function of time in DGT devices suspended in well stirred solutions of micromolar concentrations of Cd, Cu and Ni in 0.01 M NaNO₃. The devices did not have a filter between the diffusion gel and the solution. Solutions were stirred strongly enough to make the DBL thickness negligible compared to Δg ; under these conditions, equation 3 reduces to:

$$Q_M = {}^sD_M \frac{C_b \cdot A \cdot t}{\Delta g} \quad (7)$$

As expected from Eq. 7, the masses of metals accumulated by the resin were linearly related to exposure time (see section 4.3 for examples).

4.2 Field measurements with DGT and in situ dialysis samplers

Figures 2 and 3 show a comparison of Ca, Cd, Cu, Mg and Ni concentrations measured by DGT and *in situ* dialysis in the water column of L. Tantaré in October 1998 (Fig. 2) and June 1999 (Fig. 3). The concentrations (C_b) of Ca, Cd, Cu, Mg and Ni measured by DGT were calculated with Eq. 3. In this calculation, we used the masses of metals (Q) eluted from the resin gels, the known values of A (3.14 cm²), γ (0.14 cm), t (336 h for the October 1998 and 312 h for the June 1999 data), Δg (0.085±0.003 cm, ±SD, n=50 for the October 1998 data and 0.145±0.004 cm, ±SD, n=10 for the June 1999 data) and the tracer diffusion coefficients wD_M obtained from Li and Gregory [33] at 25 °C and corrected for T with Eq. 6; the values of sD_M for the three metals were taken as 0.90 of wD_M , as measured with the diffusion cell. We also used a mean value of δ of 0.031±0.022 (±SD, n=14) cm for the whole water column. This value was obtained from the Ca and Mg DGT data obtained in June 1999 for three diffusive gel layer thicknesses by plotting $1/Q$ vs Δg and solving for C_b and δ (see Eq. 3); a mean value of δ was used in all calculations because no trend in δ with lakewater depth was evident.

In principle, *in situ* dialysis should measure total "dissolved" trace metals including the colloidal forms which are small enough to diffuse across the membrane. As expected, depth concentration profiles of total dissolved Ca (Fig. 2d and 3d) and Mg (Fig. 3e) do not show depth variations; the only exception is a slight increase in Ca concentration in the hypolimnion in October 1998 (Fig. 2d) which is due to the progressive accumulation of Ca released from the sediment, as evidenced from a slight concentration gradient at the sediment-water interface (data not shown). In contrast, total dissolved Cd, Cu and Ni depth concentration profiles show variations in concentrations with depth which are indicative of uptake and remobilization of these metals. Such features in the profiles are usually interpreted in terms of: i) adsorption/desorption onto Fe and Mn oxyhydroxides or organic material including biological debris; ii) biological uptake by phytoplankton and release by decomposition. In this lake, given the low pH of the lake and the absence of anoxic conditions in the hypolimnion, the role of Fe and Mn oxyhydroxides should be minimal in the cycling of these trace metals.

The depth profiles of Cd (Fig. 2a and 3a), Cu (Fig. 2b and 3b) and Ni (Fig. 2c and 3c) measured by DGT, in contrast with those of Ca (Fig. 2d and 3d) and Mg (Fig. 3e), show variations with depth that could be due partly to changes in metal speciation. However, the most striking feature of the profiles is that the concentrations of Cd and Ni measured by DGT were higher than the concentrations of these metals measured by *in situ* dialysis (Fig. 2a, c; 3a, c). As discussed above (see section 3), DGT devices should measure only certain forms of these metals, i.e., a fraction of metal concentrations measured by *in situ* dialysis. Our unforeseen results raise the possibility that the use, in Eq. 3, of tracer diffusion coefficients determined in simple synthetic solutions in the laboratory may not be adequate for all natural waters. Rigorously, the diffusion coefficients in Eq. 3 should be effective coefficients, since the diffusion of a given ion is influenced by the co-diffusion of all the other ions. To satisfy the electroneutrality condition, the effective diffusion coefficient of a given ion ($D_{i,\text{eff}}$), in a medium where n ions are co-diffusing, should be described by [37,38]:

$$D_{i,\text{eff}} = D_i - D_i z_i C_i \left[\frac{\sum_{j=1}^n z_j D_j \left(\frac{dC_j/dx}{dC_i/dx} \right)}{\sum_{j=1}^n z_j^2 D_j C_j} \right] \quad (8)$$

where D_i and z_i are the tracer diffusion coefficient and the charge, respectively of ion "i". Equation 8 shows that the diffusion coefficient of an ion is influenced by the concentrations, concentration gradients and diffusion coefficients of all "j" ions, including the ion "i" of interest; the second term in the right-hand side of Eq. 8 refers to the coulombic or electrical component of $D_{i,\text{eff}}$ [38]. If distance is assumed to be negative when proceeding from the water-diffusive gel interface to the resin gel, we can expect a negative gradient of Na^+ and positive gradients of Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , H^+ and of trace metals across the diffusion gel when the DGT devices are deployed in a natural water. After an initial short period of time needed for equilibration of anion concentrations in the diffusive gel with those in the external solution, there should be no gradients in anion concentrations since the DGT samplers do not contain sinks for anions. Below, we examine the influence of major cation gradients on the diffusion coefficients of Ca, Cd, Cu, Mg and Ni.

4.3 Influence of other ions on the transport of Cd, Cu and Ni across the diffusive gel

Figure 4 shows a comparison of the time variation in the number of moles (Δn) of Na, Cd, Ca and Mg in the external solution when two DGT samplers were suspended for several days in a small volume of either Milli-Q water or filtered L. Tantaré water. In both cases, a release of Na^+ from the resin gel to the external solution is observed. The electroneutrality condition requires that fluxes (F) of cations across the diffusion gel of the DGT devices be essentially:

$$F_{\text{Na}^+} = 2F_{\text{Ca}^{2+}} + 2F_{\text{Mg}^{2+}} + F_{\text{H}^+} + F_{\text{K}^+} + 2F_{\text{divalent trace metals}} \quad (9)$$

Relative contributions of cations to match the Na^+ flux will depend on the magnitude of their positive gradients across the diffusive gel (i.e., their concentration in the external solution and the efficiency of their fixation by the resin gel) and on their effective diffusion coefficients. When the DGT devices were exposed to lakewater (Fig. 4), about 40%, 15% and 2% of the increase in Na^+ in the external solution was matched by decreases in Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ (data not shown), respectively, on a charge equivalent basis (Fig. 4a); the remaining 45% was presumably contributed by H^+ whose concentration was $10^{-5.45}$ M in filtered L. Tantaré. The contribution of trace metals to the matching of Na^+ should be negligible due to their low concentrations in L. Tantaré water. When the DGT devices were exposed to Milli-Q water, the flux of Na^+ (Fig. 4a) was counter-balanced by those of H^+ and Cd^{2+} only. Figure 4 clearly shows that the DGT devices exposed to L. Tantaré water released more Na^+ (Fig. 4a) and took up less Cd^{2+} (Fig. 4b) than those exposed to Milli-Q water; a similar experiment performed in both Milli-Q water and L. Tantaré water, but on a smaller time scale (45 h rather than 5 days) led to similar results. This difference in DGT behavior between the two external media (Milli-Q vs L. Tantaré) can be explained qualitatively by Eq. 8 which predicts that the negative coulombic contribution on ${}^{\delta}\text{D}_{\text{Na,eff}}$ and the positive coulombic contribution on ${}^{\delta}\text{D}_{\text{Cd,eff}}$ are both reduced in the presence of major ions such as Ca^{2+} and Mg^{2+} in the external solution.

Figure 5 shows the time dependence of the masses (Q) of Cd, Cu, Ni, Ca and Mg accumulated in the resin gel when several DGT devices were suspended in a large volume of either a 10^{-2} M NaNO_3 solution or L. Tantaré water spiked with the trace metals. In this experiment, contrary to the previous one, the conditions in the external solution did not change significantly with time (i.e., less than 3% of the metal in the external solution was consumed) since the deployment time was short and the volume of external solution was large. Figure 5 shows, in agreement with Eq. 7, that the masses of metals fixed by the resin gel (Q) were proportional to the deployment time of the DGT devices in the metal-containing solutions; such behavior of the DGT samplers is generally observed in the laboratory when they are deployed in a saline solution (usually 10^{-2} NaNO_3) containing the solute under study [24,25,30].

The slopes of Q_{Cd} and Q_{Ni} vs t were much higher (Fig. 5a, c; Table 1) when the DGT devices were exposed to L. Tantaré water than when they were exposed to the 10^{-2} M $NaNO_3$ solution. The increase in slope must be due to an increase in the diffusion coefficient values of Cd and Ni in the diffusive gel for the following reasons: i) the parameters A and Δg , comprised in the slope (see Eq. 7) were identical for the two external solutions; ii) the total concentrations of dissolved Cd and Ni were identical for the two external solutions, which means that C_b for Cd and Ni should be lower for L. Tantaré water than for 10^{-2} M $NaNO_3$. The values of effective diffusion coefficients in the gel (${}^sD_{M,eff}$) obtained for $M = Ca, Cd, Cu$ and Ni in the $NaNO_3$ solution and in L. Tantaré water from the slopes (Q/t) and the values of C_b , A , Δg used for the calculation are shown in Table 1; it should be noted that the ${}^sD_{M,eff}$ values obtained for L. Tantaré water are minimum values since we assumed in the calculation C_b were equal to total dissolved concentrations of the metals. The ${}^sD_{M,eff}$ values obtained are time-integrated values over the deployment period of the DGT. Table 1 shows that the ratios of ${}^sD_{M,eff}$ in L. Tantaré water: ${}^sD_{M,eff}$ in $NaNO_3$ solution are 1.98 for Cd, 0.88 for Cu and 1.74 for Ni, and that the ${}^sD_{Ca,eff}$ value (Table 1) calculated from the slope in Fig. 5d exceeds the tracer diffusion coefficients of the free metal ions of this metal in water (${}^wD_{Ca}$) by a factor of 1.96.

All of the observations in the laboratory experiments (Fig. 4 and 5; except for Cu) are consistent with the predictions of Eq. 8; they indicate that the diffusive transport in the gel of DGT samplers used is not simple when they are deployed in L. Tantaré because transport is strongly affected by the co-diffusion of the other cations. We do not have a ready explanation for the distinctive behaviour of Cu (i.e., the similar values of ${}^sD_{Cu,eff}$ in 10^{-2} M $NaNO_3$ and L. Tantaré water; value of ${}^sD_{Cu,eff}$ in 10^{-2} M $NaNO_3$ smaller than ${}^wD_{Cu}$) compared to those of Ca, Cd and Ni (Table 1) but there is the possibility that Cu is transported in the diffusive gel partly as a neutral complex (diffusion coefficient non affected by the electrical effects) or partly as a non-labile complex (not fixed by the resin).

Electrical contributions to the diffusion coefficient due to the co-diffusion of ions have never been considered in previous laboratory studies on DGT. However, it may explain some previously reported results. For example, Sangi [29] deployed DGT devices

for 8 h in solutions of Cd^{2+} at various ionic strengths (varying between 7×10^{-5} M and 1 M) adjusted with either NaNO_3 or KNO_3 . He observed a sharp decrease of ${}^s\text{D}_{\text{Cd,eff}}$ (from 11×10^{-6} to $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) between ionic strengths of 7×10^{-5} M and $\sim 5 \times 10^{-4}$ M followed by a steady slight decrease (from 4.3×10^{-6} to $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) down to the highest ionic strength. He attributed this variation in ${}^s\text{D}_{\text{Cd,eff}}$, including the sharp decrease, to ionic strength alone; this explanation is unlikely since it is known that diffusion coefficients vary little with ionic strength *per se* (e.g., not more than 8% variation between infinite dilution and seawater; [33]). More likely explanations are that the slight decrease in ${}^s\text{D}_{\text{Cd,eff}}$ observed by Sangi [29] was due to ionic strength effects, whereas the sharp decrease in ${}^s\text{D}_{\text{Cd,eff}}$ was due to a strong electrical component because there was a negative Na^+ gradient across the diffusive gel at these low ionic strengths (below $\sim 5 \times 10^{-4}$ M).

4.4 Prediction of ion transport in the diffusive gel

The use of Eq. 8 to predict ${}^s\text{D}_{\text{M,eff}}$ in the diffusive gel requires, among other things, that we know the gradients dC/dx of each ion across the gel. The gradients of all cations except Na^+ can be estimated readily from their concentration in the external solution if we assume that these ions are captured efficiently and rapidly by the resin. However, estimating dC/dx for Na^+ is more complicated since the concentration of free Na^+ in the resin gel is not readily measured. The resin gel should contain both Na bound to the resin beads ($[\text{Na}]_{\text{bd}}$) and free Na^+ in the pores of the resin gel ($[\text{Na}^+]_{\text{r}}$). Only the latter Na form should be responsible for the Na^+ gradient across the diffusive gel; $[\text{Na}]_{\text{bd}}$ would act as a reservoir to resupply $[\text{Na}^+]_{\text{r}}$ as it leaves the DGT unit.

We estimated $[\text{Na}^+]_{\text{r}}$ with Eq. 8, using the data (see Table 1) corresponding to the time dependence experiment for Ca, Cd and Ni in L. Tantaré water the results of which are shown in Fig. 5. The values of ${}^s\text{D}_{\text{M,eff}}$ used in Eq. 8 were those measured for the three metals in L. Tantaré water (from the slopes of the graphs shown in Fig. 5; see Table 1), and the values used for ${}^s\text{D}_{\text{M}}$ were either the ${}^s\text{D}_{\text{M,eff}}$ obtained in the NaNO_3 solution for Cd and Ni (Table 1; ${}^s\text{D}_{\text{M,eff}} \approx {}^s\text{D}_{\text{M}}$ in 10^{-2} M NaNO_3 as shown below) or that reported in water for Ca and Mg (Table 1) [33]. For the particular diffusive gel used in this experiment, we

observed that ${}^sD_M \approx {}^wD_M$. The values of C_i and C_j used in Eq. 8 were the mean concentrations of Ca, Cd, Mg and Ni in the diffusive gel, assuming that their concentration was zero at the resin gel-diffusive gel interface (i.e., that they were efficiently and rapidly fixed in the resin gel); the same assumption was also made to estimate the concentration gradients dC_i/dx and dC_j/dx across the diffusive gel. Once Eq. 8 is fed with the above-mentioned data and the Na^+ concentration in L. Tantaré water, it can be solved for $[\text{Na}^+]_r$; this calculation gave $[\text{Na}^+]_r = 2.2 \pm 0.03 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (\pm SD, $n=3$). This $[\text{Na}^+]_r$ represents a time-averaged value of free Na in the resin gel over the short time (7 h) of the experiment (Fig. 5). It should be noted that this value of $[\text{Na}^+]_r$ is in reasonably good agreement with that of $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ required to explain the sharp decrease in ${}^sD_{\text{Cd,eff}}$ with increasing NaNO_3 or KNO_3 concentrations observed by Sangi [29], as discussed in section 4.3.

We used the $[\text{Na}^+]_r$ value determined above and Eq. 8 to predict how ${}^sD_{M,\text{eff}}$ should vary in the diffusive gel of DGT devices deployed for a few hours in solutions comprising $10^{-7} \text{ M Cd}^{2+}$ and variable concentrations of major cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+). An example is shown in Fig. 6 for Ca^{2+} in the external solution. For the calculation, we assumed steady state and $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$; at this temperature, ${}^sD_{\text{Ca}}=6.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ${}^sD_{\text{Na}}=10.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and ${}^sD_{\text{Cd}}=5.62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. It should be noted that the curves shown in Fig. 6 (Na^+ , Cd^{2+} and major cation in external solution) are independent of the diffusive gel thickness, and that they vary only slightly with the nature of the cation in the external solution. Indeed, the electrical contribution to ${}^sD_{M,\text{eff}}$ depends on the product of the charge, the concentration and the diffusion coefficient for each of the ions present in the external solution (see numerator of the electrical term in Eq. 8). Monovalent cations tend to have D values twice as large as divalent cations [33]. Figure 6 shows that ${}^sD_{M,\text{eff}} = {}^sD_M$, that is, electrical effects become nil, at $[\text{Ca}^{2+}] \geq 1.9 \times 10^{-4} \text{ M}$. For the other major cations in the external solution, we found that the electrical effects become nil at: $[\text{Mg}^{2+}] \geq 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Na}^+] \geq 2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{K}^+] \geq 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$. From this information, it follows that an electrical contribution to ${}^sD_{M,\text{eff}}$ should be expected to occur at $\Sigma[\text{cations}] \leq 2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Figure 6 shows that the value of ${}^sD_{M,eff}$ can be much larger than sD_M when DGT units are deployed for short periods of time in very dilute waters; it readily explains why the values of ${}^sD_{M,eff}$ are larger in the short-time experiment (Fig. 5) when measured in L. Tantaré water ($\Sigma[\text{cations}] = 5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$) than in the 10^{-2} M NaNO_3 solution (Fig. 5; Table 1). Using in Eq. 3 the high values of ${}^sD_{M,eff}$ observed for the short time experiment in L. Tantaré (Fig. 5; Table 1) instead of sD_M as we did, would have moved in Figures 2 and 3 the concentrations of Cd and Ni measured by DGT to lower values than those measured by dialysis; a similar displacement of Cd and Ni concentrations measured by DGT would have been observed if we had used in Eq. 3 the values of ${}^sD_{M,eff}$ predicted from Eq. 8 for L. Tantaré. Before adopting this approach, we need to examine if ${}^sD_{M,eff}$ can be calculated accurately with Eq. 8 for the relatively long deployment times (13-14 d) that we used for our field measurements.

An important requirement for accurate predictions with Eq. 8 of the value of ${}^sD_{M,eff}$ in DGT units is that the gradients of the most important cations involved in the electrical effects (Na^+ and the other major cations in the external solution) remain constant during the whole deployment time, i.e., that steady state is achieved. There are indications from our results that the gradient of Na^+ varies with time, at least for long deployment periods of a few days. Indeed, for our field conditions ($T=5-18 \text{ }^\circ\text{C}$; ${}^sD_M=0.9 \text{ }^wD_M$; diffusive layer of 0.190 or 0.130 cm) and assuming that $[\text{Na}^+]_r = 2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, we calculate that the flux of Na^+ , F_{Na} , should vary between 3.0×10^{-12} and $4.6 \times 10^{-12} \text{ moles cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Given that the total quantity of Na^+ (Q_{Na}) in the resin gels of the DGT samplers used was 3.8-5.1 μmoles (measured by performing 4 successive extractions of resin gels of blank DGT samplers with 1 N HNO_3), we calculate that such fluxes of Na could be sustained only for 2.7-6.3 days in L. Tantaré, that is, for much shorter time periods than our deployment time. We also observed that there was still some Na remaining in the eluates of the resin gels of DGT devices after their 2-week deployment time in L. Tantaré. All of this information is consistent with a progressive decrease in the gradient of Na^+ across the diffusive gel during the deployment time. This behavior is to be expected since $[\text{Na}]_{bd}$ and $[\text{Na}]_r$ are related by a distribution coefficient. It follows, as an important consequence of the time-

variation of the Na^+ gradient, that ${}^{\delta}\text{D}_{\text{M,eff}}$ should vary also with deployment time, and that its time-integrated value would be difficult to predict with Eq. 8.

A comparison of the results shown in Figures 2, 3 and 5 also suggests that the gradients of Ca in the diffusive gel vary with time. Indeed, Fig. 5 shows that the time-integrated value (over seven hours) of ${}^{\delta}\text{D}_{\text{Ca,eff}}$ in L. Tantaré is greater than the value of the tracer diffusion coefficient ${}^{\delta}\text{D}_{\text{Ca}}$, i.e., that the entry of Ca into the DGT devices over the 7-hour deployment period is consistent with that expected due to the co-diffusion of Na^+ . As a consequence, a constant gradient of Ca across the diffusive gel during the *in situ* deployment time in L. Tantaré must have led in Figs. 2 and 3 to Ca concentrations measured by DGT greater than those measured by dialysis, given that the resin gel was not saturated with Ca. Thus, the only explanation for the Ca results shown in Fig. 2 and 3 is that the gradients of this metal varied during the 2-week deployment time. It is likely that, as Ca^{2+} progressively replaces Na^+ on the resin beads, its free concentration in the resin gel increases as well and thus leads to a progressive decrease in its gradient across the diffusive layer. Equation 8 indicates that, for a given value of the negative Na^+ gradient, lower positive gradients of the other major ions will increase the ${}^{\delta}\text{D}_{\text{M,eff}}$ of the trace metals and thus their entry in the DGT device. The lack of steady state conditions for Ca (and probably also for Mg) would thus constitute an additional complication to the accurate calculation of ${}^{\delta}\text{D}_{\text{M,eff}}$ values for trace metals.

Lastly, it should be mentioned that the use of Eq. 8 to predict ${}^{\delta}\text{D}_{\text{M,eff}}$ accurately requires that we know both the speciation of the major cations to calculate the concentration gradients of the various species across the diffusive layer and the tracer diffusion coefficient of the various species. To summarize, it is impractical if not impossible to obtain reasonable values of ${}^{\delta}\text{D}_{\text{M,eff}}$ that could be used in Eq. 3 to accurately calculate C_b .

4.5 Reconciliation with previous field studies

The concentrations of metals measured by DGT in the field have been compared on a few occasions with those obtained by other techniques. Zinc concentrations measured

by DGT were shown to be lower than total dissolved Zn in seawater [24,25]. Given the high $\Sigma[\text{cations}]$ in seawater, no electrical effects would be expected. A few comparisons between measurements of metals by DGT and total dissolved metal concentrations have also been made in rivers [28,29]. In all cases, contrary to our findings, the DGT measured metal concentrations were reported to be smaller than or equal to the total dissolved metal concentrations; however, all the rivers tested in these studies are likely to have $\Sigma[\text{cation}]$ greater than the limiting value of 2×10^{-4} M that we report for observing electrical effects due to co-diffusion. Sangi [29] deployed the DGT for about 10 d in the Water of Leith, an urban river (Dunedin, New Zealand). The concentrations of major cations in the Water of Leith River are not mentioned specifically in the study of Sangi [29], but they can be deduced from the composition of the artificial river water "representative" of that of the Water of Leith that he used in his study, i.e., 0.2 mM Ca, 0.1 mM Mg and 0.35 mM Na which gives $\Sigma[\text{cation}] = 6.5 \times 10^{-4}$ M. In the study of Denney et al. [28], the DGT units were deployed for about 1 d in 4 polluted tributaries of the Pieman River whose major cation concentrations are: 0.05 mM Ca, 0.06 mM Mg, 0.012 mM K and 0.22 mM Na, which gives $\Sigma[\text{cation}] = 3.4 \times 10^{-4}$ M. There is thus no contradiction between our findings and those of the various other studies, i.e., DGT units can be used with confidence in natural waters with $\Sigma[\text{cations}] \geq 2 \times 10^{-4}$ M and *in situ* concentrations can be calculated using Eqs. 3 or 7.

5. Conclusions

In the actual design of DGT devices used for trace metal measurements, the Chelex resin acting as a sink for the trace metals is present in its Na form. When such DGT devices are deployed, Na^+ diffuses out and major cations and trace metals diffuse into the DGT device at rates depending on their concentration gradients across the diffusive layer and on their effective diffusion coefficients. For deployments in softwater lakes of low cation concentrations ($\Sigma[\text{cations}] \leq 2 \times 10^{-4}$ M), a steep negative concentration gradient of Na^+ across the diffusive layer and small positive concentration gradients of the cations develop; when this situation occurs, the result is an increase in the effective diffusion

coefficients of the entering metals and a decrease in the diffusion coefficient of Na^+ to fulfill electroneutrality. These effects are difficult to predict because of nonsteady-state conditions during the deployment times. As a result, we conclude that DGT with the Na form of Chelex resin as the binding agent cannot provide quantitative measurements of the mass transport of metals in waters of very low cation concentrations such as L. Tantaré. Such softwaters are numerous, especially in North America and Scandinavia [39-41]. This situation could probably be improved simply by modifying the form of the Chelex resin used in the DGT samplers. For example, the use of a Ca form instead of a Na form would probably lead to a lower free Ca concentration (than Na) in the resin gel and lower Ca gradients (than Na gradients) across the diffusive layer since Ca has a greater binding coefficient to the resin than Na. Lastly, another potential problem which has never been addressed is the possibility of a pH gradient within the diffusive layer and how it can influence the metal speciation that DGT is intended to measure.

Acknowledgements - This study was supported by grants from the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (CNTC-MITE), Health Canada (Toxic Substances Research Initiative program) and by the Fonds pour la Formation des Chercheurs et l'Aide à la Recherche. We thank M. Amyot, W. Davison, L. Hare and H. Zhang for their critical comments on the manuscript. One of us (M.C.A.) benefited from a fellowship from the CONACYT-Mexico and the Quebec Ministry of Education.

References

- [1] B.D. Honeyman and P.H. Santschi, in J. Buffle and H.P. van Leeuwen, *Environmental Particles*, Vol 1, Lewis Publishers, 1992, pp. 379.
- [2] W. Stumm and J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3rd. ed. Wiley- Interscience, 1996.
- [3] P.G.C. Campbell, in A. Tessier and D.R. Turner, *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Wiley, 1995, pp. 45.
- [4] F.M.M. Morel and J.G. Hering, *Principles and Application of Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, 1993.
- [5] D.R. Turner, in A. Tessier and D. R. Turner, *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Wiley, 1995, pp. 149.
- [6] S. Apte and G.E. Batley, in A. Tessier and D.R. Turner, *In Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Wiley, 1995, pp. 259.
- [7] W.D. Marshall and G.M. Momplaisir, in A. Tessier and D.R. Turner, *In Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Wiley, 1995, pp. 307.
- [8] A.M. Mota and M.M. Correia dos Santos, in A. Tessier and D.R. Turner, *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Wiley, 1995, pp. 205.
- [9] J.R. Donat, K.A. Lao and K.W. Bruland, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1994) 547.
- [10] L.A. Miller and K.W. Bruland, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1994) 573.
- [11] J.R. Donat, P.J. Statham and K.W. Bruland, *Mar. Chem.*, 18 (1986) 85.
- [12] M.L.A.M. Campos and C.M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1994) 481.
- [13] J. Qian, H.B. Xue, L. Sigg and A. Albrecht, *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 2043.
- [14] H.B. Xue and L. Sigg, *Anal. Chim. Acta*, 284 (1994) 505.
- [15] H.B. Xue and L. Sigg, *Anal. Chim. Acta*, 363 (1998) 249.
- [16] H.B. Xue, D. Kistler and L. Sigg, *Limnol. Oceanogr.*, 40 (1995) 1142.
- [17] C.M.G. van den Berg, *Mar. Chem.*, 11 (1982) 307.
- [18] P. Figura and B. McDuffie, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 120.
- [19] C.M.G. van den Berg, *Mar. Chem.*, 15 (1984) 1.
- [20] L.A. Miller and K.W. Bruland, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 2616.

- [21] J.W. Moffett and R.G. Zika, *Mar. Chem.*, 21 (1987) 301.
- [22] L.A. Miller and K.W. Bruland, *Anal. Chim. Acta*, 343 (1997) 161.
- [23] L. Sigg and H.B. Xue, in G. Bidoglio and W. Stumm, *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*, 1994, pp. 153.
- [24] W. Davison and H. Zhang, *Nature*, 367 (1994) 546.
- [25] H. Zhang and W. Davison, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 3391.
- [26] W. Davison, G. Fones, M. Harper, P. Teasdale and H. Zhang, in J. Buffle and G. Horvai, *In situ chemical analysis and speciation in aquatic systems*, Wiley, 1999 (in press).
- [27] W. Davison, H. Zhang and G.W. Grime, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994) 1623.
- [28] S. Denney, J. Sherwood and J. Leyden, *Sci. Tot. Environ.*, 239 (1999) 71.
- [29] M.R. Sangi, PhD thesis, University of Otago, New Zealand, 1998.
- [30] H. Zhang, W. Davison, R. Gadi and T. Kobayashi, *Anal. Chim. Acta*, 370 (1998) 29.
- [31] H. Zhang and W. Davison, submitted to *Anal. Chem.*
- [32] R. Carignan, F. Rapin and A. Tessier, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49 (1985) 2493.
- [33] Y.-H. Li and S. Gregory, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38 (1974) 703.
- [34] L. Chang, W. Davison, H. Zhang and M. Kelly, *Anal. Chim. Acta*, 368 (1998) 243.
- [35] H. Zhang and W. Davison, *Anal. Chim. Acta*, 398 (1999) 329.
- [36] W. Davison and H. Zhang, in M. Varney, *Chemical Sensors in Oceanography*, Gordon and Breach, 1998 (in press).
- [37] R.A. Berner, *Early Diagenesis*, Princeton University Press, 1980.
- [38] A. Tessier, R. Carignan and N. Belzile, in J. Buffle and R.R. DeVitre, *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems*, 1994, pp. 139.
- [39] P.J. Dillon, N.D. Yan, W.A. Scheider and N. Conroy, *Arch. Hydrobiol. Bih.*, 13 (1979) 317.
- [40] A. Henriksen, *Nature*, 278 (1979) 542.
- [41] A. Henriksen, *Proc. Int. Conf. Ecol. Impact Acid Precip.*, 1980, pp. 68.

Table 1. Comparison of several characteristics of dissolved cations for DGT devices exposed to a large volume of either L. Tantaré filtered water or 10^{-2} M NaNO_3 solution.

Parameter	Cd	Cu	Ni	Ca	Mg	H
L. Tantaré medium						
C_{ext} (10^{-10} mol cm^{-3}) ^a	0.171	1.52	1.50	210	96	25
Q/t (10^{-14} mol s^{-1}) ^b	0.486	1.69	4.04	668		
${}^gD_{\text{M,eff}}$ (10^{-6} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) ^c	13.2	5.13	12.4	14.7		
0.01 M NaNO_3 medium						
C_{ext} (10^{-10} mol cm^{-3}) ^a	0.173	1.39	1.40			
Q/t (10^{-14} mol s^{-1}) ^b	0.25	1.74	2.16			
${}^gD_{\text{M,eff}}$ (10^{-6} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	6.67	5.82	7.11			
${}^wD_{\text{M}}$ (10^{-6} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	6.79	6.94	6.43	7.51	6.68	88.2
${}^gD_{\text{M,eff}}$ Tantaré/ ${}^gD_{\text{M,eff}}$ NaNO_3	1.98	0.88	1.74			
Concentrations and concentration gradients used in Eq. 8 for the calculation of $[\text{Na}^+]_r$						
C_i or C_j (10^{-10} mol cm^{-3})	0.086	0.76		105	47.9	12.5
$dC_i/\Delta x$ or $dC_j/\Delta x$ (10^{-9} mol cm^{-4}) ^d	0.114	1.01		140	63.8	16.7

^a: C_{ext} is the concentration in the external solution;

^b: slopes of the curves shown in Fig. 5;

^c: the indices "g" and "w" indicate diffusion coefficients in the gel and in water respectively whereas the absence or presence of the index "eff" distinguishes between tracer and effective diffusion coefficients;

^d: $\Delta x = \Delta g = 0.145$ cm.

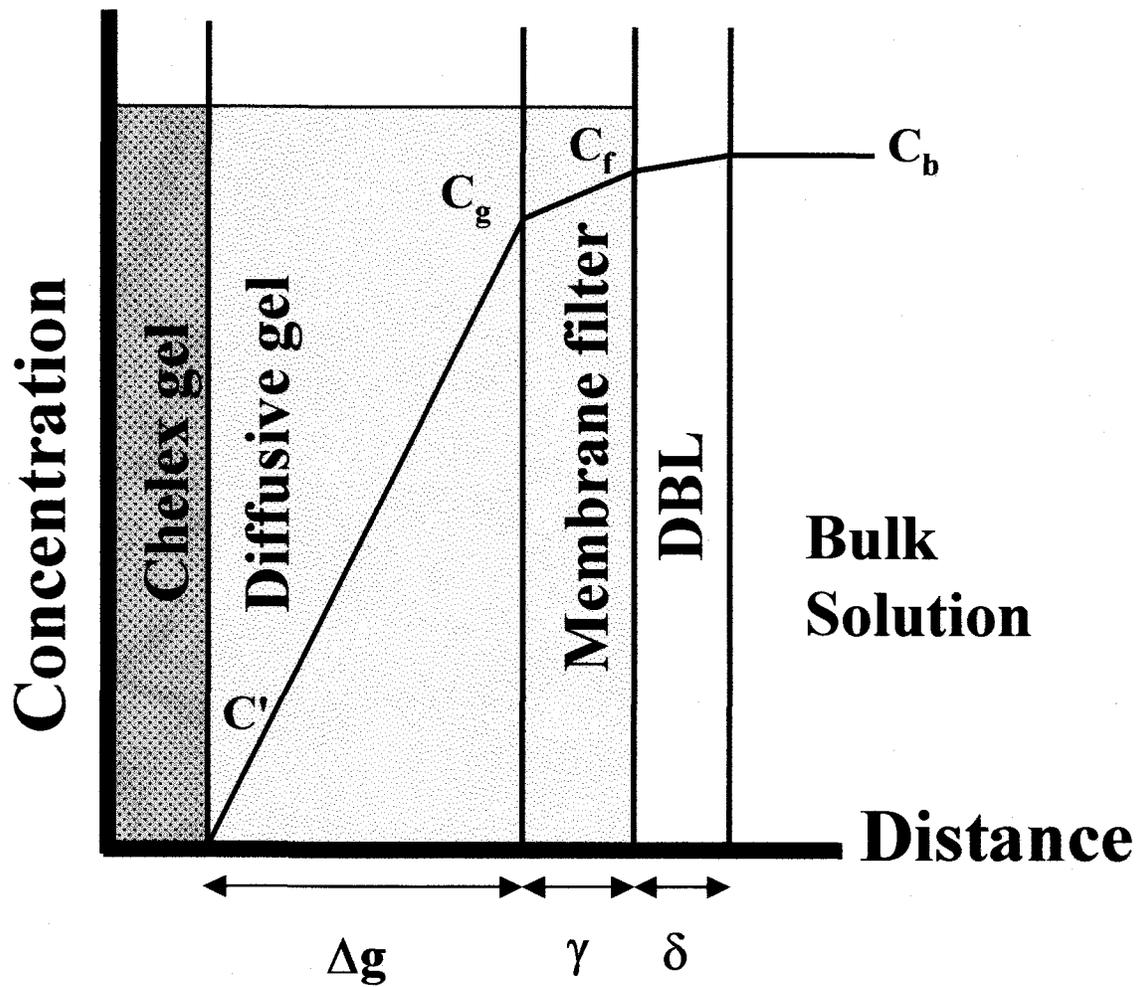


Figure 1. Concentration gradients of a solute in a DGT device, such as those used in the field, if diffusion coefficients in the gel and the filter are different from that in water.

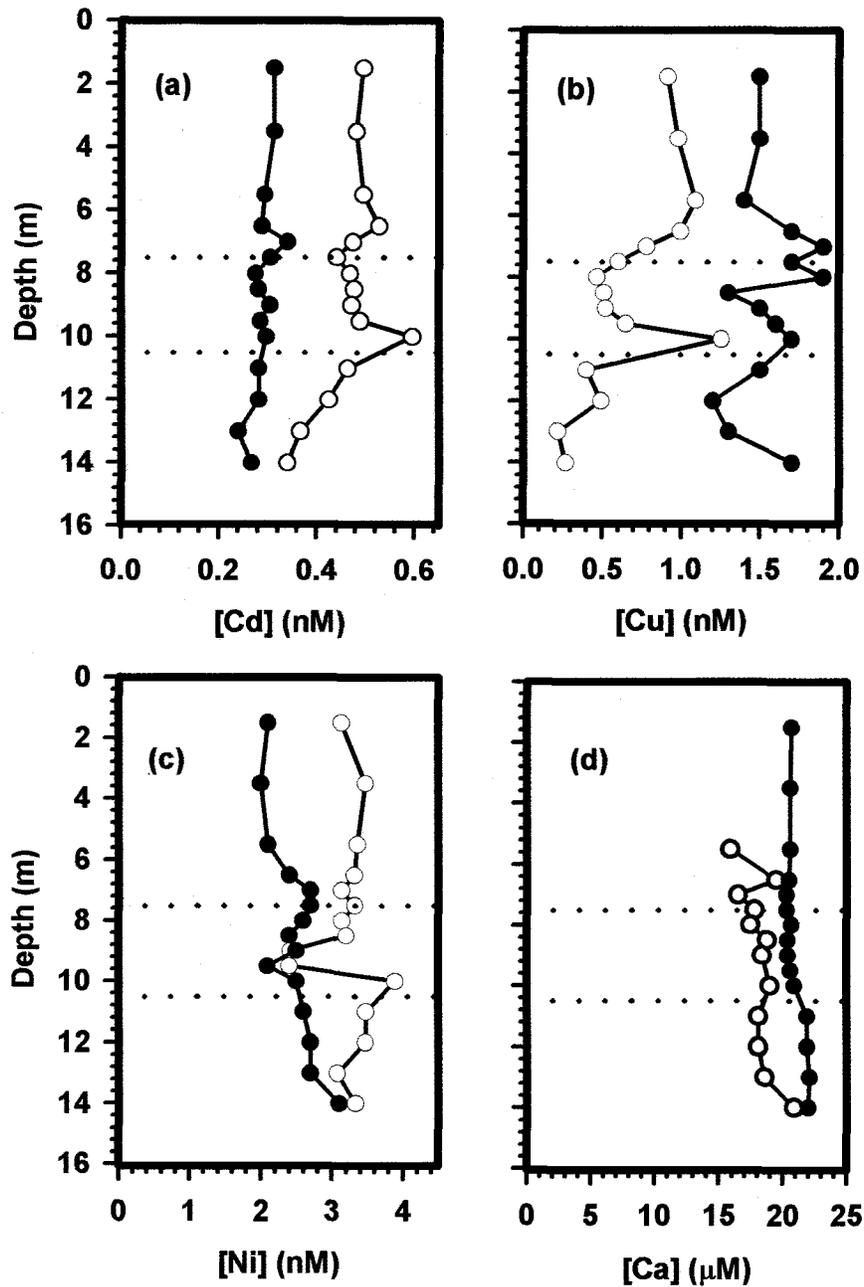


Figure 2. Comparison of Cd (a), Cu (b), Ni (c) and Ca (d) concentration profiles measured by DGT (O) and *in situ* dialysis (●) in the L. Tantaré water column in October 1998. Tracer diffusion coefficients (vD_M and sD_M) were used to calculate DGT metal concentrations. The two horizontal dashed lines separate the epilimnion, metalimnion and hypolimnion.

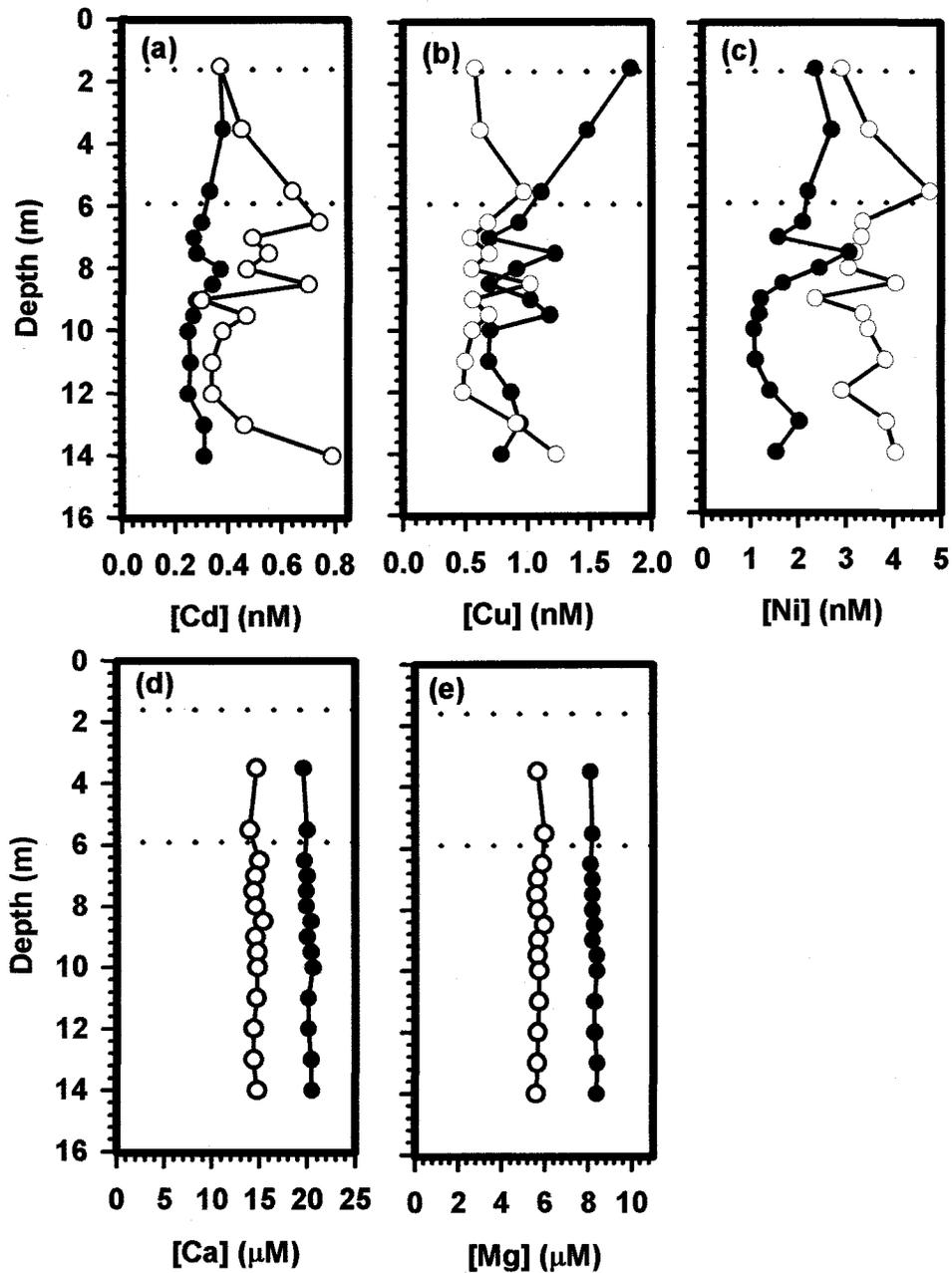


Figure 3. Comparison of Cd (a), Cu (b), Ni (c), Ca (d) and Mg (e) concentration profiles measured by DGT (O) and *in situ* dialysis (●) in the L. Tantaré water column in June 1999. Tracer diffusion coefficients coefficients (wD_M and sD_M) were used to calculate DGT metal concentrations. The two horizontal dashed lines separate the epilimnion, metalimnion and hypolimnion.

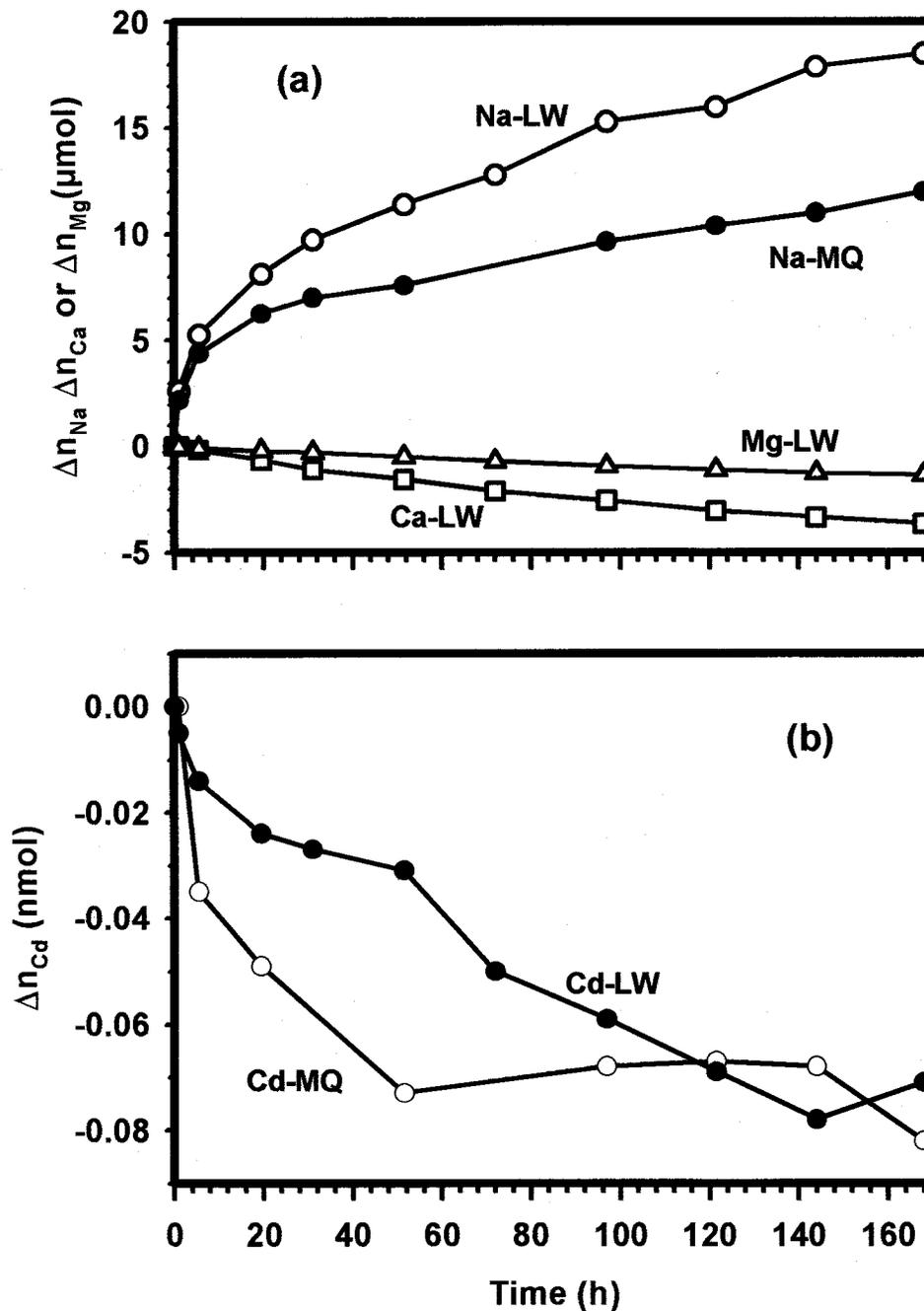


Figure 4. Time-dependence of the number of moles of Na (a), Ca (a), Mg (a) and Cd (b) released to or removed from the external solution by two DGT samplers deployed for a long time in a small volume of solution (300 mL) of either Milli-Q water (MQ) or filtered L. Tantaré water (LW).

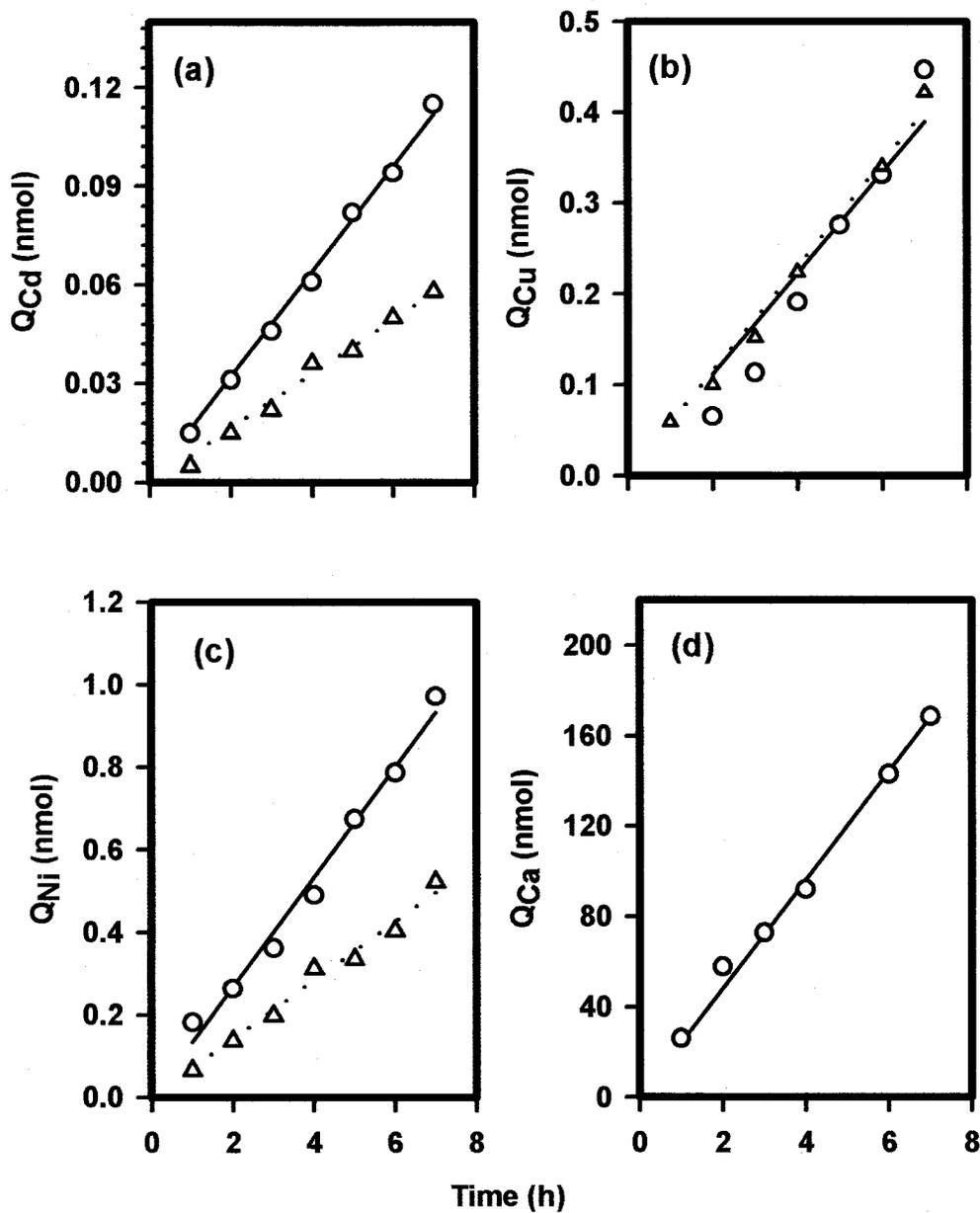


Figure 5. Time-dependence of the number of moles of Cd (a), Cu (b), Ni (c) and Ca (d) fixed by DGT samplers deployed for a short time in a large volume (6 L) of either 10^{-2} M $NaNO_3$ (Δ) or filtered L. Tantaré water (O).

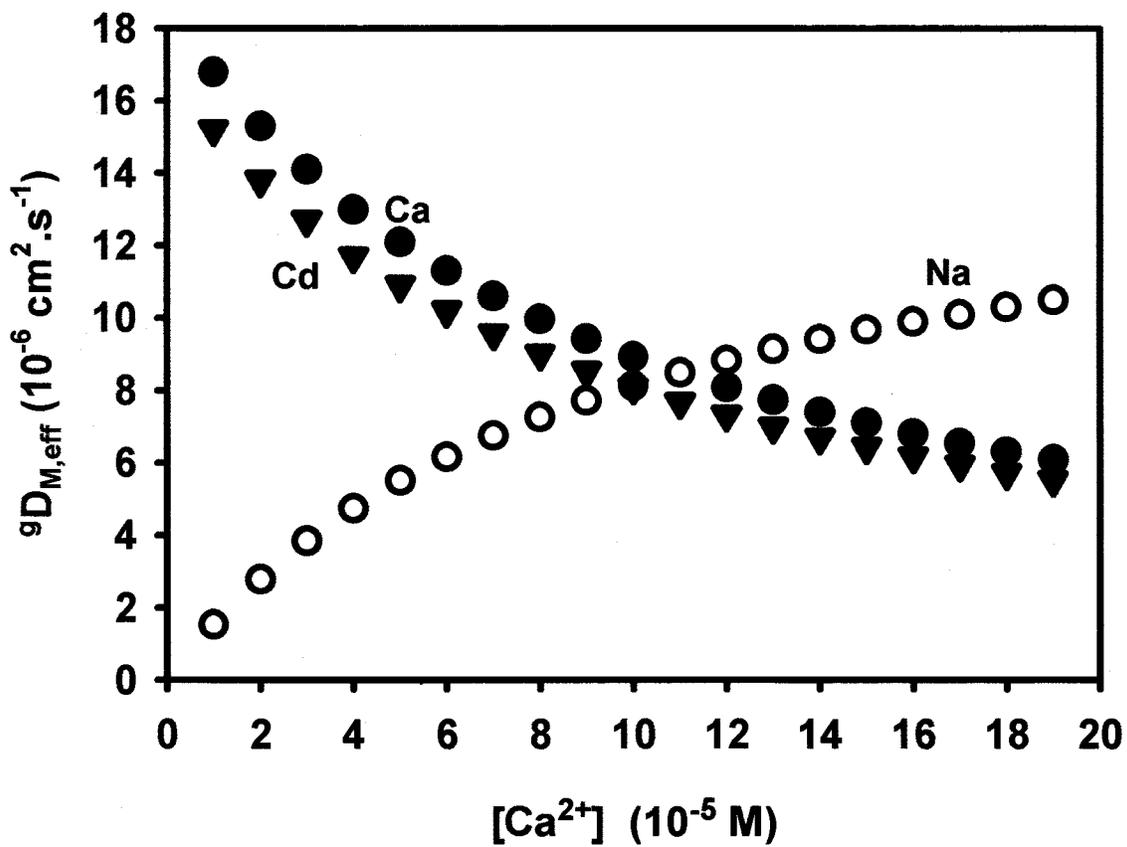
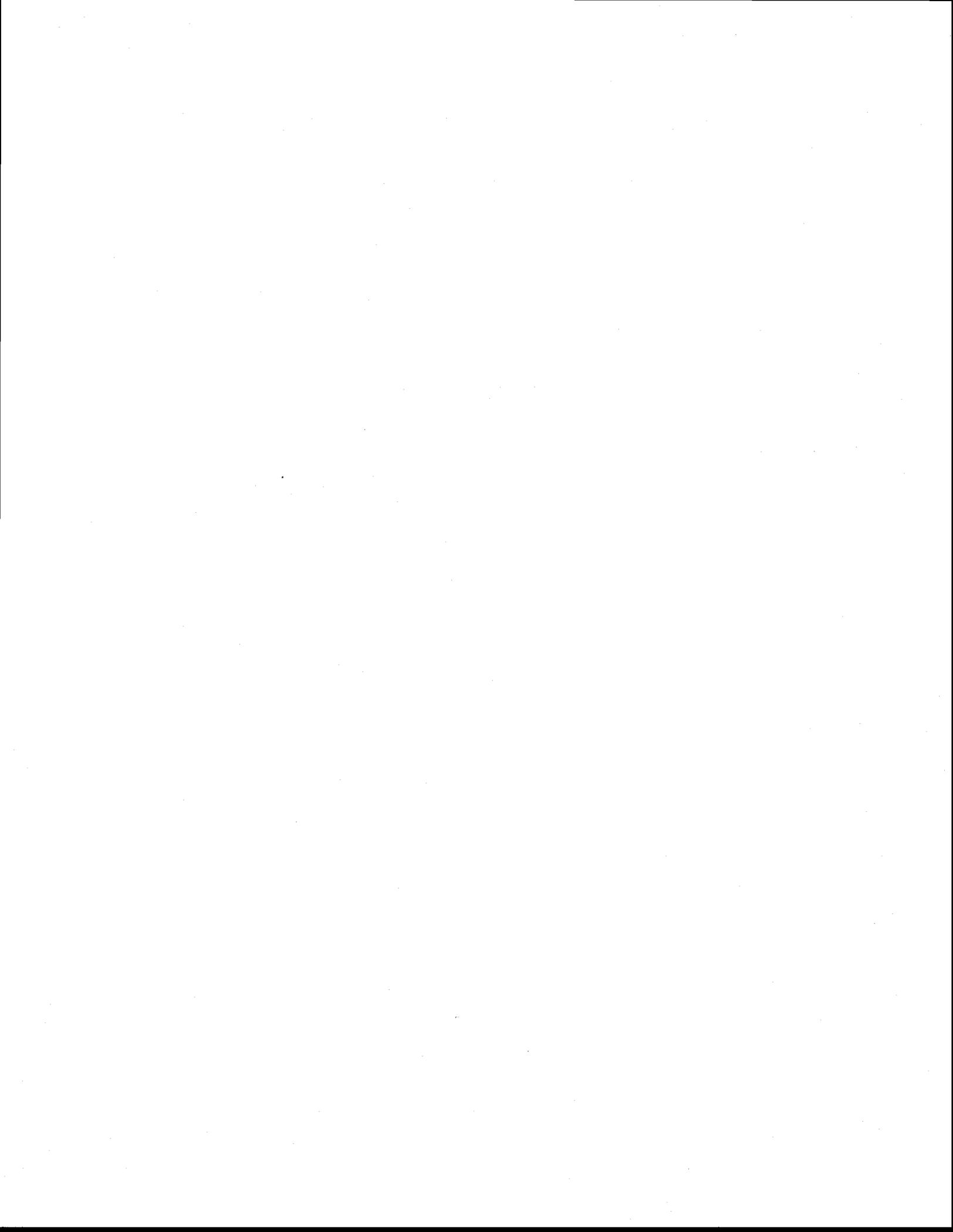


Figure 6. Prediction with Eq. 8 of the effective diffusion coefficients of Cd, Na and Ca in diffusive gels of DGT units deployed in solutions comprising $10^{-7} \text{ M Cd}^{2+}$ and various concentrations of Ca^{2+} .

**CHAPITRE 3 : Cadmium deposition and mobility in the
sediments of an acidic oligotrophic lake**

**To be submitted to Geochimica et Cosmochimica Acta
May 2001**

Ma. Catalina Alfaro-De la Torre, André Tessier



Chapitre 3

Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake

To be submitted to:

Geochimica et Cosmochimica Acta

M. Catalina Alfaro-De la Torre and André Tessier

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

Résumé du Chapitre 3

Une carotte de sédiments datés provenant de la zone profonde d'un lac acide oligotrophe a été analysée pour Cd ainsi que pour Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Ti et carbone et azote total. L'eau surnageante et interstitielle a été échantillonnée à 6 occasions au même site et les profils verticaux des concentrations de Cd, sulfure, SO_4^{2-} , Fe, Mn, Ca, Mg, carbone organique et inorganique y ont été déterminés. Ces données géochimiques extensives sont utilisées, en combinaison avec des informations sur les animaux benthiques, pour comprendre les enregistrements sédimentaires de la pollution en Cd. La variation des flux de Ca et Mg en fonction de la profondeur dans les sédiments indique que le lac a souffert d'une acidification progressive à partir d'environ 1950. Le taux actuel d'accumulation de Cd ($J_{\text{acc}} = 5.2 \times 10^{-11}$ moles $\text{cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) dans les sédiments peut être considéré comme la somme du flux de Cd déposé avec les particules ($J_{\text{S}} = 3.1 \times 10^{-11}$ moles $\text{cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) et des flux de Cd dissous à travers l'interface sédiment-eau dus à la diffusion moléculaire ($J_{\text{D}} = 1.8 \times 10^{-11}$ moles $\text{cm}^{-2} \text{an}^{-1}$), à la bioturbation ($J_{\text{B}} = 1.0 \times 10^{-14}$ moles $\text{cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) et à la bioirrigation ($J_{\text{I}} = 0.3 \times 10^{-11}$ moles $\text{cm}^{-2} \text{an}^{-1}$). La forme du profil vertical de la concentration de Cd total en fonction de la profondeur dans le sédiment semble être déterminée principalement par des variations historiques des apports atmosphériques sur le lac et en moindre importance, par le transport post-déposition à travers l'interface sédiment-eau dû à la diffusion moléculaire et probablement à la bioirrigation.

Mots clés: Cadmium; Sédiment; Lac; Diagenèse; Datation; Bioturbation; Bioirrigation; Géochronologie

Abstract

A dated core from the profundal zone in a pristine oligotrophic acidic lake was analysed for Cd as well as for Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Ti and total carbon and nitrogen. Overlying water and porewater samples were also obtained on six occasions at the same site, and yielded vertical profiles of pH and dissolved Cd, sulfide, SO_4^{2-} , Fe, Mn, Ca, Mg, organic and inorganic carbon concentrations. These extensive porewater and sediment geochemical data were used, together with information on infaunal benthos, in an attempt to decipher the sedimentary record of Cd contamination. Depth variation of Ca and Mg fluxes to sediments indicate that the lake suffered from progressive acidification starting about 1950. The present-day accumulation rate of Cd ($J_{\text{acc}} = 5.2 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) in the sediments is the sum of the flux of Cd deposited with settling particles ($J_{\text{S}} = 3.1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) and the fluxes of dissolved Cd across the sediment-water interface due to molecular diffusion ($J_{\text{D}} = 1.8 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), bioturbation ($J_{\text{B}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) and bioirrigation ($J_{\text{I}} = 0.3 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). The shape of the vertical profile of total Cd concentration with depth in the sediment appears to be mainly determined by its input history, and to a lesser extent by the post-depositional transport of the metal across the sediment-water interface by molecular diffusion and probably by bioirrigation.

Keywords: cadmium; sediment; lake; diagenesis; dating; bioturbation; bioirrigation; geochronology

1. Introduction

Human activities such as metal mining, smelting and finishing, refuse incineration, burning of fossil fuels, and agriculture have greatly increased the fluxes of trace metals to the aquatic environment both directly and indirectly via the atmosphere (Nriagu and Pacyna, 1988; Pacyna et al., 1995). Of particular concern are increases over the past 100 years in atmospheric emission that can cause significant contamination on regional or global scales following long-range transport of metals and their deposition at remote sites. The sediments of lakes are an important sink for anthropogenic trace metals of atmospheric origin and accordingly record the deposition history of these metals. Consistent with this idea is the fact that sediment metal concentrations typically increase from deeper sediments towards the sediment-water interface (Nriagu et al., 1982; Nriagu and Rao, 1987; Gobeil, 1999; Gobeil et al., 1999; Evans et al., 1983; Wong et al., 1984). However, the interpretation of such profiles is complex because several processes occur simultaneously that could contribute to shaping metal concentration profiles in lake sediments.

Thus, processes involved in the transport of trace metals and other sediment constituents to the coring site should be considered when interpreting sediment trace metal concentration profiles. For example, mass accumulation rates of the inorganic or organic matrices of sediments can vary with time due to increased runoff as a consequence of either deforestation, forest fires or other human-mediated changes (Martin et al., 2000); increased sedimentation rates of these matrices can dilute anthropogenic metals in sediments. Furthermore, scavenging of metals in the water column by settling particles and sediment focussing can vary with time due to changes in lake conditions brought about by acidification of the water column or by eutrophication (Norton and Kahl, 1991).

Various complex diagenetic processes can also have a strong influence on sedimentary trace metal concentration profiles. Diffusion of metal to a sink located below the sediment-water interface can occur if dissolved metal concentrations are higher in the water column than in porewaters (Carignan and Nriagu, 1985; Carignan and Tessier,

1985); this diagenetic process can create sub-surface peaks in sedimentary trace metals that could be erroneously attributed to variations in metal deposition. Trace metals can also be mobilized after their deposition and then either relocalized in the sediment column (Gobeil et al., 1987; Gobeil and Cossa, 1993; McCorkle and Klinkhammer, 1991) or diffuse to the water column (Gobeil et al., 1987; Rosenthal et al., 1995; Morfett et al., 1988). Redox reactions of other compounds such as the degradation of labile organic matter and the recycling of iron and manganese oxyhydroxides (Davison, 1993; Carignan and Tessier, 1988) in the upper layers of the sediment column can also influence the sediment concentration of a given trace metal. The upper layers of sediments can be mixed by physical processes due to the burrowing and feeding activities of benthic organisms (Matisoff, 1995); these mixing processes tend to homogenize metal concentrations in the mixing zone (Matisoff, 1995). Most benthic animals pump oxygenated water through their burrows to satisfy their respiration and feeding needs. This advective transport of fluid enhances the exchange of dissolved metal between the water column and porewaters (Matisoff, 1995); it can also promote redox reactions involving metals and increase mobilisation of metals to porewaters (Aller and Yingst, 1978).

The above considerations indicate that the correct interpretation of trace metal concentration profiles in terms of an anthropogenic emission chronology calls for a comprehensive set of geochemical and biological data. Despite the evident complexity of these processes, the relative contribution of trace metals from anthropogenic sources is often inferred solely from sediment trace metal concentration profiles (Blais et al., 1998; Heyvaert et al., 2000; Wong et al., 1984). Because conclusions drawn from the interpretation of trace metal profiles have serious ecological and economic implications, it is important to carefully examine the assumptions underlying such interpretations. In the present study, we use extensive porewater and sediment geochemical data as well as information on the infaunal benthos to interpret the Cd concentration profile in a dated core obtained from a pristine oligotrophic lake located on the Canadian Precambrian Shield.

2. Study Site

Lake Tantaré (47°04'N, 71°32'W) is a small (1.1 km²), headwater, acidic (pH 5.3-5.6), and oligotrophic (Chl a 0.2-0.9 nM; total phosphorus <5nM; planktonic primary production of 50 mg C m⁻² d⁻¹; Hare et al., 1994; Alfaro-De la Torre, unpublished results) lake located in an ecological reserve about 40 km northwest of Quebec City, QC, Canada (Fig. 1). This dimictic lake has 4 basins connected by shallow channels. The present study took place at the deepest site (15 m) in the westernmost basin of L. Tantaré (Fig. 1) which has the following physical characteristics: volume of 1.08x10⁶ m³, maximum depth of 15 m, mean depth of 7.4 m, and water residence time of 78 d. At the coring site, the sediments support a small number of invertebrates (density of 1690±180 animals m⁻²), the major taxon being the chironomid *Sergentia coracina* (density 1080±140 animals m⁻²) (Hare et al., 1994). Aquatic plants (mainly *Isoetes*) are abundant in the 0 to 7 m zone and algal mats (*Mougeotia*) are present between 7 and 9 m. During stratification periods, [O₂] decreases progressively in the hypolimnion of this basin, but it does not become anoxic. The lake is covered with ice from the beginning of December to early May.

Most of the small drainage basin of L. Tantaré (9.2 km²) is located within the limits of the Tantaré Ecological Reserve (Fig. 1) created in 1978 for nature conservation and scientific research. The Reserve is accessible only by one narrow road and the watershed is uninhabited. At the southern limit of the Precambrian Laurentide plateau, the watershed has a mixed forest typical of the St. Lawrence Lowlands (maple, yellow birch) and the boreal forest (fir, spruce, white birch) and the soils are mostly humo-ferric podzols (Ouellet and Jones, 1983; Payette et al., 1990). Selective tree cutting occurred in about 2% of the watershed between 1961 and 1972 (Fig. 1). No forest fires have been documented in the watershed since records began in 1940 (J. Fortin, Ministry of Natural Resources of Quebec, personal communication). The watershed belongs to the Grenville geological province and is underlain by crystalline metamorphic bedrock of the Precambrian Shield, overlain by a thin layer of till of variable thickness (MEQ, 1990). It is characterized by a rough topography with elevation varying between 450 (lake) and 730 m. The mean annual temperature is 3.2 °C and the average (from 1984-1994) total annual

precipitation was 1015 mm, of which about 435 mm fell as snow (Ouellet and Jones, 1983).

3. Methods

3.1 Sampling

Sediment, overlying water and porewaters were sampled from 1997 to 1999. Labware and material for sampling porewater were cleaned in diluted (7-15% v/v) HNO₃ and rinsed with ultrapure MilliQ water (>18 MΩ cm) prior to use.

3.1.1 Sediment cores

Two sediment cores were collected in October 1997 by divers using 9.5 cm internal diameter Plexiglas tubes. Within 2 h, cores were extruded and sectioned at 0.5-cm intervals from the sediment surface to 10 cm and at 1-cm intervals from 10 to 20 cm. Core slices were placed in 100 mL plastic vials, kept at 4°C during their transport to the laboratory, frozen within 3 h and kept frozen until freeze-dried.

3.1.2 Porewaters and overlying water

Acrylic porewater samplers (1-cm vertical resolution peepers; comprising two columns of 4-mL cells) were deployed (3 peepers; left in place for 2 weeks) on 6 occasions between 1997 and 1999 (28 August and 6 October 1997, 7 May, 28 May and 2 July 1998 and 28 May 1999) during the ice-free period to collect porewater and overlying water. Peepers were deaerated with N₂ for a minimum of 15 d prior to filling the cells with MilliQ water and covering them with a hydrophilic polysulfonate membrane (Gelman HT-200; 0.2µm); the assembled samplers were replaced under a nitrogen atmosphere again for at least one week to insure removal of traces of O₂ prior to their placement in lake sediments (Carignan et al., 1994a).

Upon retrieval, peepers were sampled immediately for the measurement of pH and total dissolved concentrations of Cd, sulfide (ΣS(-II)), SO₄²⁻, Fe, Mn, Ca, Mg, organic

carbon (DOC) and inorganic carbon (ΣCO_2). Samples (1 mL) for $[\Sigma\text{S}(-\text{II})]$ measurements were collected first (within 2 min) from the cells of the first column with N_2 -purged polypropylene syringes and injected through a Teflon septum into 2-mL N_2 -purged vials containing 0.0027 M $\text{N,N}'$ -dimethyl-p-phenylenediamine sulfate (Eastman Kodak) and 0.0055 M FeCl_3 (40 μL of each). Blanks were prepared in the field by injecting MilliQ water into vials containing the same reactants. Samples and blanks were stored at 4°C in the dark for their transport to the laboratory. Samples for the analysis of ΣCO_2 and DOC (1 mL) were collected from the same cells with N_2 -purged polypropylene syringes and injected through a Teflon septum into 4-mL He-purged and preacidified (40 μL HCl 10%) amber glass vials. Samples (1 mL) for pH measurements were also collected from the same cells with 1-mL plastic syringes and the pH was measured within 10-30 min in the field with a combination microelectrode (Microelectrode Inc. Model MI-710) or with a combination semi-microelectrode (VWR gel-filled). The remaining 1 mL of water in the cells was collected for SO_4^{2-} measurement using a Gilson pipette equipped with a plastic tip and injected into pre-rinsed polypropylene Eppendorf tubes. Samples (3 mL) for the measurement of Cd and major cations were obtained from cells of the second column by piercing the membrane with a Gilson pipette fitted with an acid washed plastic tip and injected into pre-washed and pre-acidified (45 μL of 1.5 M HNO_3 ; Anachemia Environmental grade; final pH <2.5) 4-mL high-density polyethylene (HDPE) vials.

3.2 Analyses

3.2.1 Sediments

Freeze-dried sediment sub-samples from one core were completely digested with a mixture of hydrofluoric, nitric and perchloric acids in Teflon beakers. Concentrations of Fe, Mn, Ca, Mg, Al and Ti in digested sediments were measured by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES; Vista AX CCD) and those of Cd and Pb were measured by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAA; Perkin-Elmer SIMAA 6000; Zeeman correction). Certified reference materials (Mess-2 and PACS-2 from National Research Council of Canada, SRM 2704 from National Institute of

Standards and Technology) were regularly submitted to the same digestion procedure as sediments and analyses of Cd and Pb were within 8% and 10% of the certified values, respectively. Total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) were measured using a NCS analyser (Carlo Erba Model NA-1500).

Freeze-dried samples from a second core were placed in sealed Al vials. After at least 1 month to allow secular equilibrium of ^{222}Rn and ^{214}Pb with ^{226}Ra to be reached, the radioisotopes ^{137}Cs , ^{241}Am and ^{210}Pb were measured by Compton-suppressed gamma spectrometry and corrected for sample geometry and self-absorption (Canberra equipment; Carignan et al., 1994b). Counting efficiencies were determined by labelling dry sediment samples (bulk densities of $0.5 - 1.6 \text{ g.cm}^{-3}$) with standard solutions (Amersham) of mixed nuclides (QCY.48), ^{210}Pb (RBZ.44), and ^{226}Ra (RAY.44). Radioisotopes were measured at 46.7 keV (^{210}Pb), 59.5 keV (^{241}Am), 343 keV (^{214}Pb) and 662 keV (^{137}Cs) and unsupported ^{210}Pb activity ($^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$) was obtained by subtracting, from total ^{210}Pb activity, the ^{226}Ra -supported ^{210}Pb activity as measured by ^{214}Pb activities at secular equilibrium.

We determined the net dry mass of material delivered to the sediment (m_n ; g per sediment interval) as follows:

$$m_n = m_t - m_{\text{Fe}} \quad (1)$$

where m_t and m_{Fe} (g per sediment interval) are the total dry mass and that of excess Fe oxyhydroxydes, respectively; 'excess Fe' corresponds to the enrichment of Fe from the sediment-water interface to a few centimeters below, compared to Fe concentrations measured at greater depths. This enrichment is due to recycling of this element (see section 5.1 below). Diagenetically-formed Fe oxyhydroxide temporarily dilutes the concentrations of all elements supplied to the sediment from the water column. Consequently, m_n values were used to calculate element (including radiometal) concentrations as well as cumulative mass of sediments (m_c). In using Eqn. 1, we assumed that excess Fe was in the form of $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. This correction to the sediment mass amounts to a maximum of 12% at the sediment-water interface and becomes vanishingly small at about 5 cm below the interface.

3.2.2 Porewaters

The detection limits are defined as 2.5 times the standard deviation of a sample of low concentration. Cadmium was measured by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS, Perkin Elmer SIMAA 6000); due to the low Cd concentrations, we used a multiple injection technique. A detection limit of 0.04 nM was obtained with this technique. Blanks and certified samples (1643d from the National Institute of Standards and Technology, NIST, and SLRS-3 from the National Research Council Canada, NRCC) were used on a regular basis to ascertain the accuracy of the porewater Cd measurements. Analyses of Cd in certified samples were within 15% of the certified values. Major cations (Ca, Mg, Na, K) and higher Fe and Mn concentrations were determined by Inductively Coupled Plasma (ICP-AES, Vista AX CCD); low concentrations of Fe (<1 μM) and Mn (<0.5 μM) were measured GFAAS (Varian SpectrAA-30; GTA-96) with detection limits of 7 nM for both Mn and Fe.

Sulfide concentrations [$\Sigma\text{S}(-\text{II})$] were measured, within 4-6 h of collection, by colorimetry (660 nm; Cline, 1969) in a 2-cm flowcell (Technicon Auto Analyser II); the detection limit was 4 nM. Dissolved inorganic carbon was measured by gas chromatography (Perkin-Elmer Sigma 600; Porapak-Q column; detection limit 0.08 mM) and DOC with a carbon analyser (Shimadzu TOC-5000A; detection limit 0.02 mM); sulfate concentrations were determined by ion chromatography (Dionex IONPAC AS14 Suppressed Conductivity ASRS-II; detection limit 0.12 μM).

4. Results

4.1 Chronology of sedimentation

The plots of $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$, ^{137}Cs and ^{241}Am activities vs. depth are shown in Fig. 2a. The concentration of total ^{210}Pb decreases progressively from 1.6 Bq g^{-1} at a depth of 0.25 cm to levels close to those supported by ^{226}Ra at depths below 13.5 cm. To establish the ^{210}Pb chronology, we first applied the constant rate of supply (CRS) model (Oldfield and Appleby, 1984; Robbins and Herche, 1993) to the data shown in Fig. 2a. This exercise led

to mass accumulation rate of sediments (R_m) values varying between 2 to 8 mg cm⁻² yr⁻¹ over the last 150 years; such a large variation in R_m is a very unlikely scenario for the pristine L. Tantaré. Figure 2b shows that close agreement is obtained, even if different measurement methods were used, between ²¹⁰Pb_{un} concentrations from this study and those obtained at the same site 13 yr earlier by Carignan and Tessier (1985) once adjusted to our sampling date. Carignan and Tessier (1985) obtained ²¹⁰Pb by measuring its decay product, ²¹⁰Po (Eakins and Morrison, 1978); that method, contrary to the one used in the present study, assumes that the correction for supported ²¹⁰Pb is constant at all depths. Figure 2b suggests that a higher deposition event occurred between 4.25 cm and 4.75 cm. If the ²¹⁰Pb_{un} data from this depth interval are removed, linear plots of log ²¹⁰Pb_{un} vs. depth or vs. cumulative mass result, in agreement with the CFCS (constant flux constant sedimentation) model. We thus adopted this model which yielded $R_m=6.94\pm0.20$ mg cm⁻² yr⁻¹ and a sedimentation rate, $R_s=0.108\pm0.002$ cm yr⁻¹.

Dates using the CFCS ²¹⁰Pb geochronology models are inconsistent with the known discernable events in North America involving ¹³⁷Cs and ²⁴¹Am, i.e., initial input about 1953 and maximum fallout from nuclear weapons in 1963. The peaks of ¹³⁷Cs and ²⁴¹Am are shallower and activities of the two radionuclides occurred deeper than predicted by the ²¹⁰Pb model. The occurrence of ¹³⁷Cs and ²⁴¹Am at much greater depths (~10 and 8 cm, respectively) than expected (about 5 cm) is an indication of post-depositional mobility; this contention is supported by the two profiles that do not display sharp peaks as expected from the known input history (Appleby et al., 1991). Such a behaviour of ¹³⁷Cs has been reported for a large number of lakes of New England and Norway (Davis et al., 1984) and for Canadian Shield lakes (Anderson et al., 1987). Crusius and Anderson (1995) also showed that Pu (²⁴¹Am is the daughter product of ²⁴¹Pu) is mobile in Precambrian Shield lake sediments, although to a lesser extent than Cs. The shift of the ¹³⁷Cs peak to a shallower depth (about 2.25 cm; see Fig. 2a) than expected from ²¹⁰Pb chronology (about 3.7 cm) has been observed for a large number of lakes including Canadian Shield lakes (Davis et al., 1984; Anderson et al., 1987). It has been attributed to the redistribution of ¹³⁷Cs initially incorporated in the epilimnion sediments; this tracer has a low affinity for settling particles and has a tendency to react with littoral sediments.

Winnowing of fine littoral sediments and their transport to deeper parts of the lake provides an additional supply of ^{137}Cs to the deeper site and may delay its peak (Anderson et al., 1987). Retardation of the peak can also be caused by recycling of Cs in the catchment (Davis et al., 1984). The upward shift of ^{241}Am is more difficult to explain since Pu is reputed to be delivered more rapidly than Cs to the deep sediments (Crusius and Anderson, 1995).

Stable lead can also be used as a stratigraphic marker to corroborate predicted ^{210}Pb dates. In North America, anthropogenic Pb has been emitted to the atmosphere mainly by combustion of coal and leaded gasoline and by smelting activities (Edgington and Robbins, 1976; Nriagu, 1990). However, the occurrence of stable Pb events has not been as securely dated as those of ^{137}Cs and ^{241}Am since long-term monitoring of Pb in precipitation or in the atmosphere has not been performed. Sediment lead concentration profiles are often characterised by a well defined peak attributed to the phasing out of leaded gasoline in the 1970s; suggested dates for the occurrence of this event vary between 1973 and 1975 for Canada (SRC, 1985; Nriagu, 1990), and between 1972 and 1975 for the USA (Eisenreich et al., 1986; Blais et al., 1998; Nriagu, 1990; Heyvaert et al., 2000; US EPA, 1995). Figure 3a shows a peak in total Pb at a depth of 2.75 cm which corresponds to the predicted dates of 1972 ± 1 by the CFCS model.

4.2 Solid phase and dissolved concentration profiles

The depth profiles of sedimentary Pb and Cd concentrations are displayed in Fig. 3, and those of Fe, Mn, Ti, Al, Ca, Mg, organic carbon (C_{org}) and total nitrogen (N_{T}) in Fig. 4. According to Fig. 4g, the molar ratio $C_{\text{org}}:N$ is high and relatively constant with depth (mean value $\pm\text{SD} = 15.5 \pm 0.5$). High C/N ratios have also been reported for lakes in the Canadian Shield (e.g., ratios of 11-15 by Wong et al., 1984). This ratio is similar to that of 17.5 reported for humic substances (Buffle, 1988) and is higher than the Redfield ratio for phytoplankton (6.67; Stumm and Morgan, 1996). This ratio increases with time after phytoplankton death due to preferential loss of proteinaceous material during mineralisation of organic matter; however, lower C/N ratios than observed here are

reported for lakes where organic matter is mainly allochthonous (see for example Hamilton-Taylor et al. (1984) and Sigg et al. (1987)). Also, concentration of organic carbon in the settling particles of this lake is not correlated with primary production nor with deposition rate of settling particles (Alfaro de la Torre, unpublished results). Thus, it is reasonable to assume that most of the sediment C_{org} in L. Tantaré is allochthonous and is from humic substances (HS); the ratio C/N in settling particles collected in the water column of this lake is 13 ± 2 (mean value \pm SD; results not shown). Assuming that HS has 50% C (Buffle, 1988), we calculated the concentrations of Fe, Mn, Ca, Mg, Ti and Al in the inorganic matrix; this is equivalent to measuring the concentration of these elements after combustion of the organic matter. Thus, Fig. 4 displays concentrations of element "i" expressed with respect to the dry weight of both total sediment ($\{i\}_T$) and inorganic fraction ($\{i\}_{in}$). Apparent accumulation rates (J_{app}^i , mol cm⁻² yr⁻¹) of Ti, Mn, Ca and Mg are shown in Fig. 5; they were calculated by:

$$J_{app}^i = R_m \{i\} \quad (2)$$

where $\{i\}$ is the concentration of element "i". The term "apparent" is used because Eqn. 2 does not consider post-depositional processes. In calculating the fluxes, we did not consider the concentration data from the 4.25-4.75 cm depth interval which were related to the rapid sediment deposition event. The dates indicated in Figs. 4 - 5 were assigned with the CFCS model. An example of porewater pH and SO_4^{2-} , $\Sigma S(-II)$, Ca, Mg, Fe and Mn concentration profiles measured in July 1998 is shown in Fig. 6; profiles obtained at other dates did not differ much from those shown in Fig. 6 and are discussed below (section 5.1); Cd concentration profiles obtained for all sampling dates are displayed in Fig. 7.

5. Discussion

5.1 Sedimentary record of changes in sediment composition

Sediment Al, Ca, Fe, Mg, Mn and Ti originate primarily from erosion of the drainage basin and from atmospheric deposition on the lake surface or in the catchment; an

additional possibly important source for C_{org} and N_T is primary productivity in the water column. The sediment concentration profiles of these elements (Fig. 4) depend not only on the input history of the element to the lake but also on diagenetic reactions such as the redox-driven migration of Fe and mineralisation of labile organic matter. The sedimentary Fe concentration profiles (Fig. 4b) exhibits higher iron concentrations from the sediment-water interface to 2.5 cm below than at greater depths. This subsurface Fe enrichment is attributed to diagenetic processes involving reduction of reactive Fe(III) solid phases in the lower sediment strata, upward diffusion of porewater Fe(II) and oxidation and fixation in the top oxic sediment. Dissolved iron profiles (Fig. 6a and profiles not shown for other sampling dates) support such an iron cycling mechanism. The effect of this diagenetic process is to dilute the sediment matrix by up to 12% in the surface layer of sediments if we assume that the solid form is $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Thus, it is difficult to understand the long-term changes in geochemical variables by considering only the element concentration profiles individually because they are dependent upon others. Normalisation with respect to the concentration of a relatively inert element (e.g., Ti or Al) and expression of the data as element accumulation rates (fluxes) are useful complements to the interpretation.

The depth profile of $\{\text{Al}\}_{\text{in}}$ (Fig. 4e) indicates that the proportion of Al remained relatively constant in the inorganic matrix with the exception of a peak at 11.5 cm observed also in Fig. 4 for all the components of the inorganic matrix that we measured. The profiles of $\{\text{Mn}\}_{\text{in}}$, $\{\text{Ca}\}_{\text{in}}$, $\{\text{Mg}\}_{\text{in}}$ and $\{\text{Ti}\}_{\text{in}}$, display a trend similar to that of $\{\text{Al}\}_{\text{in}}$ from 8.75 cm downward (Fig 4a, c, d and f); however, the upper part of their profiles differs from that of $\{\text{Al}\}_{\text{in}}$. If sedimentary Al is assumed to originate mainly from erosion of the catchment, then the increase in $\{\text{Ti}\}_{\text{in}}$, $\{\text{Mn}\}_{\text{in}}$ and $\{\text{Mg}\}_{\text{in}}$ relative to $\{\text{Al}\}_{\text{in}}$ indicates another source for these elements which is probably of anthropogenic origin. The anthropogenic contribution ($\{i\}_x^a$) to the concentration of an element "i" at depth x ($\{i\}_x$) can be estimated as follows (Norton and Kahl, 1991):

$$\{i\}_x^a = \{i\}_x - \{i\}_b \cdot \frac{\{\text{Al}\}_x}{\{\text{Al}\}_b} \quad (3)$$

where the background values for species "i" and Al, identified by the index "b", are taken as the average values of concentrations from depths 13.5 cm downward (<1872); these concentrations are assumed to have been contributed only from geology. In this calculation, it is also assumed that all Al is from erosion of the catchment, and that the geologic component of element "i" was contributed at any depth in constant proportion to Al. We chose Al rather than Ti (Norton and Kahl, 1991) to estimate the geologic contributions because the depth concentration profiles of Ti (Fig. 4f) suggest an anthropogenic contribution, which does not seem to be the case for Al (Fig. 4e). The concentrations of Ti and Mg contributed by anthropogenic sources as calculated with Eqn. 3 are important (Fig. 4d and f); the upward increase of $\{Mn\}^a$ in the top 1.75 cm (Fig. 4a) should be ascribed to diagenetic remobilisation by a redox process similar to that of Fe rather than to an anthropogenic contribution. The values of $\{i\}_x^a$ multiplied by R_m yield fluxes of Ti and Mg contributed to the sediment from anthropogenic sources (Fig. 5 a, b and c). Figure 5 indicates that the measurable positive anthropogenic contribution to the supply of sedimentary Ti and Mg began at about 1910 (depth of about 9.5 cm); it may be related to global contamination or to the installation (~1918) of the Canadian Forces Base in Valcartier which borders the reserve to the east and to the settlement and development of small villages close to the ecological reserve (Shannon, 17 km southeast; Valcartier, 13 km southeast; Tewkesbury, 9 km east). These elements are found (Norton and Kahl, 1987) in soil dust (Ti, Mg) and aerosols originating from fossil fuel consumption (Ti). The fluxes of atmospheric Ti and Mg shown in Fig. 5a,b,c fall within the range of depositional fluxes of these elements reported for dated ombrotrophic peat bogs from New England and Finland (Table 1); these bogs are reputed to receive their inorganic matrix components from atmospheric deposition alone. It is thus plausible that atmospheric deposition of Mg and Ti has been responsible for the recent increase of these elements observed in the sediments of L. Tantaré.

Profiles of $\{Ca\}_in$ and $\{Mg\}_in$ or $\{Mg\}_T$ (Fig 4c and d) show a sharp decline starting about 1949 ± 1 (5.25 cm if the 4.25 - 4.75 cm interval is removed) for Ca and 1976 ± 0.5 (2.25 cm) for Mg. Similar profiles have been reported for acidic lakes, and the

decrease in Ca and Mg concentrations in recent sediment layers (starting in North America about 1950 for Ca; Norton and Kahl, 1987) has been attributed to progressive acidification of the ecosystems. It has been speculated that it could have resulted from solubilization of these metals in the drainage basin, their release to the water column from the settling particles, their less effective scavenging from the water column due to the lower pH or their dissolution from the sediment column. Figure 5d indicates that the anthropogenic fluxes of Ca calculated with Eqns. 2 and 3 are negative for the more recent part of the sediment column, indicating a deficit of Ca with respect to its geological flux contribution. The estimated present-day deficit of Ca is ca. $200 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Fig. 5 d); this loss by acidification represents a minimum value since atmospheric deposition of Ca cannot be taken into account in the estimation of the deficit. The diffusive fluxes of Ca and Mg to the overlying water (Fig. 6c and d) and dissolved Ca and Mg profiles obtained at other dates) were calculated from the Fick's first law:

$$J_D = -\phi D \frac{dC}{dx} \quad (4)$$

where ϕ is the porosity, dC/dx is the concentration gradient of Ca or Mg and D is their self-diffusion coefficient in water (Li and Gregory, 1974) corrected for temperature (assumed to be 4°C). Because of the high water content of the sediments (92-95%), we assumed that $\phi = 1$ and we neglected the correction of D for porosity and tortuosity. The contribution of the co-diffusion of the other ions to D (Tessier et al., 1994) was small (<1%) and we neglected it. We obtained $J_D^{\text{Ca}} = 1870 \pm 1100 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, i.e., much higher than needed to explain the present-day deficit of Ca shown in Fig. 5d and $J_D^{\text{Mg}} = 110 \pm 120 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, which would explain the estimated loss of Mg shown in Fig. 5c (difference between maximum and present-day values of J_a^{Mg} , i.e., $95 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). Thermodynamic calculations with the computer code WHAM (Tipping, 1994) indicate that the porewaters are undersaturated by more than 4 orders of magnitude with respect to the hydroxide and carbonate solid phases of Ca and Mg. The above observations indicate that post-depositional mobility of Ca and Mg is an important process in shaping the recent decrease in solid Ca and Mg due to acidification.

Another notable feature of the concentration profiles shown in Fig. 4 is the peak observed at 11.5 cm for Al, Ca, Fe, Mg, Mn and Ti; concentration of these elements started to increase about 1872, peaked in 1891 and decreased until about 1916. This peak does not show in Fig. 4h for the inorganic and organic matrices. The process responsible for these variations in concentrations is unknown.

5.2 Sedimentary profile of cadmium.

Sediment Cd concentration ($\{Cd\}_T$) increases progressively from a background value of 7.7 nmol g^{-1} (below 13.5 cm) to a maximum of 34.3 nmol g^{-1} at a sediment depth of 4.25 cm and then decreases to a lower than background value of 4.5 nmol g^{-1} at the sediment-water interface (Fig. 3b). The background value of $\{Cd\}_T$ is much higher than its value in the upper continental crust (0.9 nmol g^{-1} ; Wedepohl, 1995); however, it is in the range reported for the deepest sites of lakes located on the Canadian Shield ($3.5\text{-}13.4 \text{ nmol g}^{-1}$; Evans et al., 1983) and for lakes of northern Wisconsin ($5.9\text{-}13.6 \text{ nmol g}^{-1}$; Powell et al., 2000). Maximum $\{Cd\}_T$ divided by the background $\{Cd\}_T$ is 4.5, in the range of values reported for the deepest site of Canadian Shield lakes (2.4-6.5; Evans et al., 1983). Given the history of L. Tantaré watershed, sedimentary Cd in this lake originates mainly from atmospheric deposition and natural erosion and weathering. The maximum enrichment factor (EF) defined as $EF = [\{Cd\}_T/\{Al\}_T]_{\text{sample}}/[\{Cd\}/\{Al\}]_{\text{crust}}$ is 60; such a high EF value implies a strong atmospheric component. Cadmium is emitted to the atmosphere by both natural and anthropogenic sources; soil particulates due to wind erosion represents (~50%) of the total natural emissions in Canada (Richardson, 2000), whereas the anthropogenic sources include the combustion of fossil fuels, nonferrous metal production, steel and iron manufacturing and incineration of refuse (Nriagu and Pacyna, 1988; Pacyna et al., 1995).

The rate of cadmium accumulation in the sediments ($J_{\text{acc}}^{\text{Cd}}$) is the sum of various Cd fluxes to the sediments occurring simultaneously :

$$J_{\text{acc}}^{\text{Cd}} = J_S^{\text{Cd}} + J_D^{\text{Cd}} + J_B^{\text{Cd}} + J_I^{\text{Cd}} \quad (5)$$

where the subscripts S, D, B and I refer to net deposition with settling particles, molecular diffusion, bioturbation, and irrigation, respectively; the last three fluxes involve the transport of dissolved Cd across the sediment-water interface and fixation in the sediment. We examine below the importance of these various Cd fluxes, as well as biological mixing of solids, in shaping the {Cd}_T depth profile.

5.2.1 Bioturbation of solid Cd and its deposition

Bioturbation homogenizes the sediments, spreads metal input pulses and shifts concentration maxima to deeper sediment layers (Guinasso and Schink, 1975). The magnitude of these effects increases with the intensity of bioturbation. Biological mixing is a random process and is treated as diffusion; according to this model, the biodiffusional flux of solid Cd, J_b^{Cd} , can be calculated as (Bernier, 1980):

$$J_b^{Cd} = -D_B \frac{d(Cd)}{dx} \quad (6)$$

where D_B is the biodiffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{yr}^{-1}$) and $d(Cd)/dx$ is the concentration gradient of solid Cd per unit volume of total sediment, i.e., solids plus water. The main problem for calculating accurate J_b values with Eqn. 6 rests on the selection of a D_B value that is characteristic of the site under study. To our knowledge, no values of D_B have been reported for *Sergentia coracina*, the major bioturbating taxon at our coring site (section 2). This animal lives in tubes and feeds on sediments (Coffman and Ferrington, 1996).

However, Matisoff and Wang (2000) have determined, in laboratory experiments, values of D_B for two genera of Chironomidae: *Coelotanypus* sp. ($D_B = 7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ yr}^{-1}$ per individual) and *Chironomus* sp. ($D_B = 63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ yr}^{-1}$ per individual). *Coelotanypus* sp. is a burrowing predator whereas *Chironomus* sp. is a burrowing sediment-feeder (Coffman and Ferrington, 1996). Using in Eqn. 6 these two values of D_B multiplied by the *in situ* population density of *S. coracina* and the $d(Cd)/dx$ values (obtained from the mass of solid material per unit volume of sediment slurry (= 0.06 g cm^{-3}) multiplied by the concentration gradient of {Cd}_T), we calculate that the values of J_b^{Cd} would be 0.05 –

$0.45 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. These J_b^{Cd} values are small compared to surficial $J_{\text{app}}^{\text{Cd}}$ ($3.1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ for the top 0.5 cm; Fig. 3b), leading to ratios $J_b^{\text{Cd}} / J_{\text{app}}^{\text{Cd}}$ of 0.016 – 0.145. These ratios are probably maxima since: i) D_B values measured by Matisoff and Wang (2000) were at a higher temperature (12 °C) than our field temperature (4 °C) and D_B increases by about a factor of 2 with a 10 °C increase in temperature (Matisoff and Wang, 2000); ii) the values of D_B were obtained in short-term experiments (~30 d) compared to the life time of the organisms in the field ($\geq 1 \text{ yr}$; Tokeshi, 1995), which tends to overestimate the D_B value since the bioturbating activity of the animals is more important when they construct their burrow than later, when they simply live in it; in the field, the fraction of time devoted to building tubes should be smaller than in the laboratory experiment. In addition, it should be noted that $J_b^{\text{Cd}} / J_{\text{acc}}^{\text{Cd}}$ would be even smaller than $J_b^{\text{Cd}} / J_{\text{app}}^{\text{Cd}}$ since $J_{\text{app}}^{\text{Cd}}$ does not take into account the contributions of J_D , J_B and J_I as discussed below.

Guinasso and Schink (1975) described bioturbation in terms of a time-dependent diffusion model that involves the biodiffusion coefficient (D_B), the thickness of the mixing zone (L ; cm) and the sedimentation rate (R_s ; cm yr^{-1}). Their model predicts that the importance of biological mixing in shaping the peak of a conservative contaminant depends on the dimensionless mixing parameter ($G = D_B / LR_s$); they have established that for $G \geq 10$, the mixed layer becomes homogeneous and that for $G \leq 0.1$, negligible mixing takes place before the sediments are buried beyond the reach of bioturbation. We estimate that the value of G at our coring site should fall in the range 0.007-0.063 based on the assumptions: i) $L = 10 \text{ cm}$ (according to Matisoff and Wang (2000), chironomid larvae construct burrows to about 10 cm); ii) the values of $D_B = 7$ and $63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ yr}^{-1}$ per individual determined by Matisoff and Wang (2000) are valid for *Sergentia coracina*; and iii) $R_s = 0.108 \text{ cm yr}^{-1}$.

The calculations for J_b^{Cd} and G suggest that biological mixing should have a negligible effect on the shape of the $\{\text{Cd}\}_T$ -depth profile. This contention is supported by several observations: i) Fig. 4b shows very steep $\{\text{Fe}\}_T$ and $\{\text{Fe}\}_{\text{in}}$ gradients just below the sediment-water interface which are inconsistent with a significant mixing of sediments;

ii) the ^{137}Cs and ^{241}Am peaks (section 4.1) show an upward rather than a downward shift as predicted from biological mixing; iii) the $^{210}\text{Pb}_{\text{m}}$ profiles (Fig. 2a and c) do not show any evidence of a mixing zone. Previous measurements of ^{210}Pb suggested a mixing zone of about 5 cm at this site (Carignan and Tessier, 1985; see also Fig. 2b); however, further accumulation of sediments over the last 13 years indicates little mixing (Fig. 2).

If biological mixing of sediments is negligible, the net present-day deposition of Cd by settling particles (J_{s}^{Cd} ; see Eqn. 5) can be estimated from the product of surficial $\{\text{Cd}\}_{\text{T}}$ (4.5 nmol g^{-1} ; Fig 3b) and the present-day R_{m} value ($0.00694 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; Fig 8a); on this basis, $J_{\text{s}}^{\text{Cd}} = 3.1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. In this calculation, we assume that exchange of Cd between the solution and solid phase (e.g., mobilisation or fixation) is negligible in this sediment layer. This assumption appears to be reasonable based on the mean concentration of Cd ($5.3 \pm 0.6 \text{ nmol g}^{-1}$; Alfaro-De la Torre, unpublished results) in settling particles collected in sediment traps (deployed 2 m above the sediment surface on 7 occasions during the ice-free period).

5.2.2 Transport of dissolved Cd by molecular diffusion, bioturbation and bioirrigation

Chironomids irrigate their burrows with oxygenated overlying water by undulating their body to satisfy their respiration and feeding requirements (Matisoff, 1995); Cd present in the irrigation water can diffuse from the burrows to the adjacent sediments where it can be immobilized. The irrigation activity could thus lead to an increase of porewater [Cd] in the irrigated zone provided that the reaction rate of Cd immobilisation is not faster than its transport to the pore water as a result of irrigation. The importance of the porewater [Cd] increase would depend on factors including abundance, size and activity of the animals.

Porewater profiles of $[\text{Cd}]_{\text{T}}$ (Fig. 7) suggest that the increase of [Cd] occurs seasonally at our study site. The profiles obtained in November (Fig. 7b) show a sharp decrease in $[\text{Cd}]_{\text{T}}$ from 0.3 nM in the overlying water to $\leq 0.04 \text{ nM}$ at 1.5 cm below the sediment-water interface and downward; in contrast, the profiles obtained in May to

September (Fig. 7a, c, d,e, f) show higher porewater [Cd] down to 7-8 cm depth which is a reasonable irrigation depth for chironomids. Cadmium in L. Tantaré sediments is probably immobilized as a sulfide phase since it occurs in the zone where SO_4^{2-} is reduced (Fig. 6f) and dissolved sulfide is present (Fig. 6e). Thermodynamic calculations performed with the computer code WHAM (Tipping, 1994) at depths where $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ and [Cd] were both above detection limits indicate oversaturation (by 0.5 to 2.2 orders of magnitude) of the porewaters with respect to $\text{CdS}(\text{s})$ and suggest that the precipitation of $\text{CdS}(\text{s})$ is not instantaneous.

We hypothesise that the seasonal change in porewater [Cd] shown in Fig. 7 is due to variation in the bioirrigation activity of *S. corracina*. In November, the animals may undergo diapause (inactivity and growth arrest) a condition which occurs widely among chironomid species and which can be driven by factors such as the photoperiod and the food abundance (Tokeshi, 1995). In contrast, the greater availability of food from May to September would promote increased irrigation activity. Pumping of oxygenated overlying water in burrows could also mobilise Cd by oxidising sulfide minerals and organic matter to which Cd was bound. Only one of the [Cd] pore water profiles (empty circles in Fig. 7c) showed a clear Cd sub-surface peak that suggests a mobilization process.

Under steady state conditions molecular diffusion, bioturbation and irrigation can be taken into account by the one-dimensional mass conservation equation (Boudreau, 1997):

$$\frac{d}{dx} \left(\phi(D_s + D_B) \frac{d[\text{Cd}]}{dx} \right) + \phi\alpha([\text{Cd}]_{\text{burrow}} - [\text{Cd}]) + R = 0 \quad (7)$$

where $[\text{Cd}]_{\text{burrow}}$ and $[\text{Cd}]$ are the aqueous concentrations of Cd in the burrow (assumed to be identical to that in the overlying water) and in the porewater, respectively; α is the bioirrigation coefficient (s^{-1}); D_s is the effective diffusion coefficient of Cd, i.e., $D_s = \phi^2 D$ where D is the self-diffusion coefficient of Cd in water corrected for temperature; D_B is

the biodiffusional coefficient; and R is the rate of reaction of Cd (mole $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$). The contributions of advection and burial were neglected in Eqn. 7.

We have estimated the fluxes of Cd across the sediment-water interface due to molecular diffusion, bioturbation and bioirrigation with the code PROFILE (Berg et al., 1998) which solves Eqn. 7 numerically to obtain R values over depth intervals that yield the best fit of the modelled to the experimental [Cd]-depth profiles based on the least squares criteria. As input data to PROFILE, we used: i) the mean ($n=3$) [Cd]-depth profiles shown in Fig. 7 for each sampling date; the November 1997 and July 1998 profiles were shifted 1 cm upward to allow for the maximum [Cd] gradient to occur at the sediment-water interface; ii) $D=3.74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 4°C (Li and Gregory, 1974); iii) $D_B=2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, i.e., the largest value reported by Matisoff and Wang (2000) for chironomids (see section 5.2.1); sediment particles and solution are mixed at the same rate by bioturbation, hence the same D_B value was used for solute as for particles. The bioirrigation coefficient α which is required as input was assumed to vary linearly from α^0 at the sediment surface to 0 at 10 cm (the maximum depth of occurrence of chironomids), and α^0 was calculated from (Boudreau, 1984):

$$\alpha^0 = \frac{D_s r_1}{(r_2^2 - r_1^2)(r_a - r_1)} \quad (8)$$

where r_1 is the radius of an animal's tube, r_2 is half the distance between adjacent tubes if we assume that the tubes are uniformly distributed at the sediment surface, and r_a is the radial distance where the mean [Cd] occurs (taken here as $(r_1 + r_2)/2$). Using $r_1=0.1$ cm and $r_2=1.5$ cm, we obtain $\alpha^0=2.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Our estimated α^0 value agrees reasonably well with those measured by Matisoff and Wang (1998) for the chironomids *Coelotanytus* ($6.3\text{-}9.5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) and *C. plumosus* ($19.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) if allowance is made for the fact that the density of animals was higher in their experimental setup than in L. Tantaré (as reported by Hare et al. (1994)). The values of J_D , J_B and J_I obtained on this basis vary among sampling dates (Table 2); we calculated time-weighted average J values according to:

$$J = \frac{\sum J_i p_i}{\sum p_i} \quad (9)$$

where p_i is the time period to which J_i applies. In this calculation, we assumed that the November 1997 profile applies for the period October 1997 to early May 1998; the other p_i values were obtained by splitting days between sampling dates. Adding these time-weighted average fluxes to the value of J_s^{Cd} ($= 3.11 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) gives, according to Eqn. 5, the present-day $J_{acc}^{Cd} = 5.18 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$.

Based on the flux calculation described above, molecular diffusion, bioturbation and bioirrigation represent presently about 35%, 0.02% and 5% of total Cd accumulation in the sediment of L. Tantaré, respectively. The biodiffusional flux of Cd is negligible compared to J_{acc}^{Cd} . The estimated value of J_I^{Cd} represents probably a maximum since we assumed a linear decrease of α with depth whereas an exponential decrease, which would lead to lower values of J_I^{Cd} , is more likely (Meile et al., 2001). Also, the value of $r_1=0.1$ assumed in the calculation of α^o is probably an upper limit; smaller r_1 values would lead to smaller α^o and J_I^{Cd} values. Finally, in the calculation of J_I^{Cd} , it is assumed that $[Cd]_{burrow}$, due to continuous irrigation of the burrows, is equal to $[Cd]$ in the overlying water, which is unlikely; lower $[Cd]_{burrow}$ would lead to lower values of J_I^{Cd} . High contributions of diffusion to sediment metals such as the one we estimate for Cd have been reported for zinc in L. Tantaré (Carignan and Tessier, 1985) and for Cu, Ni and Zn in L. Clearwater, another acidic lake (Carignan and Nriagu, 1985; Carignan and Tessier, 1985).

Because of post-depositional diffusion and benthic irrigation, the net accumulation of Cd in a given sediment layer is not final until it is buried below about 8 cm depth. We investigated if these two transport processes could significantly affect the J_{app}^{Cd} profile (Fig. 8) after the top layer of sediments has been buried below 8 cm. In this calculation, we assumed that the sedimentation rate remains constant at 0.108 cm yr^{-1} for the next 80 yr, that bioirrigation and diffusion remain constant for this time period and that diffused and bioirrigated Cd are evenly immobilized over the top 1.5 cm and 8 cm, respectively. Figure 8 shows that these two transport processes should significantly modify the J_{app}^{Cd} profile

only in the top 1-cm layer; the increase in J_{app}^{Cd} is due essentially to the contribution of J_D^{Cd} whereas that of bioirrigation is negligible. However, bioirrigation may have been more important in shaping the J_{app}^{Cd} profile during the past period of sharp increase in J_{app}^{Cd} (4-7-cm depth in Figure 8) than presently. Indeed, it is reasonable to assume that during this period [Cd] was also higher than presently, and thus that higher bioirrigation fluxes were occurring down to regions of low {Cd}. This possible increased contribution of irrigation at the bottom of the profile confuses the precise determination of the onset of anthropogenic Cd deposition and may lead to overestimation of background {Cd}.

The possibility that temporal changes in lake geochemistry affected Cd accumulation in the sediment column needs to be considered. L. Tantaré watershed progressively acidified starting in about 1950 (see section 5.1). Increased dissolved Cd concentrations due to watershed and lake acidification should lead to larger J_D^{Cd} and J_I^{Cd} fluxes across the sediment-water interface, lower J_S^{Cd} , and also to larger losses of Cd by lake outflow. Studies on Cd adsorption onto settling particles collected with sediment traps from L. Tantaré showed that a decrease in pH from 6.5 to 5.5 increased dissolved Cd by 10 to 20% (Alfaro-De la Torre, unpublished results). Such a modest increase in lake [Cd] due to acidification likely did not affect strongly the shape of the accumulation rate of Cd. Acidification can also affect the transport of sediments and metals within the lake. It promotes growth of algal mats and plants which can change the sediment focussing process which in turn can alter the deposition rate of sediments and metals at the deepest sites. The magnitude of this effect is difficult to evaluate. However, linearity in the log ^{210}Pb vs depth plot (Fig 2b) suggests that it was unimportant.

5.3 Changes in Cd fluxes

The profile of J_{app}^{Cd} (Fig. 8) shows a slow and progressive increase starting about 1890 followed by a sharper increase from about 1930 to 1962, and then a sharp decrease until 1995. Although we cannot exclude completely the possibility of alteration of the sedimentary record by bioirrigation, diffusion or lake water acidification, it is likely that the J_{app}^{Cd} profile reflects mainly the temporal change in the sedimentation flux of Cd. We

interpret the subsurface increase in J_{app}^{Cd} as due to a recent increase in atmospheric loading related to industrial activity, and the sharp decrease to the mitigation measures enforced in Canada and USA. The comparison of our J_{app}^{Cd} with the flux of Cd in Greenland ice (Boutron, 1995) indicates that both profiles peak at the same date and decrease in a very similar fashion, consistent with our interpretation. According to Carignan and Gariépy (1995), trace metals in the atmosphere at the location of L. Tantaré should be mainly from USA (60%) and Canadian (40%) sources (dominant winds south west); to these sources, should be added an Eurasian contribution which occurs during the winter season due to a migration of the polar front (Simonetti et al., 2000). Metals in Greenland snow originate also from the USA, Canada and Eurasia (Boutron, 1995), although admittedly in different proportions. The recent sharp decreases in J_{app}^{Cd} and {Cd} are an indication that the mitigation measures have been very efficient.

6. Conclusions

The sediment mass accumulation rate in L. Tantaré remained relatively constant over the last 150 yr. The sediment data indicate little evidence of biological mixing whereas porewater data suggest post-depositional transport of Cd across the sediment-water interface by diffusion and bioirrigation. After considering critically the available data on sediments, porewater and macrobenthos, we conclude that the Cd flux profile in L. Tantaré has been produced mainly by variations in atmospheric Cd input. The relative insensitivity of the metal sediment profile to the activities of benthic organisms in Lake Tantaré likely results from the fact that this lake supports a rather sparse benthic community. Biological mixing is commonly observed in lake sediments and it somewhat complicates the interpretation of depth concentration or flux profiles. Bioirrigation is usually not considered in the interpretation of historical records even if it has the potential to influence the sedimentation record of trace metals. It is a complex process and its influence on the metal depth profiles is poorly known. The conceptual models of solute transport in sediments are crude approximations of the reality and need to be refined. In addition, information on seasonal changes in the macrobenthic community and in its irrigation activity is needed to adequately account for this process. Given the numerous

possibilities of post-depositional alteration of the sedimentary record, it is certainly advisable to use pore water data as well as information on the benthic community to interpret metal sedimentary records.

Acknowledgements. This study was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ontario Power Generating Company, the Mining Association of Canada and the Fonds pour la Formation de Chercheurs et l'Aide à la Recherche. C.A. was supported by a fellowship from CONACYT-Mexico, Universidad Autónoma de San Luis Potosi-Mexico and the Quebec Ministry of Education. We would like to thank M. Amyot, J.-C. Auclair, R. Carignan, M. Courcelles, L. Hare and T. Ouarda for their comments, L. Rancourt for technical assistance and R. Rodrigue for his diving work.

References

- ALLER, R.C. et J. Y. Yingst. 1978. « Biogeochemistry of tube-dwellings: A study of the sedentary polychaete *Amphitrite ornata* (Leidy) ». J. Mar. Res., vol. 36, p. 201-254.
- ANDERSON, R. F., S.L. Schiff et R. H. Hesslein. 1987. « Determining sediment accumulation and mixing rates using ^{210}Pb , ^{137}Cs , and other tracers : problems due to postdepositional mobility or coring artifacts ». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 44(Suppl. 1), p. 231-250.
- APPLEBY, P.G., N. Richardson et P. J. Nolan. 1991. « ^{241}Am dating of lake sediments ». Hydrobiologia, vol. 214, p. 35-42.
- BERG, P., N. Risgaard-Petersen et S. Rysgaard. 1998. « Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water ». Limnol. Oceanogr., vol. 43, p. 1500-1510.
- BERNER, R. A. 1980. Early Diagenesis. Princeton University Press.
- BLAIS, J. M., R. L. France, L. E. Kimpe et R. J. Cornett. 1998. « Climatic changes in northwestern Ontario have had a greater effect on erosion and sediment accumulation than logging and fire: Evidence from ^{210}Pb chronology in lake sediments ». Biogeochem., vol. 43, p. 235-252.

- BOUDREAU, B. P. 1984. «On the equivalence of nonlocal and radial-diffusion models for porewater irrigation». J. Mar. Res., vol. 42, p. 731-735.
- BOUDREAU, B. P. 1997. Diagenetic models and their implementation. Springer-Verlag.
- BOUTRON, C. F. 1995. «Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores». Environ. Rev., vol. 3, p. 1-28.
- BOUTRON, C. F., U. Gorchach, J.P. Candelone, M.A. Bolshov et R.J. Delmas. 1991. «Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s». Nature, vol. 353, p. 153-156.
- BUFFLE, J. 1988. Complexation Reactions in Aquatic Systems. Ellis Horwood Limited, England.
- CARIGNAN, J. et C. Gariépy. 1995. «Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 59, p. 4427-4433.
- CARIGNAN, R. et J.O. Nriagu. 1985. «Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 49, p. 1753-1764.
- CARIGNAN, R. et A. Tessier. 1985. «Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion». Science, vol. 228, p. 1524-1526.
- CARIGNAN, R. et A. Tessier. 1988. «The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 52, p. 1179-1188.
- CARIGNAN, R., S. St-Pierre et R. Gachter. 1994a. «Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material». Limnol. Oceanogr., vol. 39, p. 468-474.
- CARIGNAN, R., S. Lorrain et K.A. Lum. 1994b. «A 50-yr record of pollution by nutrients, trace metals, and organic chemicals in the St. Lawrence river». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 51, p. 1088-1100.
- CLINE, J. D. 1969. «Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters». Limnol. Oceanogr., vol. 14, p. 454-458.
- COFFMAN, W. P. et L. C. Ferrington. 1996. «Chironomidae». In: An Introduction to the Aquatic Insects of North America, R. W. Merritt and K. W. Cummins [Eds.], 3rd edition, Kendall/Hunt, pp. 551-652.
- CRUSIUS, J. et R. F. Anderson. 1995. «Sediment focusing in six small lakes inferred from radionuclide profiles». J. Paleolimnol., vol. 13, 143-155.

DAVIS, R. B., C. T. Hess, S. A. Norton, D.W. Hanson, K.D. Hoahland et D. S. Anderson. 1984. «¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb dating of sediments from soft-water lakes in New England (U.S.A.) and Scandinavia, a failure of ¹³⁷Cs dating». Chem. Geol., vol. 44, p. 151-185.

DAVISON, W. 1993. «Iron and manganese in lakes». Earth Sci. Rev., vol. 34, p. 119-163.

EAKINS, J. et P. Morrison. 1978. «A new procedure for the determination of lead-210 in lake and marine sediments». J. Appl. Radiat. Isot., vol. 29, p. 532-536.

EDGINGTON, D. N. et J. A. Robbins. 1976. «Records of lead deposition in lake Michigan sediments since 1800». Environ. Sci. Technol., vol. 10, p. 266-274.

EISENREICH, S. J., N. A. Metzger et N. R. Urban. 1986. «Response of atmospheric lead to decreased use of lead in gasoline». Environ. Sci. Technol., vol. 20, p. 171-174.

EVANS, H. E., P. J. Smith et P. J. Dillon. 1983. «Anthropogenic zinc and cadmium burdens in sediments of selected southern Ontario lakes». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 40, p. 570-579.

GOBEIL, C. 1999. «Silver in sediments from the St. Lawrence River and Estuary and Saguenay Fjord». Environ. Sci. Technol., vol. 33, p. 2953-2957.

GOBEIL, C. et D. Cossa. 1993. «Mercury in sediments and sediment pore water in the Laurentian Trough». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 50, p. 1794-1800.

GOBEIL, C., R.W. Macdonald et J. N. Smith. 1999. «Mercury profiles in sediments of the Arctic ocean basins». Environ. Sci. Technol., vol. 33, p. 4194-4198.

GOBEIL, C., N. Silverberg, B. Sundby et D. Cossa. 1987. «Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 51, p. 589-596.

GUINASSO, N. L. et D. R. Schink. 1975. «Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments». J. Geophys. Res., vol. 80, p. 3032-3043.

HAMILTON-TAYLOR, J., M. Willis et C. S. Reynold. 1984. «Depositional fluxes of metals and phytoplankton in Windermere as measured by sediment traps». Limnol. Oceanogr., vol 29, p. 695-710.

HARE, L., R. Carignan et M. A. Huerta-Diaz. 1994. «A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acide-volatile sulfide (AVS) model». Limnol. Oceanogr., vol. 39, p. 1653-1668.

HEYVAERT, A. C., J. E. Reuter, D. G. Slotton et C. R. Goldman. 2000. «Paleolimnological reconstruction of historical atmospheric lead and mercury deposition at Lake Tahoe, California – Nevada». Environ. Sci. Technol., vol. 34, p. 3588-3597.

- LI, Y.-H. et S. Gregory. 1974. «Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 38, p. 703-714.
- MARTIN, C. W., J. W. Hornbeck, G. E. Lickens et D. C. Buso. 2000. «Impacts of intensive harvesting on hydrology and nutrient dynamics of northern hardwood forests». Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 57 (Suppl. 2), p. 19-29.
- MATISOFF, G. 1995. «Effects of bioturbation on solute and particle transport in sediments». In: Metal Contaminated Aquatic Sediments. H.E. Allen [Ed.], Ann Arbor Press, pp. 201-272.
- MATISOFF, G. et X. Wang. 1998. «Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators». Limnol. Oceanogr., vol. 43, p. 1487-1499.
- MATISOFF, G. et X. Wang. 2000. «Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (Chironomidae: Diptera) and mayflies (Ephemeroidea: Ephemeroptera)». J. Great Lakes Res., vol. 26, p. 174-182.
- MCCORKLE, D.C. et G. P. Klinkhammer. 1991. «Porewater cadmium geochemistry and the porewater chemistry». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 55, p. 161-168.
- MEILE, C., C. M. Koretsky et P. Van Cappellen. 2001. «Quantifying bioirrigation in aquatic sediments: An inverse modeling approach». Limnol. Oceanogr., vol. 46, p. 164-177.
- MORFETT, K., W. Davison et J. Hamilton-Taylor. 1988. «Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake». Environ. Geol. Water Sci., vol. 11, p. 107-114.
- NORTON, S. A. et J. S. Kahl. 1987. «A comparison of lake sediments and ombrotrophic peat deposits as long-term monitors of atmospheric pollution». In: New Approaches to Monitoring Aquatic Ecosystems, T. P. Boyle [Ed.], ASTM STP 940, pp. 40-57.
- NORTON, S. A. et J. S. Kahl. 1991. «Progress in understanding the chemical stratigraphy of metals in lake sediments in relation to acidic precipitation». Hydrobiologia, vol. 214, p. 77-84.
- NORTON, S.A., M. Verta et J.S. Kahl. 1991. «Relative contributions to lake sediment chemistry by atmospheric deposition». Verh. Internat. Verein. Limnol., vol. 24, p. 2489-2993.
- NRIAGU, J. O. 1990. «The rise and fall of leaded gasoline». Sci. Total Environ., vol. 92, p. 13-28.
- NRIAGU, J.O. et J.M. Pacyna. 1988. «Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals». Nature, vol. 333, p. 134-139.

NRIAGU, J. O. et S. S. Rao. 1987. «Response of lake sediments to changes in trace metal emission from the smelters at Sudbury, Ontario». Environ. Pollut., vol. 44, p. 211-218.

NRIAGU, J. O., H. K. T. Wong et R. D. Coker. 1982. «Deposition and chemistry of pollutant metals in lakes around the smelters at Sudbury, Ontario». Environ. Sci. Technol., vol. 16, p. 551-560.

MEQ (1990). Réserve écologique de Tantaré. Ministère de l'Environnement du Québec, Direction du Patrimoine Écologique. Rapport No 3.19-64.

OLDFIELD, F. et P.G. Appleby. 1984. «Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments». In: Lake Sediments and Environmental History, E.Y. Haworth and J.W.G. Lund [Eds.], University of Minnesota Press, Minneapolis, Minn., p. 93-124.

OUELLET, M. et H.G. Jones. 1983. «Paleolimnological evidence for the long-range atmospheric transport of acidic pollutants and heavy metals into the Province of Quebec, eastern Canada». Can. J. Earth Sci., vol. 20, p. 23-36.

PACYNA, J. M., M. T. Scholtz et Y.-F. Li. 1995. «Global budget of trace metal sources». Environm. Rev., vol. 3, p. 145-159.

PAKARINEN, P., K. Tolonen, S. Heikkinen et A. Nurmi. 1983. «Accumulation of metals in Finnish raised bogs». Environ. Biogeochem. Ecol. Bull., vol. 35, p. 377-382.

PAYETTE, S., L. Filion et A. Delwaide. 1990. «Disturbance regime of a cold temperate forest as deduced from tree-ring patterns: the Tantaré Ecological Reserve, Quebec». Can. J. For. Res., vol. 20, p. 1228-1241.

POWELL, D. E., R. G. Rada, J. G. Wiener et G. J. Atchison. 2000. «Whole-lake burdens and spatial distribution of cadmium in sediments of Wisconsin seepage lakes, USA». Environ. Toxicol. Chem., vol. 19, p. 1523-1531.

RICHARDSON, G. M. 2000. «Critical review on natural global/regional emissions of metals to the atmosphere». O'Connor Associates Environmental Inc., First Draft, September 2000.

ROBBINS, J.A. et L. R. Herche. 1993. «Models and uncertainty in ^{210}Pb dating of sediments». Verh. Internat. Verein. Limnol., vol. 25, p. 217-222.

ROSENTHAL, Y., P. Lam, E. A. Boyle et J. Thompson. 1995. «Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and post-depositional mobility». Earth Planet. Sci. Lett., vol. 132, p. 99-111.

SIGG, L., M. Sturm et D. Kistler. 1987. «Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich». Limnol. Oceanogr., vol. 32, p. 112-130.

- SIMONETTI, A., C. Gariépy et J. Carignan. 2000. «Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada : Inferences on the sources and deposition budget of atmospheric heavy metals». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 64, p. 5-20.
- SRC. 1985. Du plomb dans l'essence: Étude pour une politique au Canada: Rapport provisoire. Rapport de la Société Royale du Canada.
- STUMM, W. et J.J. Morgan. 1996. Aquatic Chemistry. 3^{ième} édition, Wiley, 1022 p.
- TESSIER, A., R. Carignan et N. Belzile. 1994. «Processes occurring at the sediment-water interface : Emphasis on trace elements». In : Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems. J. Buffle et R. De Vitre [Eds.], Wiley, pp. 139-175.
- TIPPING, E. 1994. «WHAM – A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances». Comp. Geosci., vol. 20, p. 973-1023.
- TOKESHI, M. 1995. «Life cycles and population dynamics». In: The Chironomidae, P. Armitage, P. S. Cranston et L. C. V. Pinder [Eds.], Chapman and Hall, pp.225-268.
- US EPA (1995). National Air Pollutant Emission trends, 1900-1994; EPA-454/R-95-011; US Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- WEDEPOHL, K. H. 1995. «The composition of the continental crust». Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 59, p. 1217-1232.
- WONG, K. T., J. O. Nriagu et R. D. Coker. 1984. «Atmospheric input of heavy metals chronicled in lake sediments of the Algonquin Provincial Park, Ontario, Canada». Chem. Geol., vol. 44, p. 187-201.

Table 1. Comparison of elemental atmospheric accumulation rates from L. Tantaré and ombrotrophic bogs.

Accumulation rates (nmol cm ⁻² yr ⁻¹)			References
Ti	Ca	Mg	
0.8-27	-235-35	2-135	this study
4-40	1500-4700		Norton et al. (1991)
	700-1700	80-700	Pakarinen et al. (1983)

Table 2. Estimated fluxes of cadmium across the sediment-water interface due to molecular diffusion, bioturbation and bioirrigation.

	Sept. 1997	Nov. 1997	May 1998	June 1998	July 1998	June 1999	Time-weighted average
J_D^{Cd} (10^{-11} mol cm $^{-2}$ yr $^{-1}$)	1.55	2.21	0.51	1.63	1.16	0.80	1.80
J_B^{Cd} (10^{-14} mol cm $^{-2}$ yr $^{-1}$)	0.90	1.28	0.29	0.94	0.67	0.46	1.04
J_I^{Cd} (10^{-11} mol cm $^{-2}$ yr $^{-1}$)	0.59	0	0.43	0.70	0.93	0.53	0.27
p (d)	50	217	26	15	43	15	

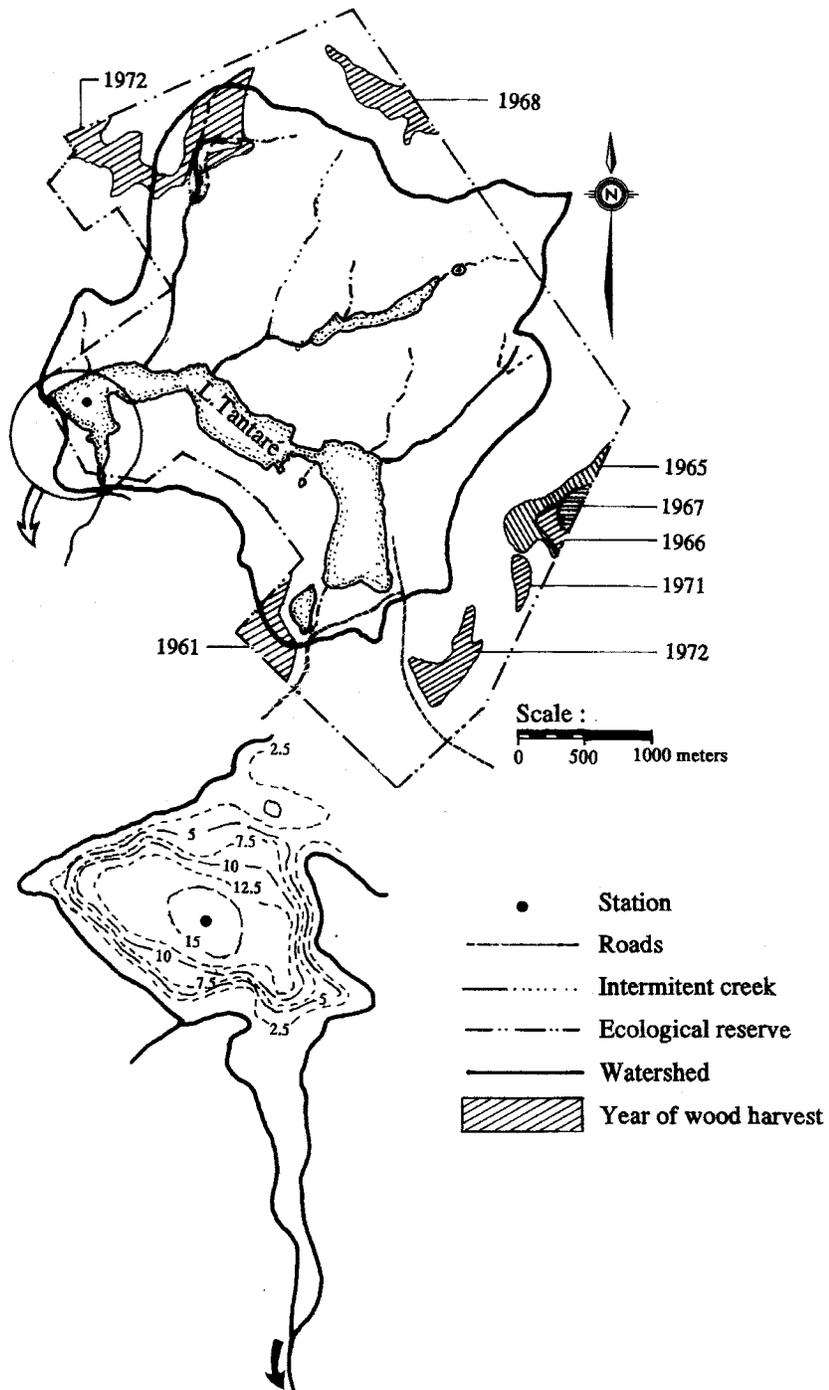


Figure 1. Map of Tantaré ecological reserve and of L Tantaré drainage basin, including the access road, the areas where wood harvest occurred and the bathymetric map (isolines are in meters) of the westernmost lake basin where sampling occurred (sampling site: ●).

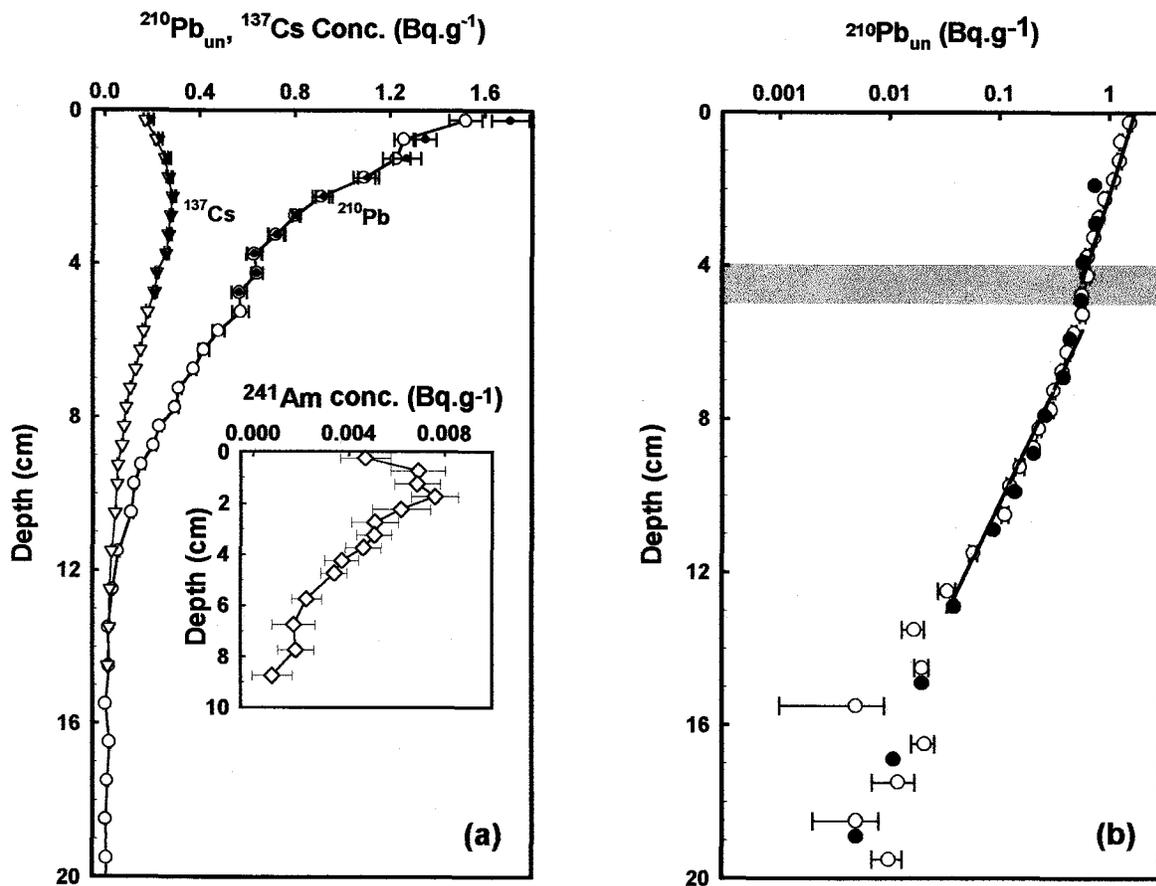


Figure 2. Downcore ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{241}Am concentration profiles at the deepest site of the westernmost basin of Lake Tantaré (a), and log of unsupported ^{210}Pb activity vs. depth profile (b). \blacktriangledown and \bullet symbols in panel (a) are for data corrected for diagenetic Fe; \bullet in panel (b) is for actualised $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ data from Carignan and Tessier (1985). The shaded area indicates a rapid deposition event.

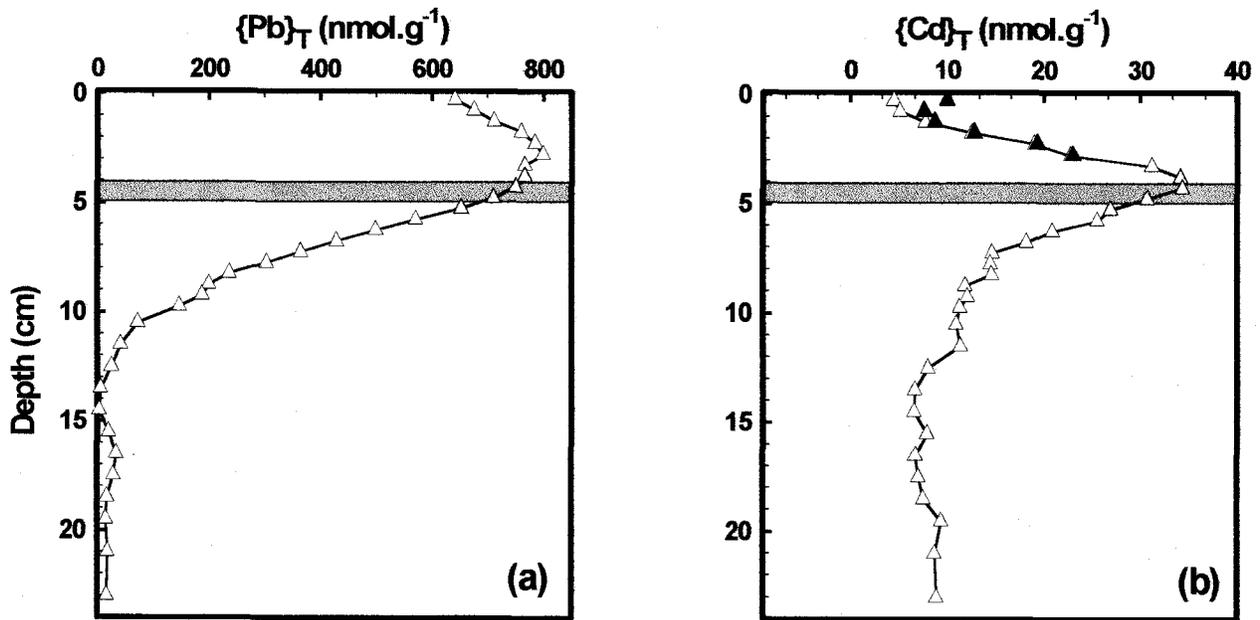


Figure 3. Depth concentration profiles of Pb (a) and Cd (b) in a sediment core collected at the deepest site of the westernmost basin of Lake Tantaré. ▲ symbols in panel (b) are for data corrected for diagenetic Fe. The shaded area indicates a rapid deposition event.

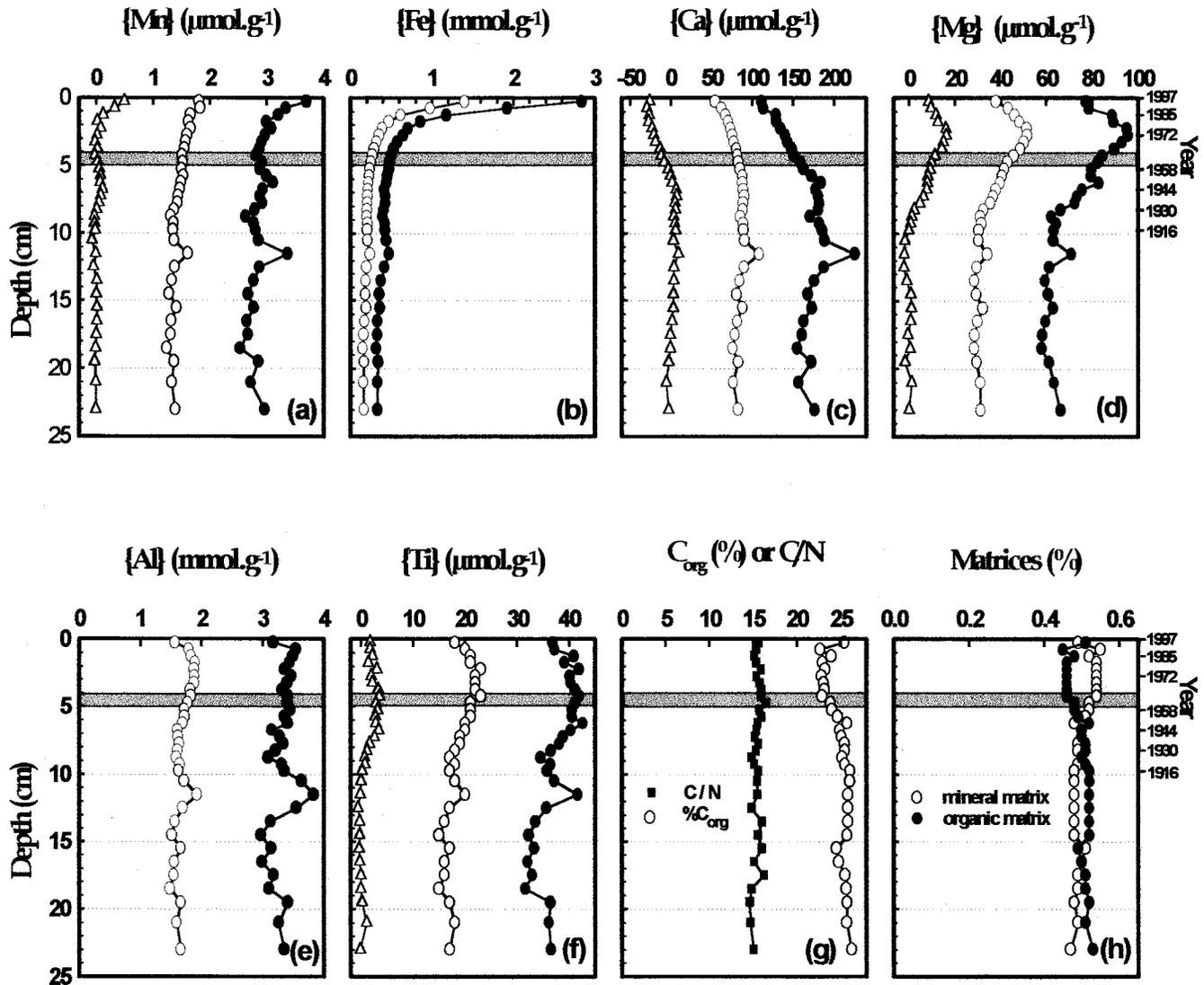


Figure 4. Depth concentration profiles of Mn (a), Fe (b), Ca (c), Mg (d) Al (e), Ti (f), organic carbon (g) and organic and inorganic matrices (h) in a sediment core collected at the deepest site of the westernmost basin of Lake Tantaré. For panels a-f, the various symbols indicate concentrations in the total sediment ($\{i\}_T$; \circ), in the inorganic matrix ($\{i\}_{in}$; \bullet) and anthropogenic contribution ($\{i\}_x^a$; \triangle); for g and h, meaning of the symbols is indicated on the panels. The dates indicated are derived from the ^{210}Pb CFCS model. The shaded area indicates a rapid deposition event.

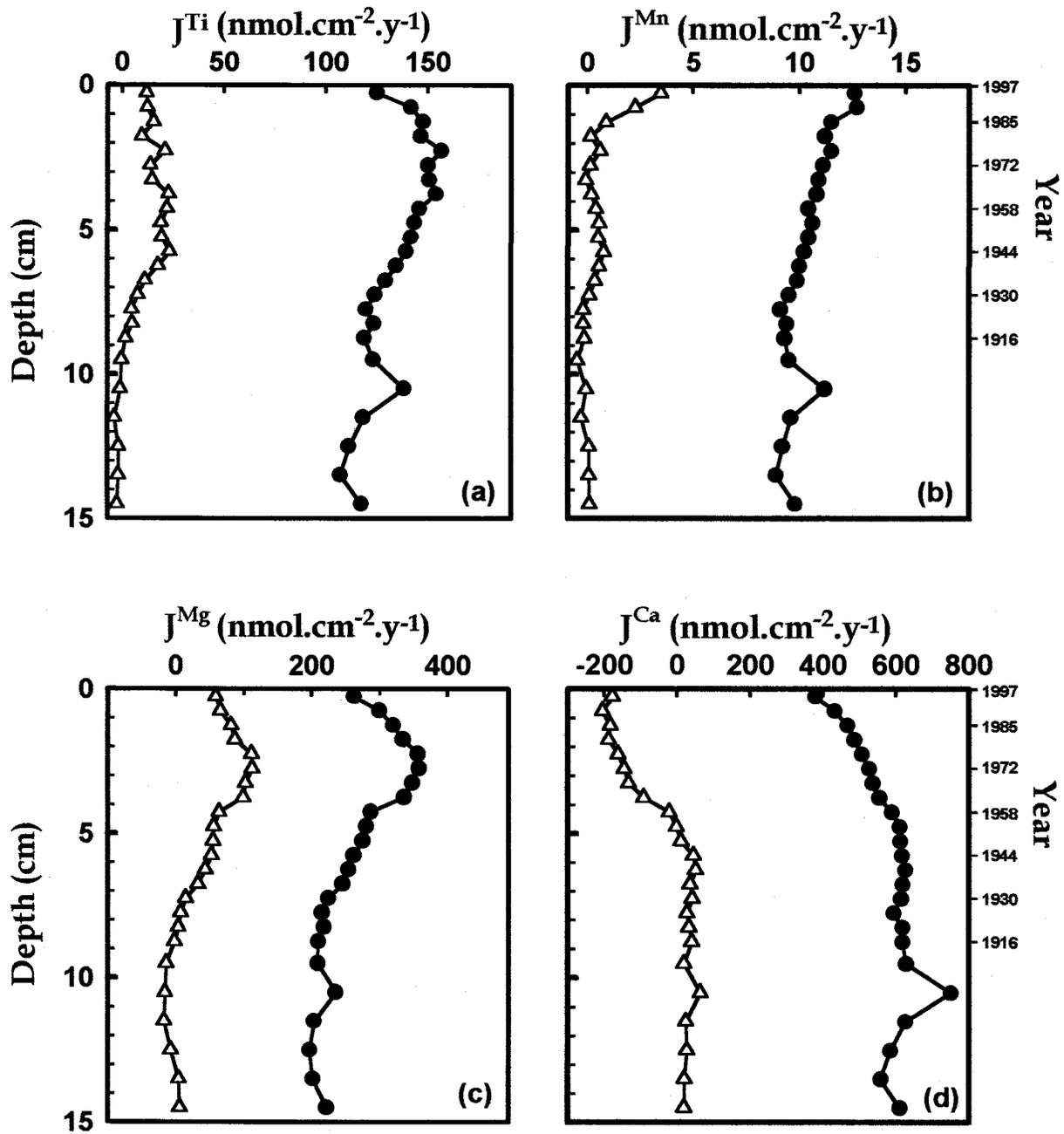


Figure 5. Total flux (●) and anthropogenic contribution to the total flux (Δ) as a function of sediment depth for Ti (a), Mn (b), Mg (c) and Ca (d). The dates indicated are derived from the ^{210}Pb CFCS model.

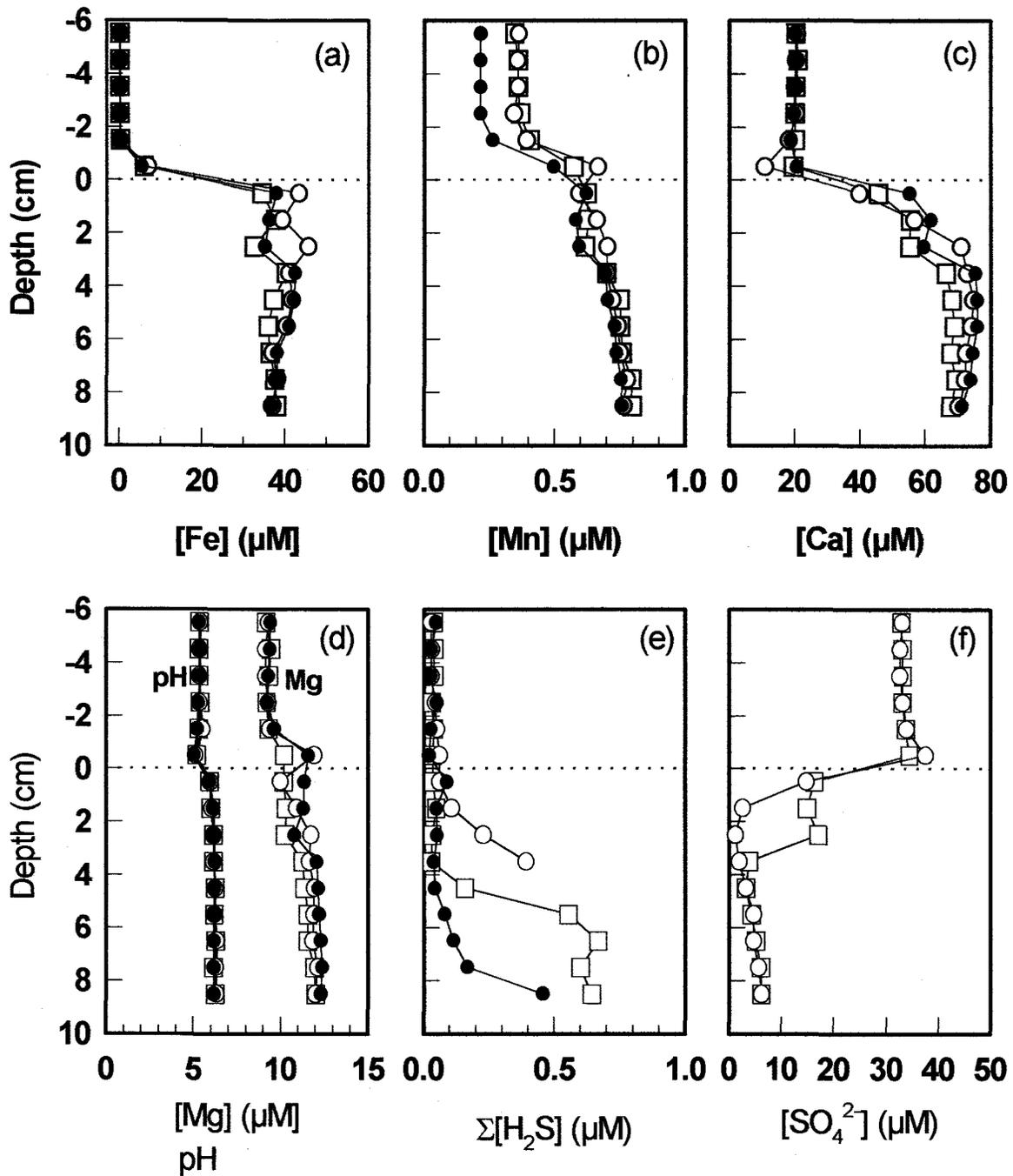


Figure 6. Porewater iron (a), manganese (b), calcium (c), magnesium (d), sulfide (e) and sulfate (f) concentration profiles obtained in July 1998 at the deepest site of the westernmost basin of Lake Tantaré. The horizontal broken line indicates the sediment-water interface. The symbols (\square), (\circ) and (\bullet) are for different peepers placed at deep site at the sampling date.

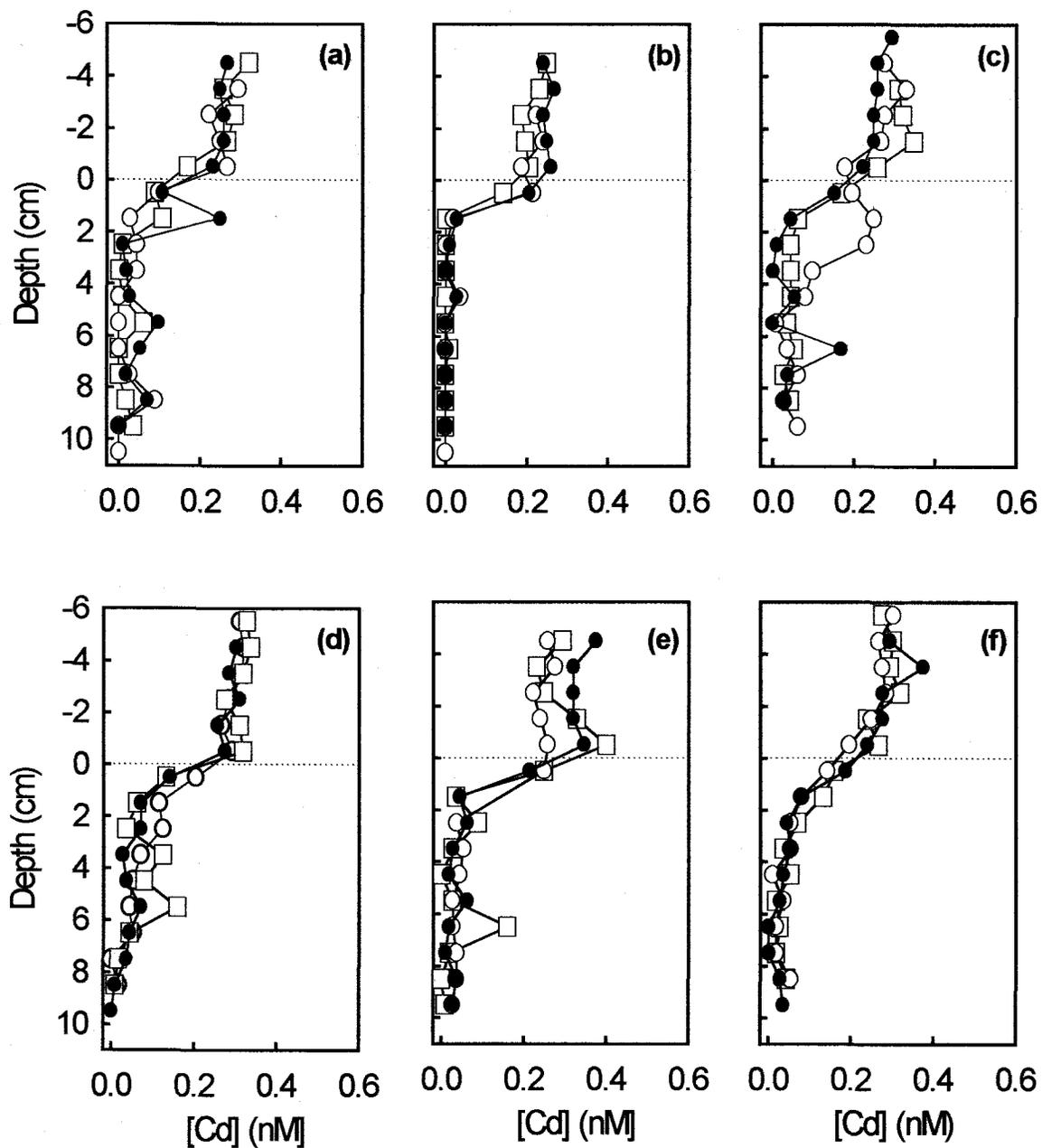


Figure 7. Porewater Cd concentration profiles obtained in September 1997 (a), November 1997 (b), May 1998 (c), June 1998 (d), July 1998 (e) and June 1999 (f). The horizontal broken line indicates the sediment-water interface. The symbols (\square), (\circ) and (\bullet) are for different peepers placed at deep site at the sampling date.

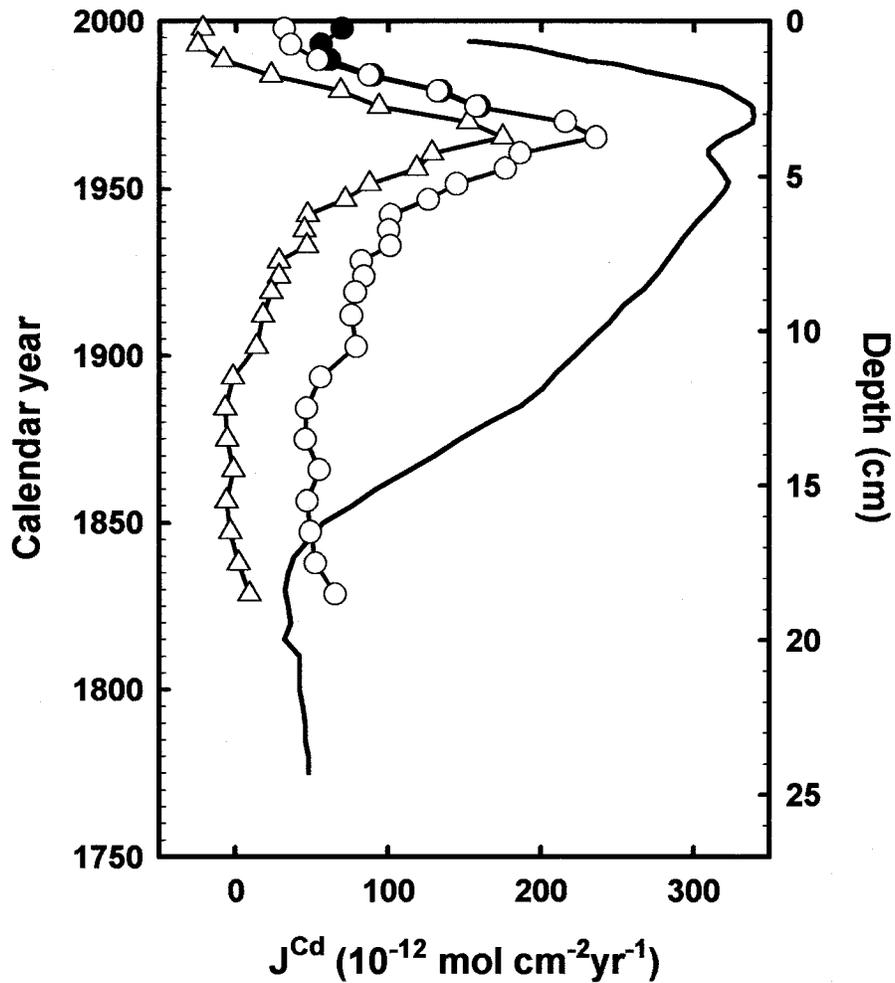
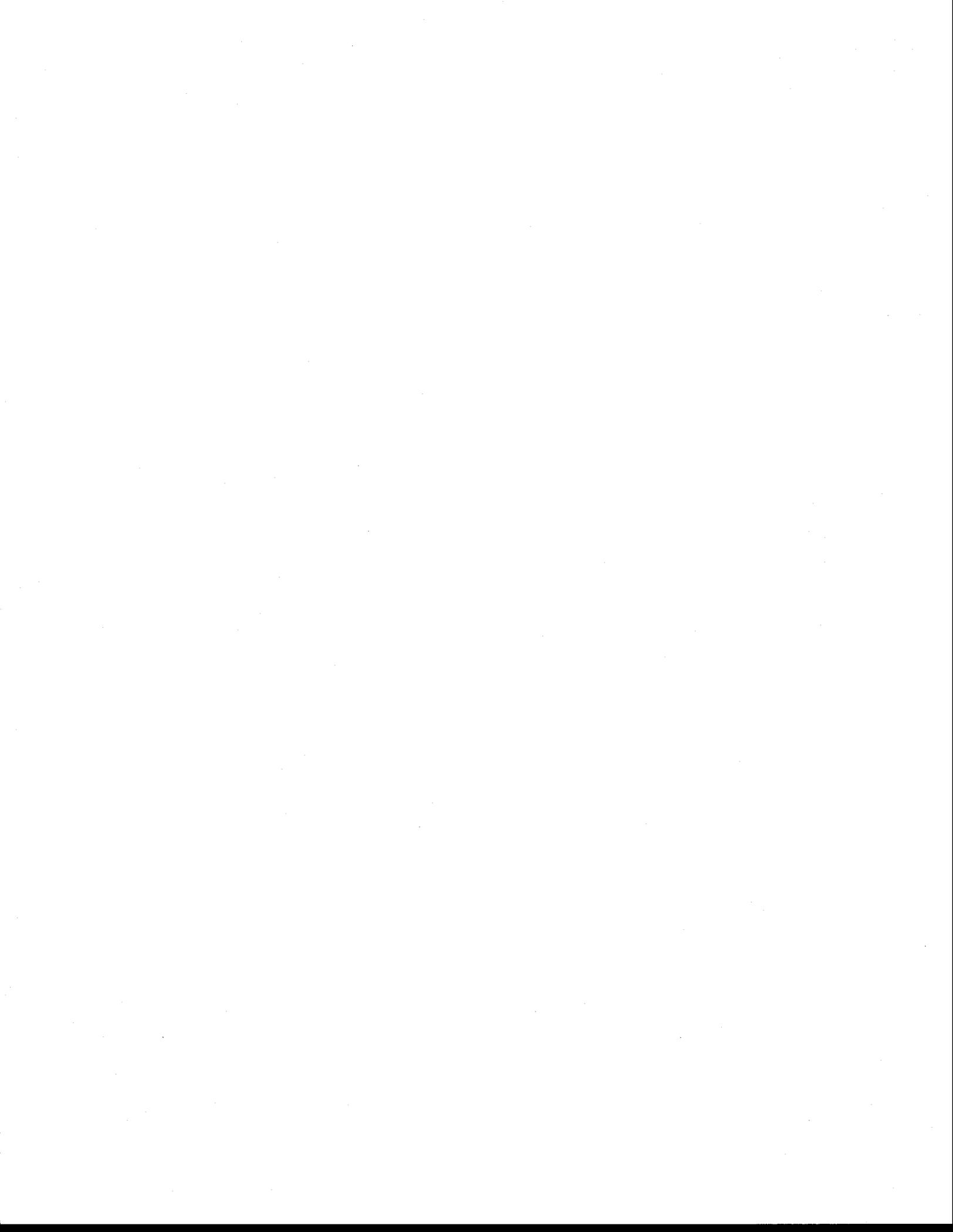
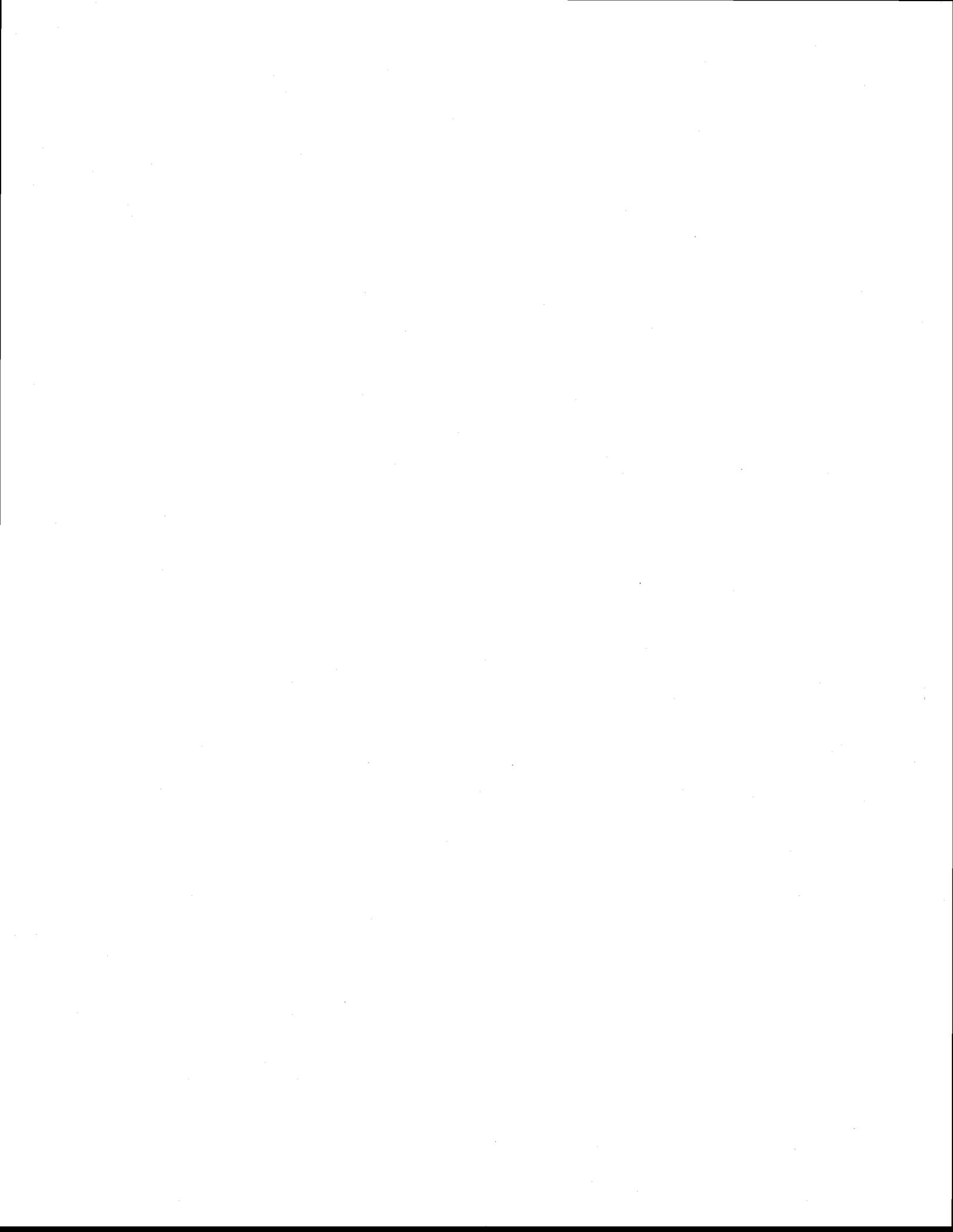


Figure 8. J_{app}^{Cd} (○) and J_a^{Cd} (△) as a function of depth or calendar year. The solid line without data points represents J^{Cd} ($\times 10^3$) in snowpacks from Greenland; it was calculated from Cd concentrations in snow given by Boutron (1995) multiplied by a constant mean annual snow accumulation rate of $21.5 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Boutron et al., 1991). Filled symbols indicate the expected J_{app}^{Cd} values when the sediment is buried below 8 cm depth.



PARTIE III

ANNEXES



ANNEXE A

Profils de température et d'oxygène dissous dans la colonne d'eau

Mesure

Les profils de température et d'oxygène dissous ont été mesurés à plusieurs reprises (en août, septembre, octobre et novembre 1997, en mai, juin, juillet, août, septembre et octobre 1998 et en mai et juin 1999) dans le bassin ouest du lac Tantaré. Ils ont été obtenus, à chaque visite sur le terrain, à l'aide d'un oxymètre (YSI modèle 50).

Résultats et Discussion

La figure 1 montre, à titre d'exemple, les profils de température obtenus pour novembre 1997, mai, juin, juillet, août, septembre et octobre 1998. Ces profils montrent que la stratification thermique commence au début mai (fig. 1a; 7 mai 1998) et que le retournement des eaux de l'automne a lieu vers le début de novembre (fig. 1c; 4 novembre 1997). Les profils de température ont permis de déterminer les profondeurs de l'épilimnion, du métalimnion et de l'hypolimnion sur les graphiques représentant les éléments et composés chimiques dans la colonne d'eau.

Les profils d'oxygène montrent une diminution progressive de la concentration d'oxygène dissous dans l'hypolimnion du début de mai jusqu'à la fin du mois d'octobre. Un pic d'oxygène dissous montrant une sursaturation en oxygène dissous se développe progressivement dans le métalimnion jusqu'au retournement des eaux. Il correspond vraisemblablement à la présence de phytoplancton plus abondante à cette profondeur. Des examens, par microscopie optique, d'échantillons d'eau prélevés en juin et préservés avec de l'iode (solution de Lugol) ont montré une accumulation de picoplancton dans cette zone.

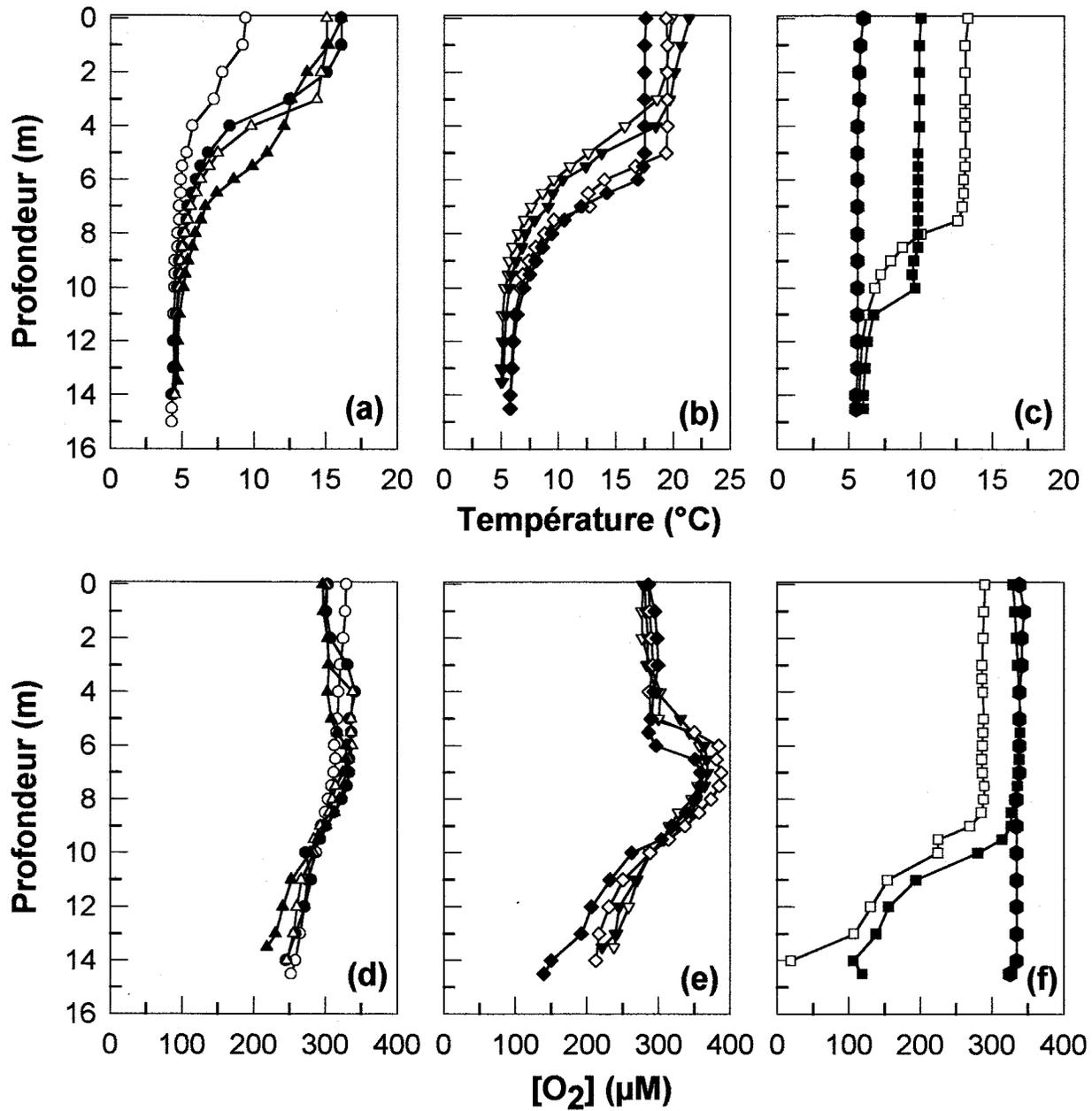


Figure 1. Profils de température (a, b, c) et d'oxygène dissous (d, e, f) mesurés en mai 98 (○, ●), juin 1998 (△, ▲), juillet 1998 (▽, ▼), août-septembre 1998 (◇, ◆), octobre 1998 (□, ■) et novembre 1997 (●) dans la colonne d'eau du lac Tantaré. Les symboles vides représentent les mesures effectuées à la date de placement des échantillonneurs et les symboles noirs les mesures effectuées lors de leur récupération.

ANNEXE B

Profils de concentration des éléments et composés dissous dans la colonne d'eau

Échantillonnage et analyse

Des profils de [Cd], [Fe], [Mn], [Ca], [Mg], [Na], [K], [SO₄²⁻], [COD] (Carbone Organique Dissous)), [ΣCO₂] (Carbone Inorganique Dissous) et pH dans la colonne d'eau du bassin ouest du lac Tantaré ont été obtenus à huit reprises (septembre et octobre 1997, mai, juin, juillet, septembre et octobre 1998 et juin 1999). Lors des trois dernières campagnes, on a aussi obtenu des profils de [SH] (Substances Humiques). Les échantillons d'eau nécessaires pour les mesures ont été obtenus en suspendant de petits dialyseurs en Plexiglas (21.6 cm x 7.2 cm x 1.2 cm; 8 cellules de 4 mL et de 5.4 cm de surface) à différentes profondeurs dans la colonne d'eau (1.5, 3.5, 5.5, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9, 9.5, 10, 11, 12, 13 et 14 mètres). Ces dialyseurs ont été lavés à l'acide et rincés abondamment et les cellules remplies avec de l'eau ultrapure (MilliQ; >18MΩ cm) et recouvertes avec une membrane de polysulfonate (Gelman HT-200; 0.2 μm de grandeur de pore). Ils ont été gardés dans des sacs de plastique propres durant leur transport au site d'échantillonnage. Ils ont été fixés aux profondeurs désirées avec des attaches de plastique sur un câble de nylon maintenu en place avec une ancre et un flotteur en surface. Le déploiement durait 2 semaines, ce qui est beaucoup plus long que le temps requis pour que l'eau à l'intérieur des cellules s'équilibre avec la solution externe (24 hrs; DeVitre résultats non publiés).

Le matériel de laboratoire utilisé lors de l'échantillonnage et de l'analyse a été lavé à l'acide (HNO₃ 15% v/v) et rincé abondamment avec de l'eau ultrapure (MilliQ; >18 MΩ cm). Toutes les solutions utilisées pour les analyses ont été préparées avec de l'eau MilliQ. Les dialyseurs ont été échantillonnés aussitôt après leur retrait de la colonne d'eau. Des blancs de terrain ont été aussi préparés avec de l'eau ultrapure au moment du prélèvement des échantillons et traités comme des échantillons.

Trois échantillons de 3.5 mL chacun ont été obtenus de cellules différentes pour l'analyse des métaux traces et cations majeurs; ils ont été prélevés avec une pipette ayant

une pointe en plastique lavée à l'acide et injectés dans des bouteilles de 4 mL de polyéthylène (HDPE) lavées à l'acide, et pre-acidifiées (15 µL de 1.5 M HNO₃ par mL d'échantillon; Anachemia Environmental grade; pH final <2.5). Des échantillons (n=2; 1 mL) ont été prélevés de cellules différentes avec des seringues de 1 mL pour la mesure du pH; celui-ci a été mesuré *in situ* dans les 10-30 min suivant l'échantillonnage avec une semi-microélectrode combinée (VWR gel-filled).

Des échantillons (n=2; 1.5 mL) pour l'analyse de ΣCO₂ ont été prélevés avec des seringues de 3 mL purgées avec N₂ et injectés à travers un septum dans des tubes Vacutainer de 5 mL purgés avec He et préalablement acidifiés (40 µL HCl 10% / mL d'échantillon). Le carbone inorganique dissous fut déterminé par Chromatographie en Phase Gazeuse (Perkin-Elmer Sigma 600; Colonne de Porapak-Q; limite de détection 0.08 mM). Des échantillons (n=2; 4 mL) pour les analyses de COD et SH ont été prélevés avec une pipette ayant une pointe de plastique et injectés dans des bouteilles ambrées de 4 mL. Avant d'être utilisé, le matériel (bouteilles et pointes de pipette) a été traité pour éliminer les traces de carbone organique en suivant le protocole de Kaplan (1994). Les concentrations de carbone organique dissous furent déterminées avec un analyseur de carbone (Shimadzu TOC-5000A; limite de détection 0.02 mM). Les concentrations de substances humiques ont été déterminées par Spectrophotométrie UV-Vis (Shimadzu) à 285 et 326 nm après acidification de l'échantillon à pH 4.0 avec HNO₃ dilué (0.02 M). Les concentrations de HS ([HS]; mg L⁻¹) ont été déterminées avec la relation suivante: [HS]=64.52 A₃₂₆ où A₃₂₆ est l'absorbance mesurée à 326 nm dans l'eau du lac Tantaré. Cette relation (r²=0.93; Tessier, résultats non publiés) a été obtenue à partir de mesures effectuées dans 14 lacs; elle a la même pente qu'une courbe de calibration de COD vs A₃₂₆ pour les substances humiques Suwannee River si on suppose que le rapport AF:AH est 9:1 (AF et AH sont les acides fulviques et humiques). La concentration de HS était obtenue en supposant qu'elles contiennent 50 % de carbone. Des échantillons (n=2; 1 mL) pour l'analyse des anions ont été prélevés avec une pipette ayant une pointe de plastique préalablement rincée abondamment avec de l'eau MilliQ et injectés dans des tubes Eppendorf (1.5 mL) pre-rincés avec de l'eau MilliQ. Les concentrations des anions ont été déterminées par Chromatographie (Dionex IONPAC AS14 Suppressed Conductivity

ASRS-II; limite de détection 0.12 μM pour SO_4^{2-} et 0.30 μM pour NO_3^-). Les concentrations de PO_4^{3-} étaient sous la limite de détection (0.6 μM).

Les concentrations de cadmium ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique avec four au graphite (Perkin-Elmer SIMAA 6000; correcteur de bruit de fond Zeeman). Étant donné les faibles concentrations de Cd dissous (<1 nM), le métal a été déterminé par injection multiple (3 fois 40 μL). La limite de détection avec cette méthode est 0.04 nM. On a utilisé régulièrement durant l'analyse, des blancs et des échantillons certifiés (SLRS-3, National Research Council of Canada; 1643d, National Institute of Standards and Technology) pour assurer la justesse des déterminations. Les concentrations de cations majeurs ont été déterminées par spectrométrie d'émission de plasma (ICP; Jarrell-Ash Atomscan 25).

Résultats

Les figures 1 à 3 montrent les profils des concentrations mesurées en fonction de la profondeur pour Fe et Mn (fig. 1), Ca et Mg (fig. 2) et, sulfates et carbone inorganique dissous (fig. 3). Les profils de concentration de Cd, carbone organique dissous, substances humiques et pH sont montrés à la figure 2, dans le chapitre 1 « Synthèse ». La barre d'erreur sur les figures correspond à l'écart type.

Références :

KAPLAN, L.A. 1994. A field and laboratory procedure to collect, process, and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis. *Limnol. Oceanogr.*, vol., 39, p. 1470-1476.

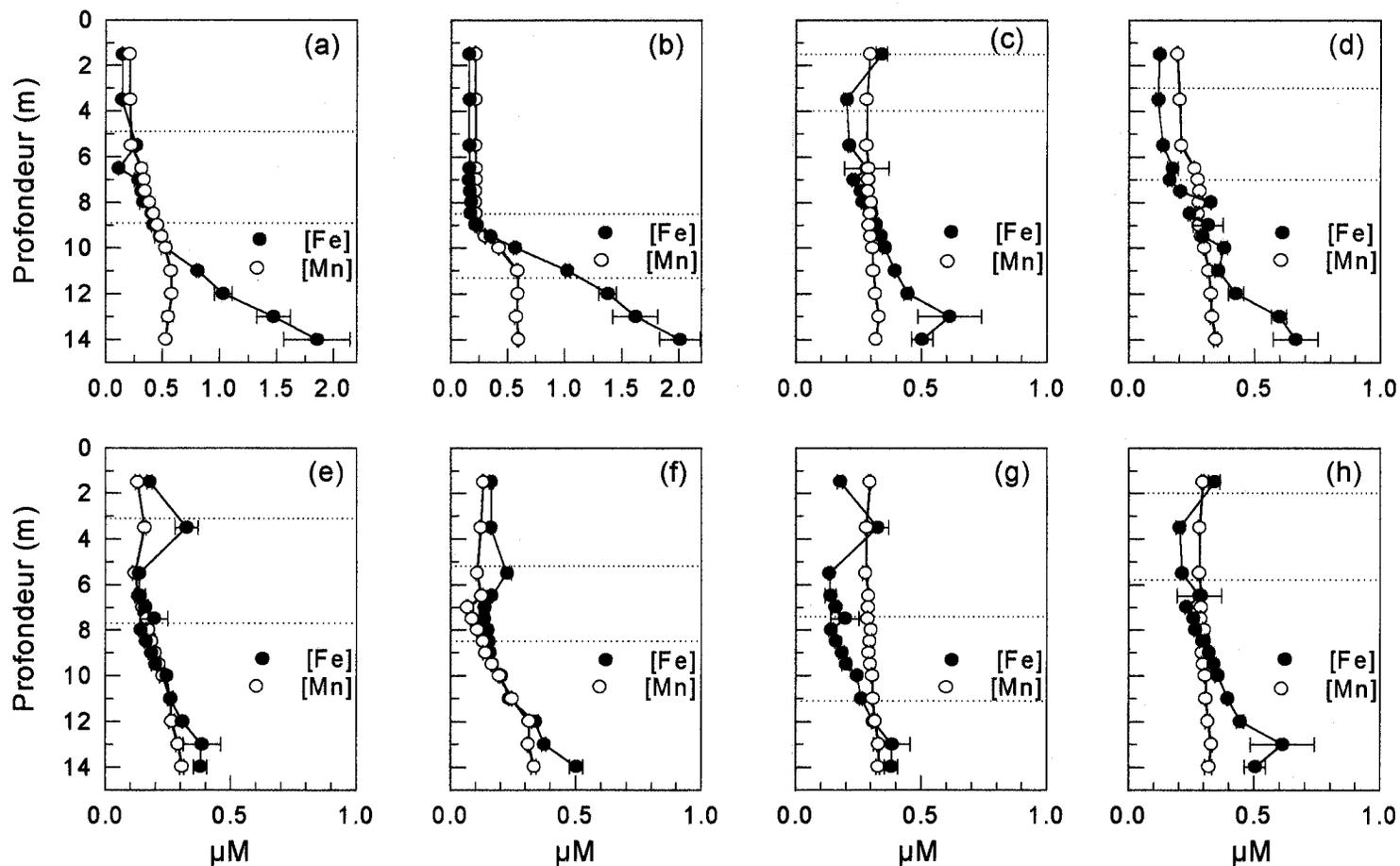


Figure 1. Profils de concentration de Fe (●) et Mn (○) déterminés lors des campagnes d'échantillonnage réalisées en septembre (a) et octobre (b) 1997, en mai (c), juin (d), juillet (e), septembre (f) et octobre (g) 1998, et en juin (h) 1999. Les lignes pointillées indiquent les profondeurs moyennes de l'épilimnion et de l'hypolimnion durant la période d'échantillonnage.

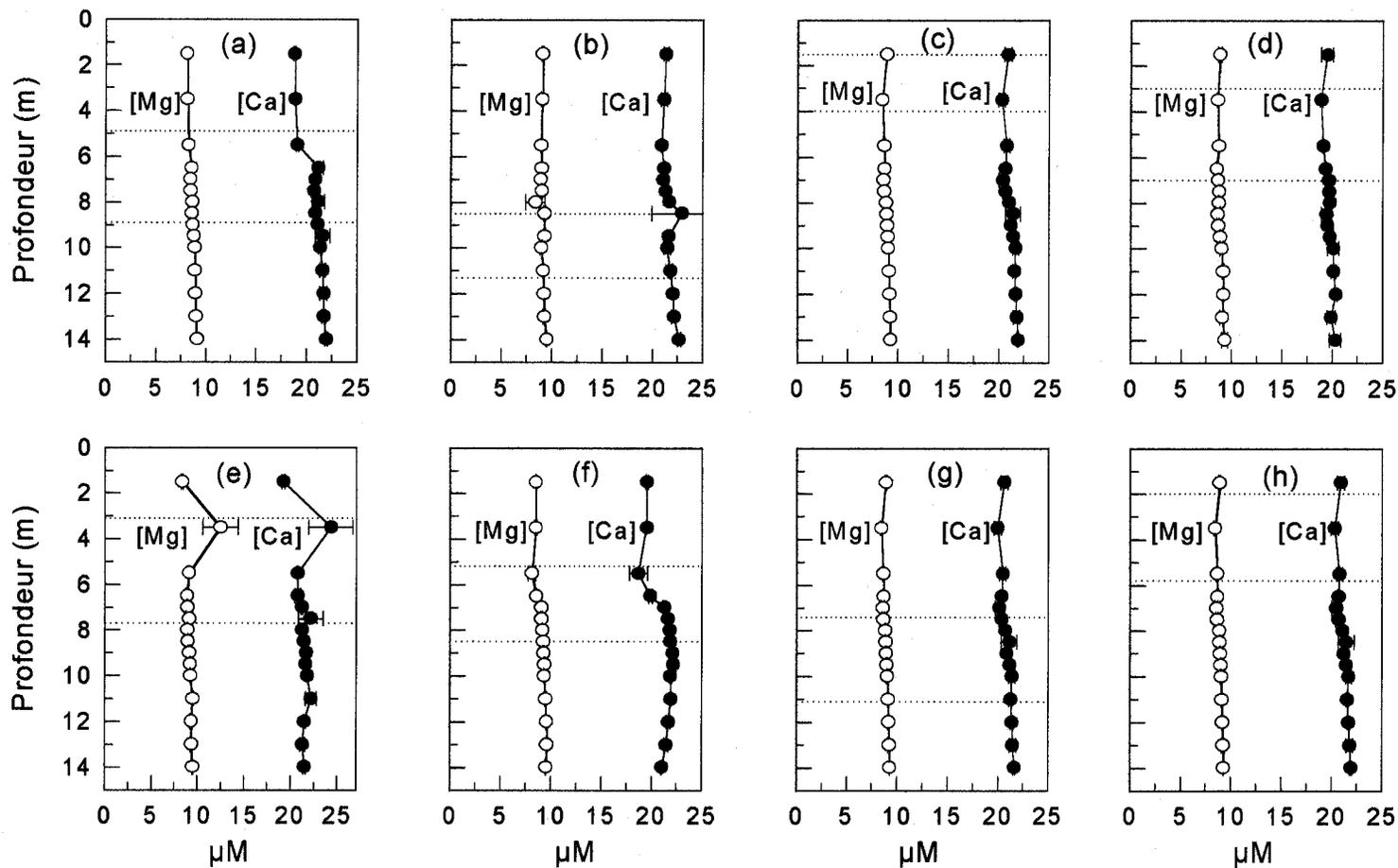


Figure 2. Profils de concentration de Ca (●) et Mg (○) déterminés lors des campagnes d'échantillonnage réalisées en septembre (a) et octobre (b) 1997, en mai (c), juin (d), juillet (e), septembre (f) et octobre (g) 1998, et en juin (h) 1999. Les lignes pointillées indiquent les profondeurs moyennes de l'épilimnion et de l'hypolimnion durant la période d'échantillonnage.

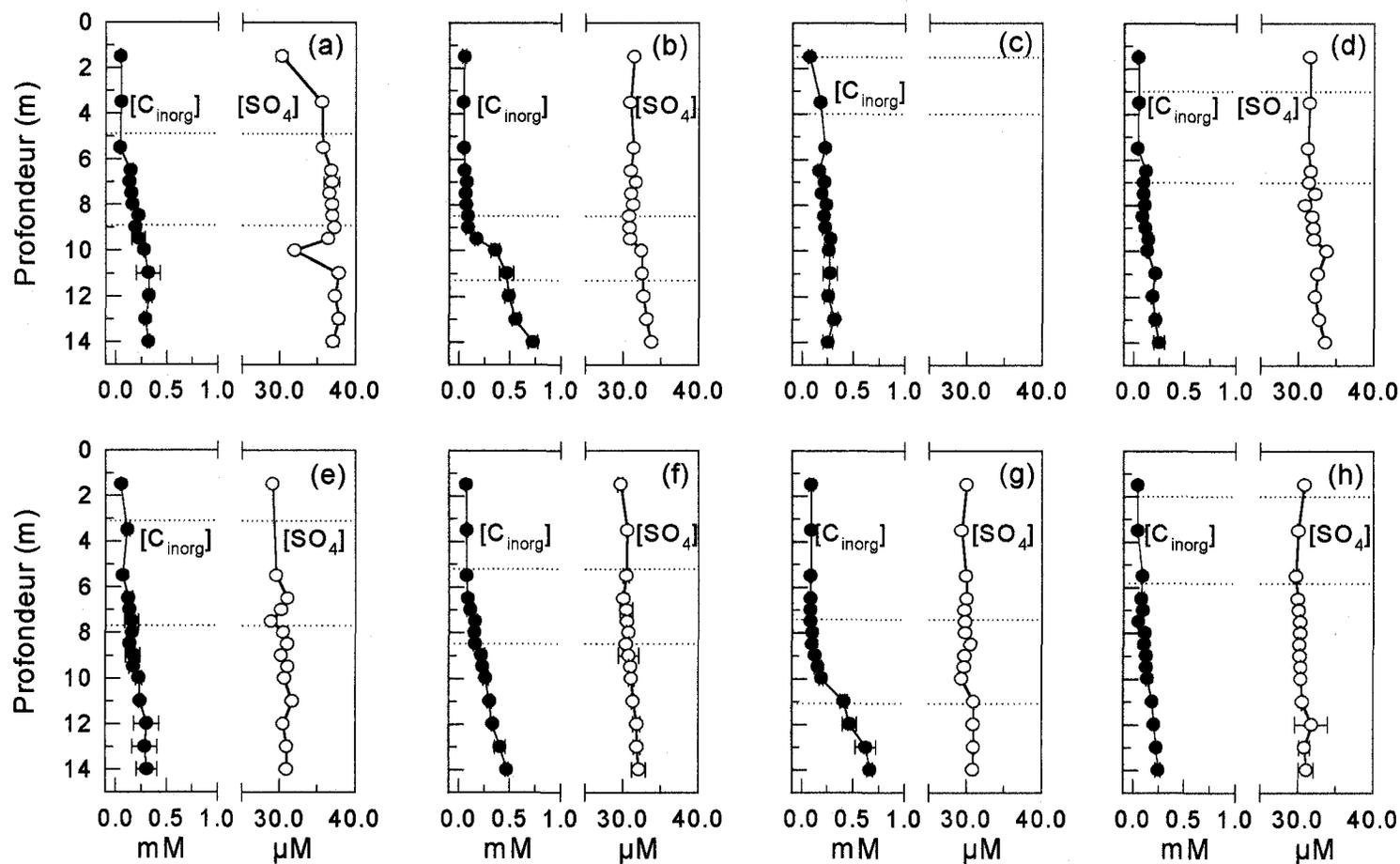


Figure 3. Profils de concentration de ΣCO_2 (●) et Sulfates (○) déterminées lors des campagnes d'échantillonnage réalisées en septembre (a) et octobre (b) 1997, en mai (c), juin (d), juillet (e), septembre (f) et octobre (g) 1998, et en juin (h) 1999. Les lignes pointillées indiquent les profondeurs moyennes de l'épilimnion et de l'hypolimnion durant la période d'échantillonnage.

ANNEXE C

Profils de Chlorophylle *a* dans la colonne d'eau du lac Tantaré

Introduction

Nous avons mesuré la Chlorophylle *a* (Chl *a*) parce que c'est le principal pigment photosynthétique du phytoplancton; elle est fréquemment utilisée comme un indicateur de biomasse algale (Standard Methods, 1996). Nous voulions avoir un indicateur de l'intensité de la production de phytoplancton et de sa variation pendant la période de stratification.

Échantillonnage et analyse

Des échantillons (100 mL; bouteilles HDPE) d'eau ont été prélevés à l'aide d'une pompe péristaltique dans la colonne d'eau à différentes profondeurs : 1.5, 3.5, 5.5, 6.5, 7, 7.5, 8, 8.5, 9, 9.5, 10, 11 et 12 mètres. Ils ont été gardés à l'abri de la lumière et à 4°C durant leur transport au laboratoire. Pour l'analyse, la Chlorophylle *a* a été récupérée par filtration de l'échantillon sur des filtres en fibre de verre (Millipore HA, 0.45 µm de porosité); les filtres ont été placés dans des vials contenant 10 mL d'acétone (90%) et macérés durant une nuit au froid (4°C) et à la noirceur. L'extrait a été agité, décanté et la fluorescence due à la Chlorophylle *a* a été mesurée avec un Fluorimètre Turner 10-005.

Résultats et Discussion

La figure 1 montre les profils de Chl *a* obtenus au cours des différentes campagnes d'échantillonnage. En général, les concentrations de Chl *a* sont très faibles. Les pics de Chl *a* ont été observés dans le metalimnion ou dans l'hypolimnion, et deux pics ont été observés à la fin de la période de stratification (octobre – novembre; fig. 1a et 1c). Les plus grandes concentrations ont été observées dans l'hypolimnion au début de la période de stratification, en mai (~2.2 nM ou 2 µg/L) et en juin (3.6 nM ou 3.5 µg/L). Ces valeurs plus élevées s'atténuent ensuite au cours de l'été et les profils montrent des concentrations plus ou moins constantes en fonction de la profondeur à l'automne (~ 1 nM ou 0.8 µg/L). Ce type de profil a aussi été observé par Fee (1976) dans des lacs de ELA (Experimental

Lakes Area, Nord-Ouest de l'Ontario). Les concentrations maximales observées en juin sont probablement reliées à l'apport des nutriments faisant suite au retournement des eaux au printemps (Fee, 1976) ou à l'apport de P du bassin versant lors de la fonte des neiges (D'Arcy et Carignan, 1997).

La faible production de Chl *a* dans le lac Tantaré confirme le caractère ultraoligotrophe du lac Tantaré. Elle s'explique probablement par les très faibles concentrations de phosphore total dissous déterminées dans la colonne d'eau; par exemple, D'Arcy et Carignan (1997) rapportent des concentrations de P total de $4.8 \pm 1.9 \mu\text{g L}^{-1}$ et de P total dissous de $1.6 \pm 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ dans la colonne d'eau de ce lac, donc dans la gamme des concentrations caractéristiques des lacs ultra - oligotrophes ($< 5 \mu\text{g L}^{-1}$ de P total; Wetzel, 1983). Ce nutriment est généralement l'élément limitant de la production algale dans des lacs du bouclier (Hecky et Kilham, 1988). De plus, le court temps de résidence de l'eau dans le bassin ouest (0.21 an) favoriserait le lessivage des nutriments avant leur utilisation complète.

Le fait que les maxima de Chl *a* soient observés dans le metalimnion et l'hypolimnion plutôt que dans l'épilimnion (où théoriquement la lumière n'est pas limitée) a été expliqué par Fee et al. (1992) comme étant le résultat d'une disponibilité simultanée de nutriments et de lumière. Il semble que la lumière n'est presque jamais limitante dans les petits lacs peu productifs et il y a accumulation de nutriments près de l'hypolimnion. Les pics de Chl *a* observés par Fee (1976) dans les lacs de ELA correspondaient à des profondeurs où des colonies d'algues Chrysophycées des genres *Dynobrium*, *Synura*, *Uroglena* et *Chrysochlorella* dominaient. À notre site, nous avons observé surtout les algues *Dynobrium* et *Mallomonas* entre 7 – 9 m où les pics de Chl *a* ont été observés à la fin du printemps.

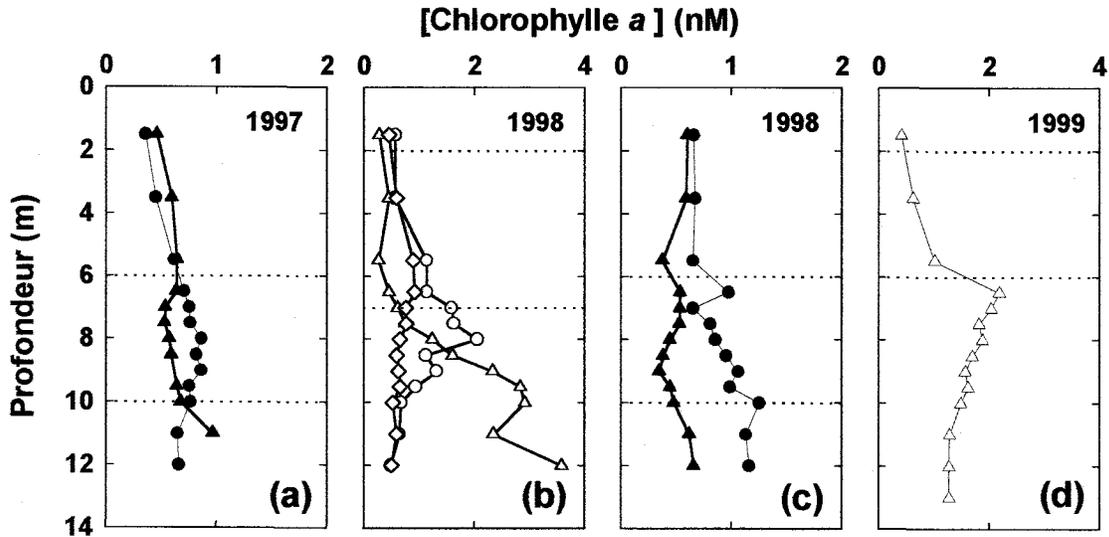


Figure 1. Profils de Chlorophylle *a* mesurés en septembre (a,c, ●) et octobre (a,c, ▲) 1997 et 1998, en mai (b, ○), juin (b,d, Δ) et juillet (b, ◇) 1998 et 1999. Les lignes pointillées indiquent les limites de l'épilimnion et de l'hypolimnion.

Références

D'ARCY, P. et R. Carignan. 1997. «Influence of catchment topography on water chemistry in southeastern Quebec Shield lakes». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, vol. 54, p. 2215-2227.

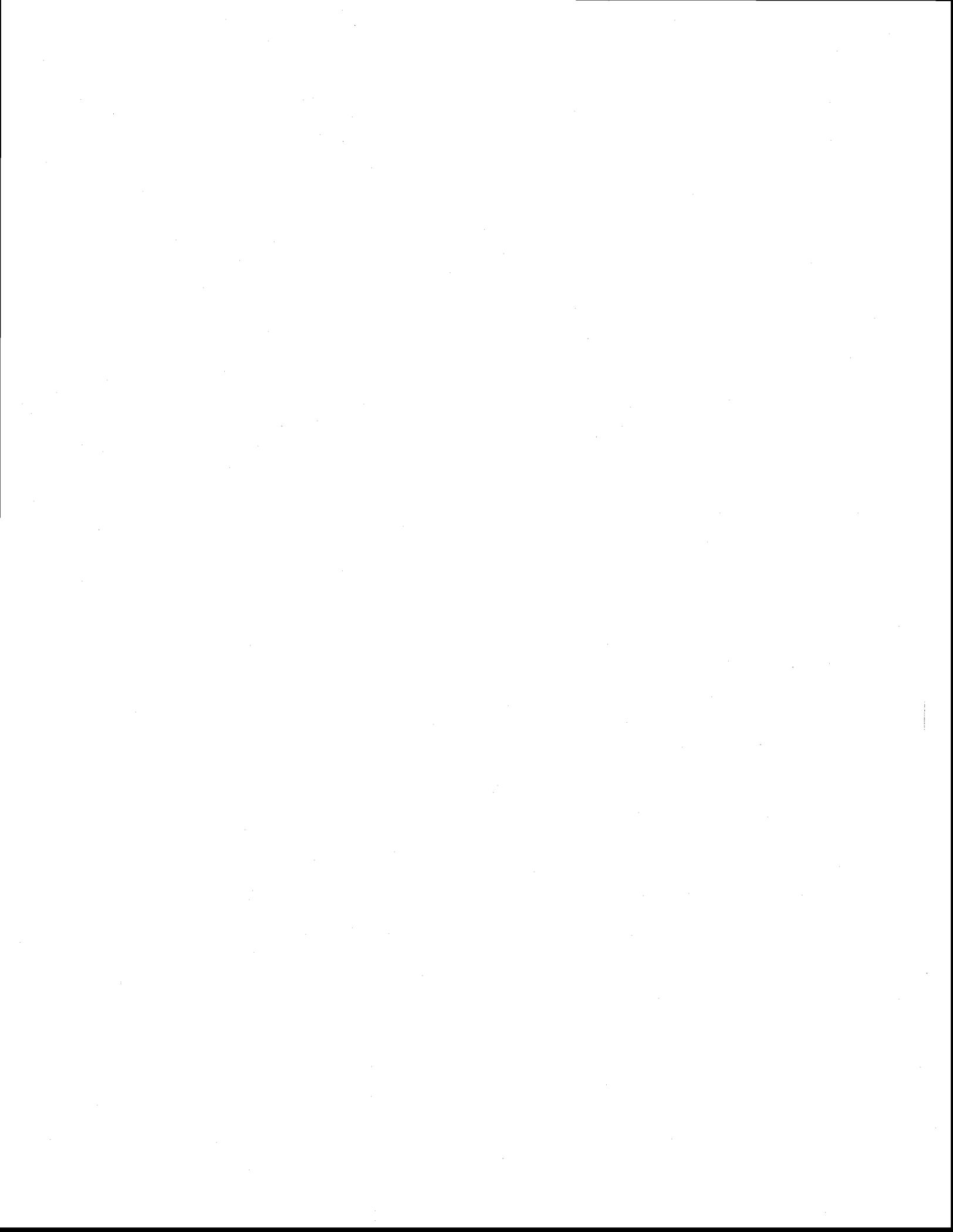
FEE, E.J. 1976. «The vertical and seasonal distribution of chlorophyll in lakes of the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario: implications for primary production estimates». *Limnol. Oceanogr.*, vol. 21, p. 767-783.

FEE, E.J., J.A. Shearer, E.R. DeBruyn et E.U. Schindler. 1992. «Effects of lake size on phytoplankton photosynthesis». *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, vol. 49, p. 2445-2459.

HECKY, R.E. et P. Kilham. 1988. «Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: a review of recent evidence on the effects of enrichment». *Limnol. Oceanogr.*, vol. 33(4, part 2), p. 796-822.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1996. APHA-AWWA-WPCF. 17th Edition, pp. 10-31 – 10-39.

WETZEL, R.G. 1983. *Limnology*. Second Edition, Saunders College Publishers.



ANNEXE D

Composition et flux des particules qui sédimentent dans la colonne d'eau

Échantillonnage et Analyse

En utilisant des trappes à sédiments, on a prélevé des particules qui sédimentent dans la colonne d'eau. Les trappes (12 cm de diamètre x 100 cm de longueur; surface = 113.1 cm²) ont été placées dans l'hypolimnion, à 2 m au-dessus des sédiments, à la station profonde du bassin ouest du lac Tantaré. Elles ont été déployées, chaque fois pendant 14 jours, à 8 occasions: septembre et octobre 1997, mai, juin, juillet, septembre et octobre 1998 et juin 1999. Afin de réduire les risques de contamination des échantillons, on n'a pas utilisé de substances chimiques pour préserver le matériel récolté dans les trappes ou pour empêcher leur colonisation par le zooplancton. Les particules accumulées dans les trappes ont été prélevées dans des bouteilles (HDPE, 1000 mL; lavées à l'acide et rincées avec de l'eau MilliQ) propres et gardées au froid durant leur transport au laboratoire où elles ont été récupérées par filtration (filtres Nuclepore, 1 µm). Les filtres contenant les particules ont été congelés, séchés à froid et pesés pour obtenir la masse totale de particules qui sédimentent par unité de surface et de temps (flux; mg cm⁻² an⁻¹). Seuls les échantillons utilisés pour les expériences d'adsorption n'ont pas subi ce traitement (voir l'Annexe E pour le traitement de ces derniers échantillons). Le matériel de laboratoire utilisé lors de l'échantillonnage et de l'analyse a été lavé à l'acide (HNO₃ 15% v/v) et rincé abondamment avec de l'eau ultrapure (MilliQ; >18 MΩ cm). Les trappes ont été gardées propres et rincées avec de l'eau du lac avant d'être utilisées.

En plus du poids sec, on a mesuré les concentrations de Cd, Fe, Mn, Si, Ca, Al, P, carbone organique total (COT), N total et S dans le matériel récolté dans les trappes. Les métaux et le P total ont été déterminés après une digestion acide selon la méthode proposée par Matthes (1988), et Loring et Rantala (1992) et modifiée pour la digestion des matériaux riches en Si. La digestion impliquait une attaque avec l'eau régale (1 v HNO₃ : 3 v HCl; 0.1 mL par mg d'échantillon) pendant 6 h (~100°C), suivie d'une attaque

avec HBF_4 : HNO_3 (1:1 v/v; 0.2 mL par mg d'échantillon) pendant 12-18 h (100-150°C) et d'une évaporation et dilution avec HNO_3 5% (volume final 25mL). Les concentrations de Fe, Mn, Si, Ca, Al et P total (mole g^{-1} ; voir Tableau 1) ont été mesurées par ICP-AES (Vista AX-CCD); la concentration de Cd ($\{\text{Cd}\}$) a été déterminée par GFAAS (Perkin-Elmer SIMAA 600 avec correcteur Zeeman) en utilisant $\text{Pd}:\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ comme modificateur de matrice. Les échantillons de sédiments certifiés MESS-2 (NRCC) et Buffalo River Sediment (SRM 2704 de NIST) ont été utilisés régulièrement pour vérifier la procédure de digestion et la justesse des analyses. Le carbone organique total (COT) et l'azote total (N_T) dans les particules ont été mesurés avec un analyseur NCS (Carlo Erba Modèle NA-1500).

Résultats

Le tableau 1 montre la composition chimique (concentrations de Cd, Fe, Mn, Si, Ca, Al, P, N, S et C) des particules récoltées au cours des 8 campagnes d'échantillonnage et le flux des particules. Le carbone total mesuré dans ces sédiments correspond au carbone organique, étant donné l'absence de carbonates dans le bassin versant et le bas pH du lac. Le tableau 1 indique que le carbone organique est l'élément majeur de ces particules. Les rapports C/N (13 ± 2), C/P (264 ± 93) et N/P (21 ± 6) calculés pour toutes les dates (sauf juin 1999 pour laquelle la valeur de P semble erronée) sont très différents des rapports Redfield (C/N=6.6, C/P=106; N/P=16). De plus, le pourcentage de carbone organique dans les particules varie peu (entre 28 et 32%) au cours de toute la période d'échantillonnage; il n'est pas plus élevé lors des mois de mai (30%) et juin (29%) pour lesquels on observe les plus fortes valeurs de Chl α qu'au cours des autres mois. Finalement, la proportion de carbone organique n'est pas reliée au flux des particules; par exemple, un flux 2 fois plus élevé en juin 1998 qu'en mai 1998 ne correspond pas à un changement appréciable dans la proportion de carbone organique dans les particules. Toutes ces observations suggèrent que la majorité de la matière organique n'est pas d'origine algale, mais qu'elle est plutôt d'origine allochtone (probablement de l'érosion du bassin versant). De plus, la composition chimique de la matière organique, en terme de

concentrations relatives de C, N et P, est très différente de celle proposée pour la matière algale (Morel et Hering, 1993).

Une estimation des concentrations des différentes phases dans les particules est montrée à la figure 1; on a procédé de la façon suivante pour cette estimation. On a d'abord supposé que la matière organique était composée de 50% de carbone (c'est le pourcentage approximatif de C dans les substances humiques; Buffle, 1988), ce qui nous a conduit à des proportions de matière organique variant entre 56 et 63% dans les particules. On a ensuite supposé que Fe et Mn étaient présents essentiellement sous forme de leurs oxyhydroxydes ($\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ et $\text{MnO}_2(\text{s})$). Une extraction des particules de septembre 1998, octobre 1998 et juin 1999 avec NH_2OH en milieu acide (25% CH_3COOH) a permis d'extraire la majorité de Fe et Mn (annexe E), ce qui supporte cette hypothèse. Cet agent réducteur de force modérée permet habituellement de réduire les oxyhydroxydes de Fe amorphes et ceux de Mn (Fortin et al., 1993). On obtient ainsi que les oxyhydroxydes de Fe contribuent entre 6.6 et 14.3 % des particules et que les oxyhydroxydes de Mn contribuent entre 0.04 et 0.10 %. Ces oxyhydroxydes peuvent provenir du bassin versant ou être produits dans l'hypolimnion. En effet, les profils d'eau interstitielle montrent que Fe et Mn diffusent des sédiments (chapitre 3, section 5.1 et figs. 6a, b) et qu'ils s'accumulent temporairement dans l'hypolimnion (fig. 1, annexe B). Or, l'hypolimnion est fortement sursaturé par rapport à l'hydroxyde de Fe(III) (par exemple, $\log \text{IAP}/K_s = 9.0 \pm 0.3$ pour toutes les dates d'échantillonnage) et à $\gamma\text{-MnO}_2(\text{s})$ (par exemple $\log \text{IAP}/K_s = 4.36 \pm 0.22$ pour toutes les dates d'échantillonnage). On a attribué le reste du poids des particules à des silicates originant du bassin et à des oxyhydroxydes d'aluminium, étant donné qu'il ne se forme pas d'autres composés minéraux autochtones (par exemple $\text{CaCO}_3(\text{s})$) dans ce lac. On calcule ainsi que la fraction résiduelle contribue entre 28 et 34 % du poids des particules.

Dans le but de mieux connaître quelles sont les phases solides dans les particules qui fixent le Cd, nous avons examiné les corrélations entre Cd et différents éléments ($C_{\text{organique}}$, Ca, Fe, Mn, Al) présents dans les particules. $C_{\text{organique}}$ et Fe ont montré des corrélations significatives avec Cd (niveau de confiance 95 %; fig. 2), mais pas Ca, Mn, et

Al. Cependant, il faut noter deux choses concernant ces corrélations: *i*) les concentrations des éléments et de Cd ne varient pas dans une grande gamme; *ii*) Fe et C_{organique} sont corrélés entre eux, ce qui rend difficile le choix d'une phase plutôt qu'une autre comme responsable de la fixation de Cd.

Références

- BUFFLE, J. 1988. Complexation Reactions in Aquatic Systems. Ellis Horwood Ltd.
- FORTIN, D., G. G. Leppard et A. Tessier. 1993. «Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides». Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 57, p. 4391-4404.
- LORING, D.H. et R.T.T. Rantala. 1992. «Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter». Earth-Science Reviews, vol 32, p. 235-283.
- MATTHES, S.A. 1988. «Guidelines for developing microwave dissolution methods for geological and metallurgical sample». Dans: Introduction to microwave sample preparation: Theory and Practice, H.M. Kingston, et L.B. Jassie [Eds.], American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 33-51.
- MOREL, F.M.M. et J.G. Hering. 1993. Principles and Application of Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, 1993.

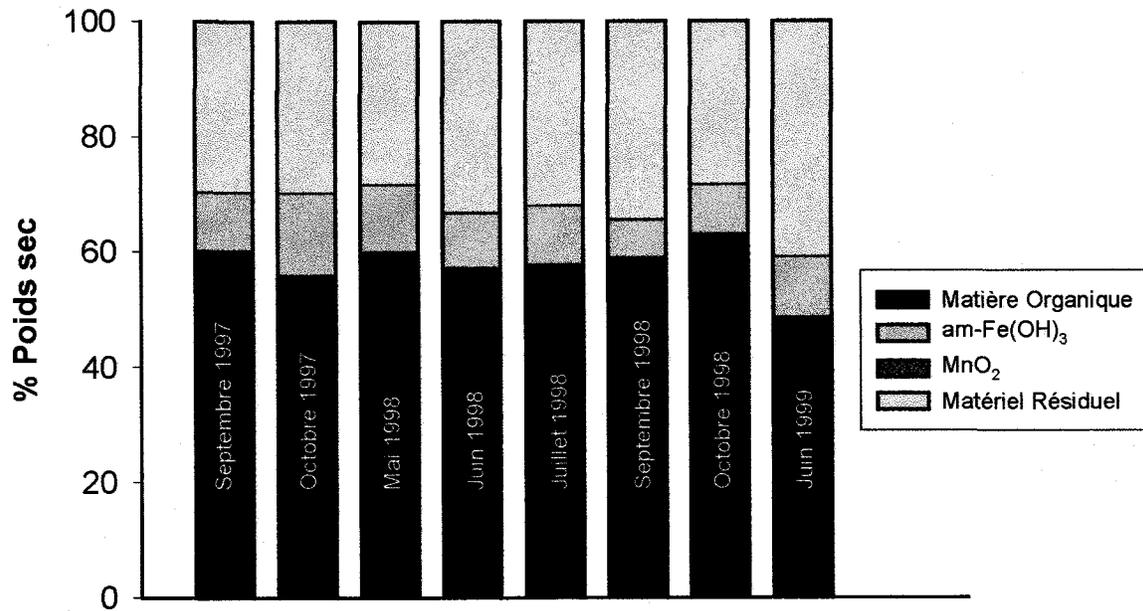


Figure 1. Composition des particules prélevées avec les trappes à sédiments dans l'hypolimnion au lac Tantaré.

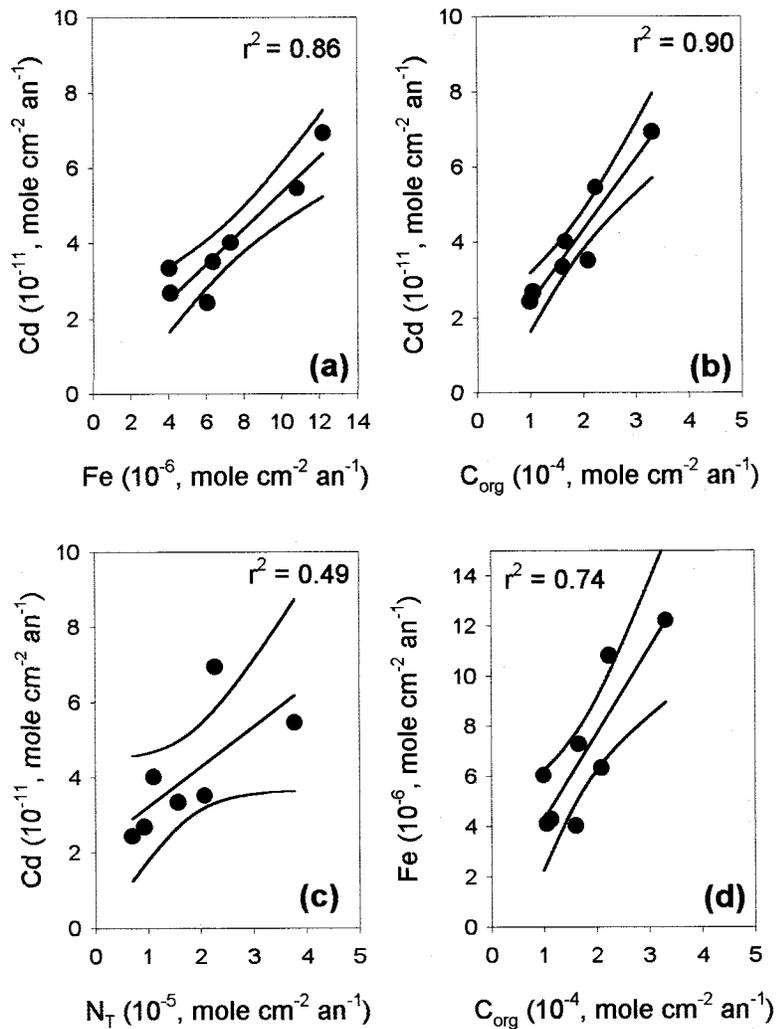


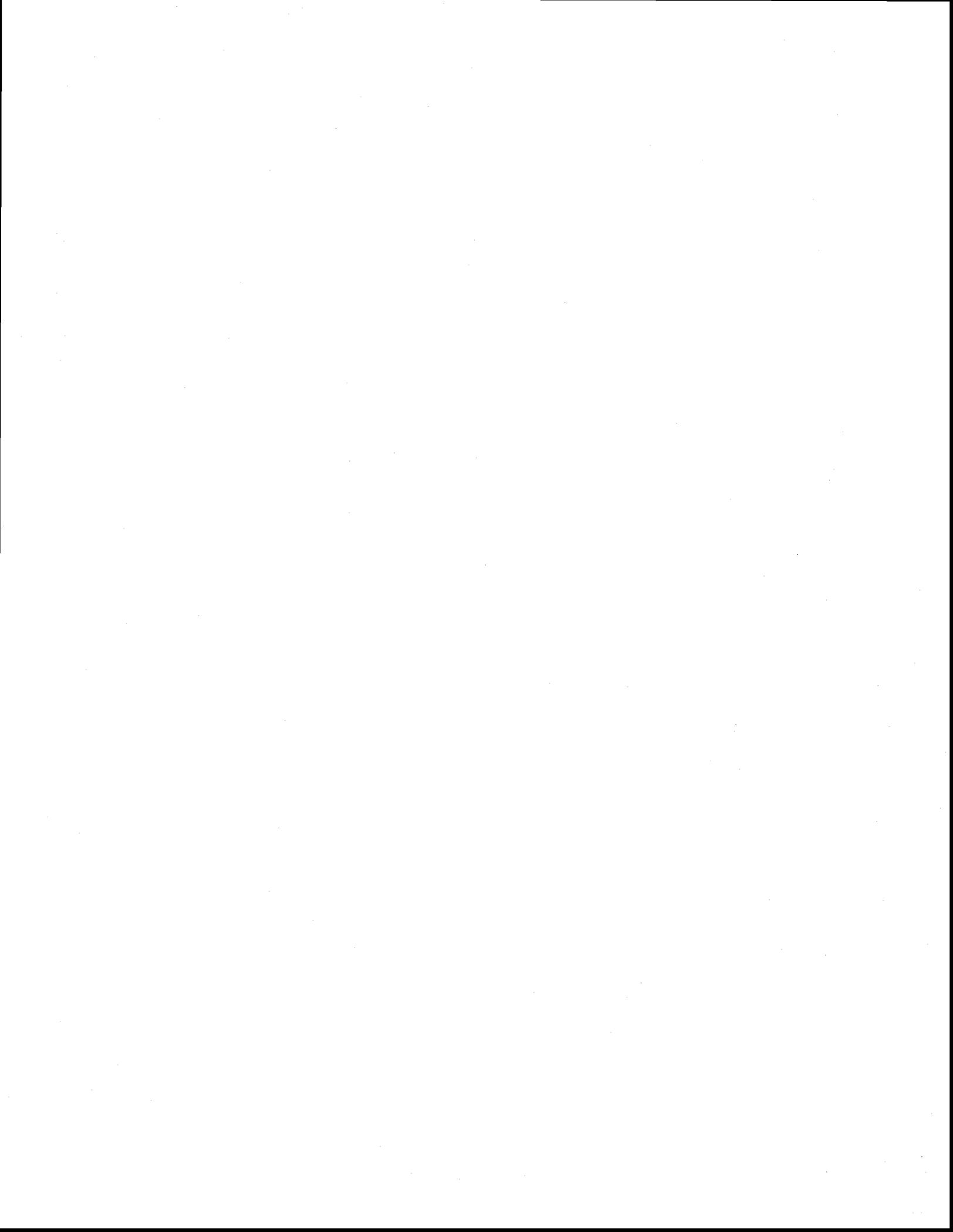
Figure 2. Corrélations entre les flux (mole cm⁻² an⁻¹) de Cd et ceux de Fe (a), carbone organique total (b) et N total (c), et entre Fe et de carbone organique total (d) dans les particules sédimentaires récoltées avec des trappes à sédiments. Les lignes représentent les régressions à un niveau de confiance de 95%.

Tableau 1. Composition (mole g⁻¹) des particules sédimentaires récoltées avec des trappes à sédiments dans la colonne d'eau du lac Tantaré. Les concentrations correspondent à la moyenne de 3 trappes (\pm écart type).

Date d'échantillonnage:	{Cd} (10 ⁻⁹ ; $\pm\sigma$)	{Fe} (10 ⁻⁴ ; $\pm\sigma$)	{Mn} (10 ⁻⁶ ; $\pm\sigma$)	{Si} (10 ⁻³ ; $\pm\sigma$)	{Ca} (10 ⁻⁵ ; $\pm\sigma$)	{Al} (10 ⁻³ ; $\pm\sigma$)
1997: Septembre	19.5(\pm 1.9)	9.48(\pm 1.13)	6.73(\pm 1.32)	8.71(\pm 2.11)	4.83(\pm 0.93)	1.36(\pm 0.10)
Octobre	5.36(\pm 0.77)	13.4(\pm 1.0)	9.19(\pm 0.52)	5.88(\pm 1.09)	5.36(\pm 1.59)	1.65(\pm 0.38)
1998: Mai	5.99(\pm 0.06)	10.9(\pm 0.3)	7.38(\pm 1.11)	1.84(\pm 0.04)	4.92(\pm 0.66)	0.94(\pm 0.18)
Juin	5.02(\pm 0.60)	8.81(\pm 0.51)	11.1(\pm 0.20)	0.63(\pm 0.07)	4.72(\pm 1.00)	0.52(\pm 0.10)
Juillet	6.25(\pm 1.15)	9.60(\pm 1.71)	6.09(\pm 1.18)	2.72(\pm 0.49)	5.54(\pm 1.77)	1.38(\pm 0.31)
Septembre	5.04(\pm 0.53)	6.15(\pm 0.65)	4.19(\pm 0.35)	1.47(\pm 0.02)	3.39(\pm 0.003)	0.93(\pm 0.07)
Octobre	4.29	8.00(\pm 0.80)	6.49(\pm 0.17)	1.29(\pm 0.01)	2.96(\pm 0.31)	0.58(\pm 0.07)
1999: Juin	4.95(\pm 1.57)	9.73(\pm 0.15)	4.70(\pm 0.01)	0.61(\pm 0.23)	2.85(\pm 0.12)	0.66(\pm 0.11)
Échantillons certifiés ¹ :						
Mess-2	2.52 \pm 0.14(2.14 \pm 0.09)	8.2 \pm 0.3(7.8 \pm 0.4)	7.2 \pm 0.1(6.6 \pm 0.4)	2.2 \pm 0.7(9.9 \pm 0.4)	37.2 \pm 0.2	1.9 \pm 0.2(3.2 \pm 0.1)
SRM 2704	31.5 \pm 0.4(30.7 \pm 2.0)	7.7 \pm 0.2(7.4 \pm 0.2)	10.8 \pm 0.9(10.1 \pm 0.3)	3.1 \pm 0.3(10.4 \pm 0.1)	63.4(64.9 \pm 0.8)	1.7 \pm 0.1(2.3 \pm 0.1)
Date d'échantillonnage:	{P} (10 ⁻⁴ ; $\pm\sigma$)	{Corg} (10 ⁻² ; $\pm\sigma$)	{N _T } (10 ⁻³ ; $\pm\sigma$)	{S} (10 ⁻⁴ ; $\pm\sigma$)	Flux des particules ($\pm\sigma$; mg cm ⁻² an ⁻¹)	Corg : N
1997: Septembre	0.82(\pm 0.25)	2.51(\pm 0.02)	1.96(\pm 0.04)	2.14(\pm 0.01)	4.51(\pm 0.06)	12.8
Octobre	1.22(\pm 0.17)	2.33(\pm 0.03)	1.65(\pm 0.01)	N.D. ²	4.54(\pm 0.51)	14.1
1998: Mai	0.82(\pm 0.17)	2.50(\pm 0.11)	1.66(\pm 0.08)	N.D. ²	6.69(\pm 1.87)	15.1
Juin	0.58(\pm 0.05)	2.39(\pm 0.02)	1.64(\pm 0.02)	1.09(\pm 0.90)	13.84(\pm 0.96)	14.6
Juillet	0.79(\pm 0.13)	2.41(\pm 0.12)	2.11(\pm 0.33)	N.D. ²	4.38(\pm 0.97)	11.4
Septembre	1.60(\pm 0.10)	2.46(\pm 0.10)	2.41(\pm 0.30)	2.33(\pm 0.40)	6.59(\pm 0.58)	10.3
Octobre	1.50(\pm 0.03)	2.63(\pm 0.09)	2.60(\pm 0.20)	1.95(\pm 0.46)	7.94(\pm 0.36)	10.1
1999: Juin	0.15(\pm 0.003)	2.03(\pm 0.01)	3.41(\pm 0.04)	N.D. ²	11.07(\pm 0.22)	6.0
Échantillons certifiés ¹ :						
Mess-2	0.43 \pm 0.10(0.40 \pm 0.04)	0.181(0.178)	0.13	(0.56)		
SRM 2704	0.34 \pm 0.07(0.32 \pm 0.01)	0.273(0.279)	0.14	(1.24)		

Note: Les dates précises d'échantillonnage se trouvent au tableau 1, chapitre 1 « Synthèse »

¹ : entre parenthèses les valeurs certifiées; ² : valeurs non détectées.



Annexe E

Expériences d'adsorption du Cd sur les particules sédimentaires de la colonne d'eau du lac Tantaré

Introduction

La littérature scientifique suggère que la matière organique et les oxyhydroxydes de Fe et de Mn sont les phases solides de la matière particulaire naturelle qui sont les plus aptes à fixer les métaux (Sigg, 1987; Lion et al., 1982). La fixation des métaux par les particules peut se produire par adsorption sur leur surface, par la prise en charge ('uptake') lorsqu'il s'agit de particules biologiques et par co-précipitation (Sigg, 1994). Ces trois phases possèdent de grandes surfaces spécifiques et ont une grande affinité pour les métaux (Sigg, 1994). Comme indiqué à l'annexe D, la matière organique et les oxyhydroxydes de Fe sont des constituants majeurs des particules du lac Tantaré. Comme les particules présentes dans le lac Tantaré comprennent peu de matière organique d'origine algale (voir annexe D), il est peu probable que la prise en charge de Cd soit importante dans ce lac. Les expériences présentées dans la présente annexe visaient à mieux identifier les phases responsables de la fixation de Cd par les particules naturelles récoltées dans la colonne d'eau du lac Tantaré.

Expériences

Le matériel de laboratoire utilisé dans ces expériences a été lavé à l'acide (HNO_3 15% v/v) et rincé abondamment avec de l'eau ultrapure (MiliQ; $>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Pour les étapes de filtration, on a utilisé des filtres Nuclepore qui ne contaminent pas en métaux traces.

L'adsorption de Cd en fonction du pH a été effectuée sur des particules prélevées avec les trappes à sédiments comme décrit à l'annexe D. Les particules récoltées avec les trappes ($n=4$) ont été récupérées par filtration (filtres $1 \mu\text{m}$). Le poids total des particules (quelques mg) a été déterminé, et le solide a été séparé en 3 portions. Une portion des particules a été soumise à l'extraction avec $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04 M dans l'acide acétique 25%v/v, à 96°C pendant 6 h pour y enlever les oxyhydroxydes de Fe et Mn (Tessier et

al., 1979; Rapin et al., 1985). Après l'extraction, les particules ont été récupérées par filtration (filtres 0.4 μm) et rincées avec de l'eau MilliQ. Le Fe total dans l'extrait fut mesuré par absorption atomique à la flamme (AA, Varian Techtron, 575 ABQ); il correspondait au 0.76 – 0.89 du Fe total mesuré dans les particules et au 0.81 – 0.95 du Mn total. La deuxième portion des particules a été soumise à une extraction avec NaOH 0.5 N (grade ultra – traces, SigmaChem) en suivant la méthode de Jenne (1984). Les particules ont été récupérées par filtration et rincées avec de l'eau MilliQ. Le pH de l'extrait a été ajusté à 7 avec H_2SO_4 dilué et le carbone organique extrait fut déterminé avec un analyseur de carbone (Shimadzu TOC-5000A). Le Carbone Organique extrait correspondait à 0.73 du C_{org} total. La troisième portion des particules n'a pas été altérée.

Les particules intactes et celles ayant subi une extraction ont été mises en suspension dans l'eau filtrée du lac Tantaré (filtres 0.4 μm) contenue dans une bouteille de HDPE de 125 mL. Le pH initial de la suspension a été ajusté à 5.6 (pH de l'eau du lac). On y a additionné du Cd pour obtenir une concentration initiale de métal total dissous variant entre 10^{-8} et 10^{-7} M et le système était maintenu sous agitation constante. On a fait varier le pH a été varié entre 5.6 et 9.0 à des intervalles de 0.5 unités; il était déterminé régulièrement pendant l'expérience et réajusté au besoin. Après un temps d'attente de 10 h à un pH donné, un échantillon (1.5 mL) était prélevé, filtré (0.2 μm), acidifié (HNO_3 0.02 M) et dosé pour Cd total dissous (GFAAS; Perkin-Elmer SIMAA 6000; correcteur Zeeman); des échantillons certifiés ont été déterminés régulièrement (SLRS-3 de NRCC et 1643d de NIST) pour s'assurer de la justesse des analyses de Cd. Le temps d'attente a été choisi après avoir mené une expérience pour déterminer le temps d'atteinte de l'équilibre d'adsorption (voir ci-dessous). À la fin des expériences, les particules ont été récupérées par filtration, séchées et pesées et le poids des particules par unité de volume a été déterminé. Deux contrôles ont été menés en parallèle avec les expériences: a) une bouteille avec une solution identique de Cd sans particules, pour estimer l'adsorption de Cd sur le matériel utilisé pour les expériences, b) une bouteille avec des particules en suspension mais sans ajout de Cd pour estimer le relargage/adsorption de Cd pendant l'expérience lors des variations de pH. Les concentrations de Cd adsorbées par les particules ont été corrigées par les résultats obtenus des contrôles.

Trois expériences ont été menées avec des particules récoltées à différentes périodes. La première expérience utilisait les particules récoltées en septembre 1998 (fig. 1a). Dans cette expérience, les concentrations de particules variaient entre 0.069 et 0.198 g L⁻¹ et celles de Cd ajoutée entre 0.96 et 1 10⁻⁷ M. Dans la deuxième expérience, menée avec des particules récoltées en octobre 1998 (fig. 1b), les concentrations de Cd ajoutées variaient entre 4.7 et 4.9 x 10⁻⁸ M et celles des particules entre 0.21 et 0.397 g L⁻¹. Finalement, la dernière expérience a utilisé des concentrations de particules récoltées en juin 1999 (fig. 1c) variant entre 0.065 et 0.178 g L⁻¹ et une concentration de Cd ajoutée de 4.9 x 10⁻⁸ M. Le bon choix des concentrations de particules et d'ajout de Cd afin d'obtenir une bonne variation de pourcentage d'adsorption en fonction du pH s'est avéré difficile. Il s'est fait sur une base plutôt intuitive parce que les quantités de particules récoltées étaient faibles, ce qui ne permettait pas d'effectuer des expériences préliminaires pour évaluer les meilleures conditions expérimentales. De plus, la composition des particules pouvait varier un peu d'une date à l'autre.

Avant de débiter les expériences d'adsorption en fonction du pH, deux expériences préliminaires ont été menées avec une suspension de particules du lac Tantaré à pH 5.6 et 7 afin de déterminer le temps nécessaire pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint. La variation de concentration de Cd dans la solution a été suivie dans le temps jusqu'à ce que sa concentration ne varie plus de façon appréciable ($\leq 5\%$ entre les mesures), ce qui se produisait 8-10 h après l'ajout du métal. Suite à cette expérience, nous avons adopté un temps d'équilibration de 10 h.

Résultats et Discussion

La figure 1 montre les résultats exprimés sous forme de pourcentage de Cd adsorbé en fonction du pH. Considérons d'abord les expériences comprenant les particules intactes. La première expérience (particules de septembre 1998; fig. 1 a) montre la forme sigmoïde typique du pourcentage d'adsorption des métaux sur des particules naturelles (Lion et al., 1982) où celui-ci augmente abruptement avec le pH. Par contre, les deux autres expériences (particules d'octobre 1998 et de juin 1999; fig. 1b, c) ne montrent pas la forme sigmoïde, ce qui témoigne d'un mauvais choix des rapports

[Cd]:[particules] pour le pH de départ. La figure 1 montre que 6 % du Cd est adsorbé au pH initial de 5.6 sur les particules de septembre 1998 (fig. 1a) alors que ce pourcentage grimpe à 70 % pour les particules d'octobre 1998 (fig. 1b) et à 50 % pour les particules de juin 1999 (fig. 1c). Les pourcentages d'adsorption dépendent fortement du rapport [Cd]:[particules] qui était respectivement de 0.5-0.8 $\mu\text{moles Cd g}^{-1}$ de particules, 0.12 $\mu\text{moles Cd g}^{-1}$ de particules et 0.28 $\mu\text{moles Cd g}^{-1}$ de particules pour les expériences avec les particules de septembre 1998, octobre 1998 et juin 1999 (voir le tableau 1).

Pour les expériences où une phase avait été enlevée des particules, on s'attendait à observer, à un pH donné, une diminution du pourcentage de Cd adsorbé par comparaison avec l'expérience correspondante où les particules intactes avaient été utilisées. Cette attente était basée sur l'hypothèse que l'adsorption de Cd sur les différentes phases qui constituent les particules était additive. La figure 1 ne montre pas ce comportement de façon systématique, que ce soit la matière organique ou les oxyhydroxydes de Fe et Mn qui avaient été enlevés. Une bonne partie de la confusion dans les comparaisons vient du fait que les rapports [Cd]:[particules] ont varié entre les expériences avec les particules intactes et celles avec les particules amputées de la matière organique ou des oxyhydroxydes de Fe et Mn. Pour le moment, nous ne pouvons pas extraire de ces expériences des informations claires sur l'importance relative de la matière organique et des oxyhydroxydes de Fe et Mn pour adsorber Cd.

Tableau 1. Concentrations initiales de particules et de Cd ajouté pour les différentes expériences d'adsorption de Cd sur des particules naturelles récoltées dans la colonne d'eau du lac Tantaré.

Date de récolte des particules	Nature des particules	[Particules] (g L^{-1})	[Cd] ajouté (nM)
Septembre 1998	Intactes	0.132-0.198	96-99
	Sans oxyhydroxydes de Fe et Mn	0.069	100
Octobre 1998	Intactes	0.304-0.397	47-48
	Sans oxyhydroxydes de Fe et Mn	0.213-0.290	47-49
Juin 1999	Intactes	0.178	49
	Sans oxyhydroxydes de Fe et Mn	0.096	49
	Sans matière Organique	0.058-0.065	49

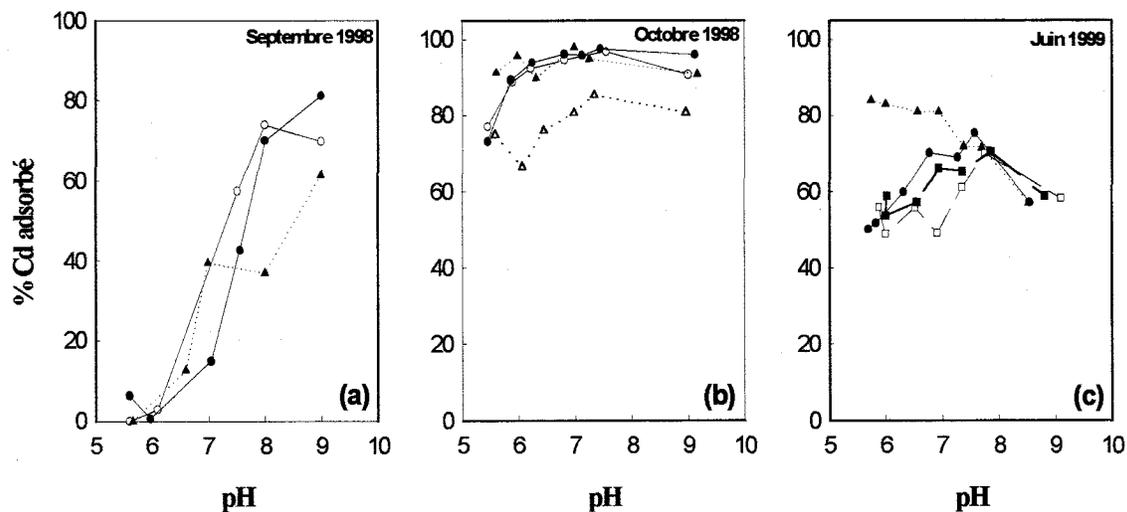


Figure 1. Adsorption de Cd en fonction du pH, sur des particules naturelles récoltées dans l'hypolimnion au lac Tantaré. Expériences menées en (a) septembre 1998, (b) octobre 1998 et (c) juin 1999 sur les particules intactes (○, ●), dépourvues des oxyhydroxydes de Fe (△, ▲) ou de la matière organique (□, ■).

Références

- JENNE, E.A. 1984. «Quantitative determination of sorption sinks. Dans U.S. Nuclear Regulatory Commission». Dans: Radionuclide Migration in Groundwater, Washington, D.C., pp. 43-54.
- LION, L.W., R.S. Altmann et J.O. Leckie. 1982. «Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter : Evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic coatings». Environ. Sci. Technol., vol. 16, p. 660-666.
- RAPIN, F., A. Tessier, P.G.C. Campbell et R. Carignan. 1986. «Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure». Environ. Science and Technol., vol. 20, p. 836-840.
- SIGG, L. 1987. «Surface chemical aspects of the distribution and fate of metal ions in lakes». Dans : Aquatic Surface Chemistry, W. Stumm [Ed.], Wiley Interscience, pp. 319-349.
- SIGG, L. 1994. «Regulation of trace elements in lakes: The role of sedimentation». Dans: Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems, J. Buffle et R.R. DeVitre [Eds.], Lewis Publishers, pp. 177-197.
- TESSIER, A., P.G.C. Campbell et M. Bisson. 1979. «Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals». Analytical Chemistry, vol. 51, p. 844-851.