

Université du Québec  
INRS - Eau, Terre et Environnement

**Effet thermique, photo-dégradation et variabilité spatio-temporelle  
de la matière organique dissoute des lacs du bouclier canadien**

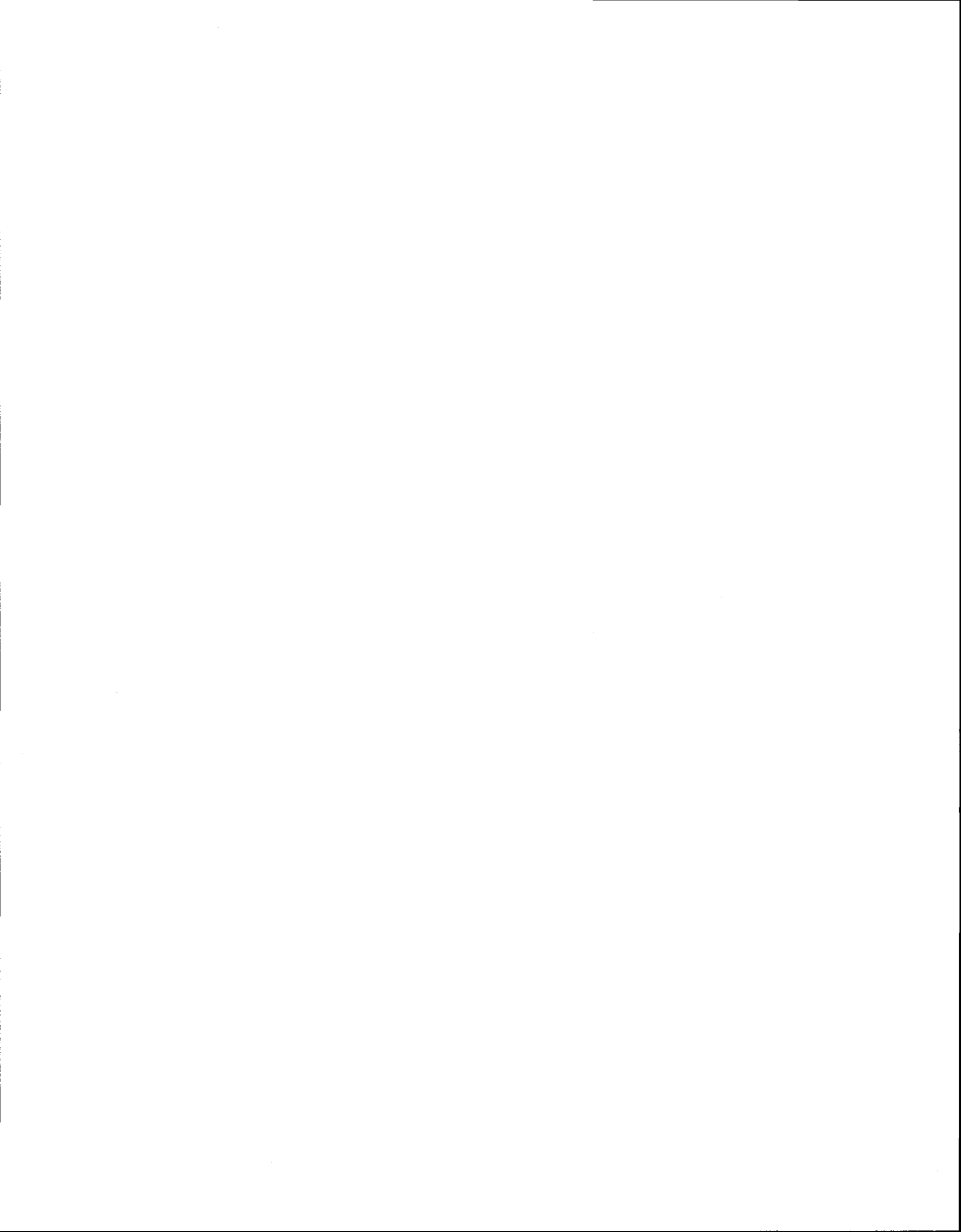
Par  
Sophie Caplanne

Thèse présentée pour l'obtention du  
grade de Philosophiae Doctor (Ph.D)  
en Sciences de l'eau

**Jury d'évaluation**

Examineur externe	Dr. Marguerite Xenopoulos Trent University
Examineur externe	Dr. Simon Bélanger Université du Québec à Rimouski
Examineur interne	Dr. Peter Campbell Institut national de la recherche scientifique - Centre Eau, terre et environnement
Directeur de recherche	Dr. Isabelle Laurion Institut national de la recherche scientifique - Centre Eau, terre et environnement

Juin 2008



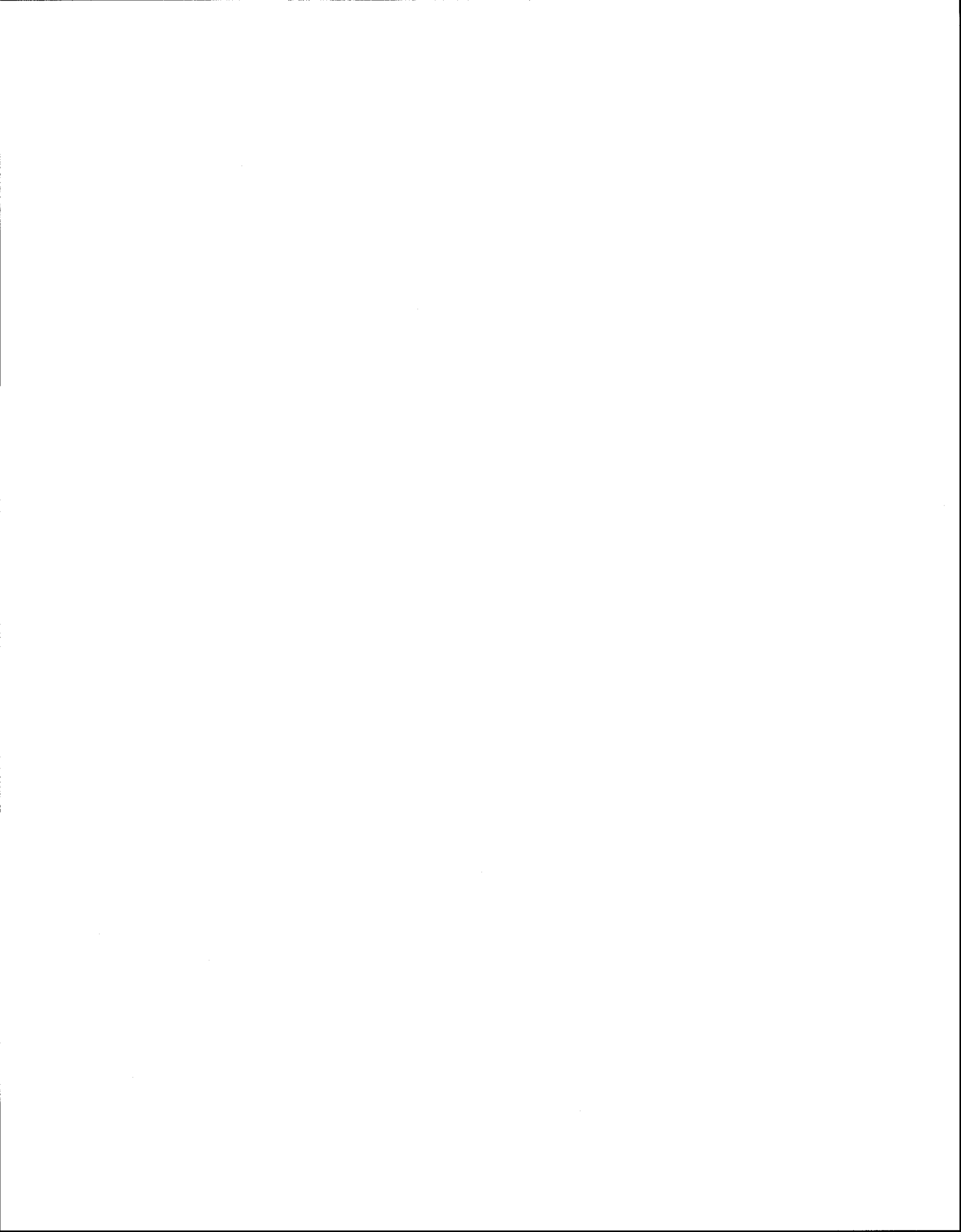
*« Au XVII<sup>e</sup> siècle, Bacon écrivait : « la maîtrise de la nature devrait accoucher d'une humanité accomplie, libérée de toute forme de contrainte et d'aliénation ». C'était au temps de la découverte du monde, quand les naturalistes s'émerveillaient à chaque pas, ramenant de leurs expéditions lointaines des malles pleines de notes, de dessins, d'échantillons. La prodigalité de la nature était encore à l'image de l'infinité de l'univers. Il y avait sur Terre matière à explorer pour l'éternité.*

*Trois siècles après, on peut dire que la nature est maîtrisée, incarcérée même... mais l'humanité n'en est pas libérée pour autant. Des toutes parts les voix s'élèvent pour dénoncer les abus de l'usage anthropocentrique que nous faisons de la planète. Dans un monde où l'homme consomme la nature avec une avidité toujours plus vorace, l'exploration naturaliste me semble une discipline plus nécessaire que jamais : elle révèle en effet les liens entre des entités, des individus, des espèces qui, sinon, pourraient paraître indépendants les uns des autres...*

*...La vie, c'est l'histoire d'un train qui défile. Il y a des gares, et des wagons, dans lesquels montent ceux qui ont un ticket – un diplôme ad hoc, une connaissance, une place réservée. Bien souvent, ceux-là ne changeront plus de place, ni de ligne, jusqu'à la fin de leur vie, restant chaudement à la fenêtre du même paysage. D'autres, moins conformistes, plus exigeants, ou sans titre de transport, devront monter en marche. Pour cela, il faut courir un peu, sinon le train vous laisse sur place. Il arrive souvent qu'au début on ne trouve pas le marchepied; mais il ne faut pas s'inquiéter : le train de l'histoire ne cesse jamais de passer.*

*Moi, je voulais du sur-mesure. J'en ai pris, des trains! J'en ai passé, du temps dans les gares, à attendre, à changer de voie! L'essentiel fut de ne jamais rester sur le même quai trop longtemps. Pour cela j'ai pris les trains qui passaient même s'ils n'allaient pas forcément dans la direction que j'avais espérée. Plutôt bouger que de rester immobile à se lamenter. »*

*Extraits de : Le pôle intérieur de Jean-Louis Etienne.*



*A mes parents, à ma grand-mère, à la famille. Des pays de la Loire aux côtes méditerranéennes, vous avez su me donner la confiance et le soutien indispensables pour toujours progresser et aller de l'avant. Vous m'avez appris à profiter des vents favorables du portant et à louvoyer au près, parfois très serré, lorsque nécessaire.*

*A Romain, mon mari. Tes encouragements et nos discussions m'ont apporté le réconfort et la force pour ne pas baisser les bras dans les moments difficiles. Ta présence tranquille m'a apporté calme et sérénité lorsque mon caractère pessimiste ne me permettait pas d'apercevoir le beau temps qui succède toujours à la tempête.*

*Aux disparus. Durant mes études, des grands-parents et des amis sont partis vers d'autres cieux, l'éloignement nous a interdit de nous voir aussi souvent que nous l'aurions souhaité. Je vous remercie pour tous les moments passés ensemble qui sont tous ces petits riens qui, finalement, forgent une personne.*

*A deux enseignantes hors normes : ma maîtresse d'école, Madame Guillemat et ma professeure de biologie au lycée, Madame Girard. Plus que de simples professeures, leur personnalité généreuse et leur passion contagieuse pour le monde du vivant sont pour beaucoup dans le développement de mon goût pour les sciences naturelles.*

*Pour tout cela et bien d'autres choses encore, je vous remercie infiniment et vous dédie cette thèse.*



## Remerciements

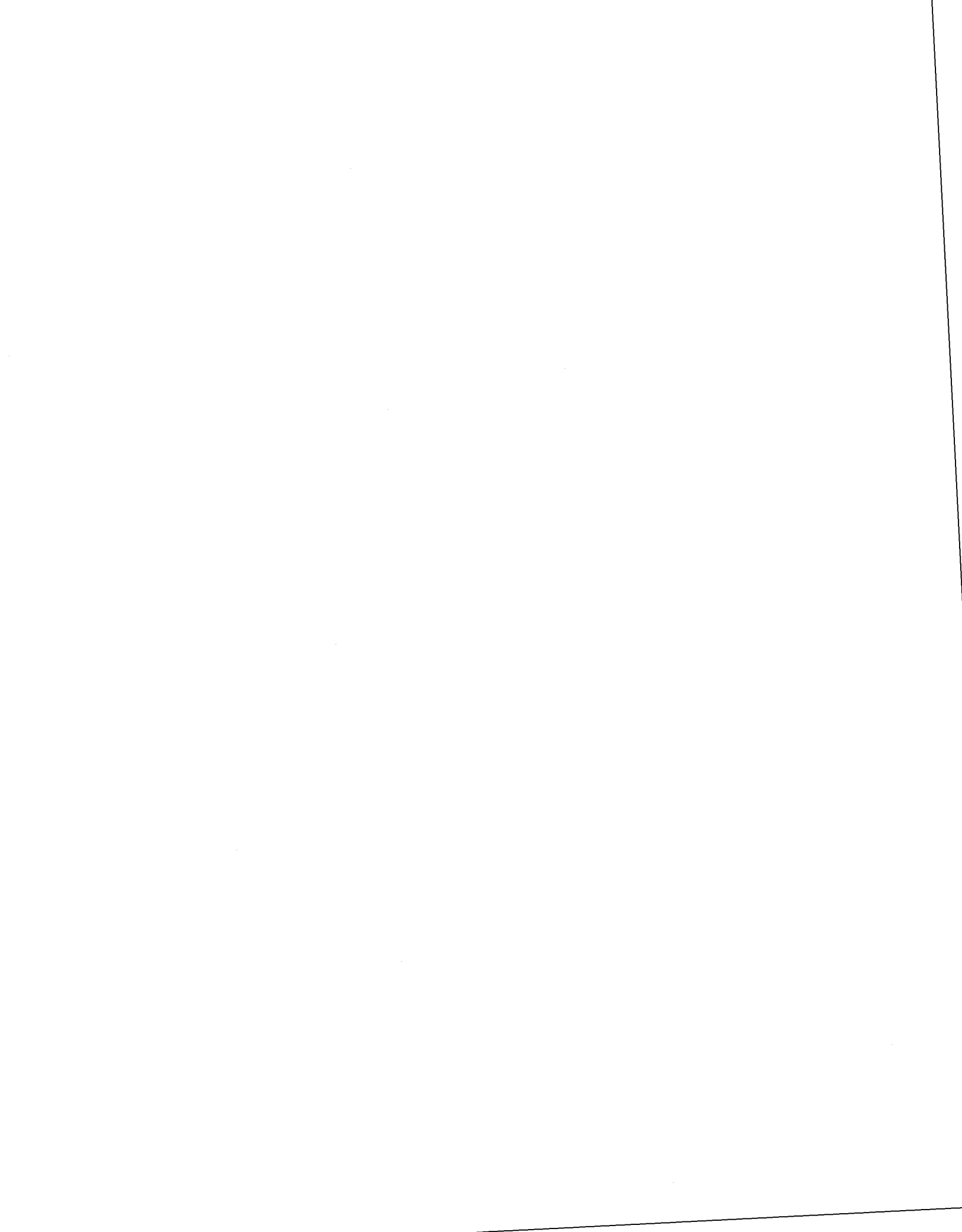
Je remercie ma directrice, Isabelle Laurion, sans qui rien n'aurait été possible. Quelques e-mails trans-atlantiques ont suffi pour qu'elle m'accorde sa confiance et qu'elle me permette de faire un doctorat dans son laboratoire. Tout au long de la thèse, elle m'a fait découvrir le monde particulier de la recherche, elle m'a appris à dissocier les détails inutiles des données importantes, à être critique envers notre travail et celui des autres. Je la remercie également pour les congrès et les voyages ainsi que pour sa disponibilité et son dynamisme.

Par ailleurs, d'autres chercheurs sont intervenus et m'ont aidé dans ma recherche. Je tiens donc à remercier M. Warwick Vincent, M. André Saint-Hilaire, M. Landis Hare, M. Simon Bélanger et M. Jean-Christian Auclair pour leurs conseils. Je souhaite également remercier, M<sup>me</sup> Marguerite Xenopoulos (examineur externe), M. Simon Bélanger (examineur externe) et M. Peter Campbell (examineur interne) pour avoir accepté de figurer parmi les membres du jury ainsi que pour la pertinence de leurs commentaires.

Je remercie les techniciens de laboratoire qui, toujours de bonne humeur et prêts à rendre service, m'ont fait bénéficier de leurs compétences. Merci donc à Sébastien Duval, Michelle Bordeleau, Lise Rancourt et Pauline Fournier. De plus, pour leur assistance lors de sorties sur le terrain, je remercie David Lemelin, Michel Lavoie, Michelle Pickard-Eiken, David Huard, Romain Lanos et René Rodrigue.

Aux collègues de l'INRS, David, Dany, Stéphane, Dominique, Annick, Renaud, Manu et Julie, merci pour tous les moments de détente et d'entraide qui ont fait du milieu de travail un cadre de vie agréable.

Enfin, cette recherche a été rendue possible grâce au soutien de plusieurs organismes subventionnaires tels que : le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), le Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), le Centre d'études nordiques et l'INRS. Je les en remercie.





## Avant-propos

Le présent manuscrit constitue la synthèse des travaux effectués au long de mes études doctorales. Cette thèse est dite « par articles » et est composée de deux parties principales. La première, nommée « Synthèse » expose la problématique et résume les principaux aboutissements de l'étude, donnant ainsi aux lecteurs une vision d'ensemble des résultats obtenus. La seconde, nommée « Articles », présente trois articles de fond qui relatent la totalité des recherches accomplies sur la matière organique dissoute lacustre.

La contributions des auteurs à ces articles s'établit comme suit :

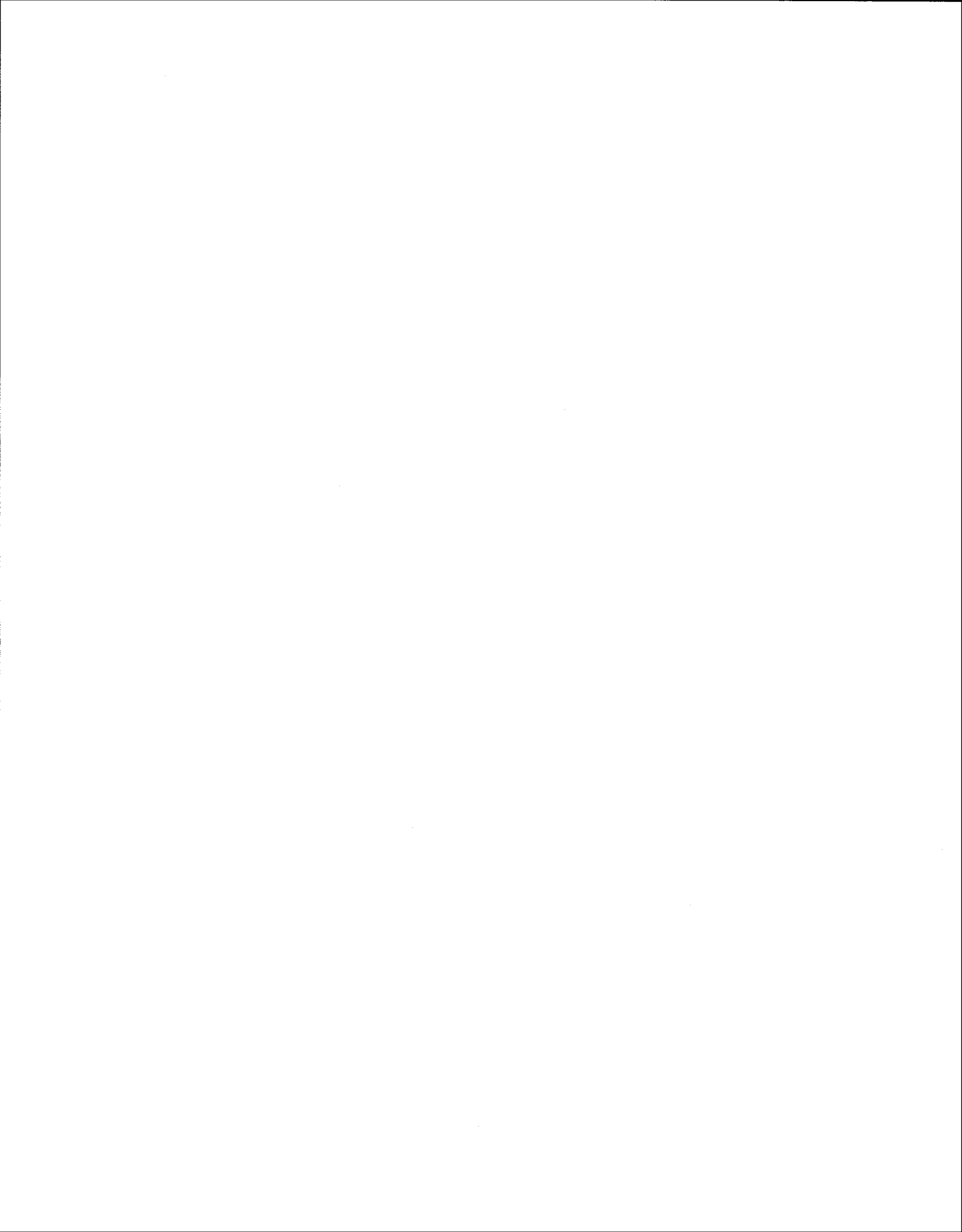
Caplanne, S., and Laurion, I. 2008. Effect of chromophoric dissolved organic matter on epilimnetic stratification in lakes. Accepté par Aquatic Sciences.

Caplanne, S., and Laurion, I. 2008. Biooptical characteristics of two temperate lakes and consequences for dissolved organic matter photodegradation. Soumis à Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences (12 mars 2008)

Caplanne, S., and Laurion, I. 2008. Spatiotemporal heterogeneity in lake optical and chemical characteristics and its implications (en préparation).

**Sophie Caplanne**: conception, réalisation du projet (échantillonnage, analyses, traitement des données) et rédaction des trois articles.

**Isabelle Laurion** : conception et supervision du projet, contribution au traitement des données et à la rédaction des trois articles.



## Résumé

Selon les différents scénarios, les changements climatiques auront des effets variables sur les écosystèmes aquatiques. En dépit de certaines contradictions existant entre les différentes prévisions régionales, il semble que la teneur en matière organique dissoute (MOD) des lacs soit une des variables sujette à modification au cours des prochaines années. Quelques auteurs rapportent déjà des changements de concentrations en carbone organique dissous (COD) dans certains lacs ontariens situés dans une région touchée par la sécheresse. Or la MOD joue un rôle important dans le fonctionnement des écosystèmes lacustres. Elle influe notamment sur la structure thermique de la colonne d'eau, la photosynthèse, la production microbienne et le cycle du carbone. Dans cette thèse, nous nous proposons de définir plus précisément les implications des changements de MOD sur les écosystèmes aquatiques en apportant des éléments de réponse sur : 1- la participation de la MOD colorée (MODC) dans le réchauffement de la colonne d'eau et la stratification épilimnétique, 2- les différentes qualités de MOD et leurs rôles (optique et biologique) pour le système et 3- la variabilité optique spatio-temporelle intra-lac.

Grâce à un modèle mathématique simple, nous avons montré qu'après une heure de d'enseillement zénithal, en l'absence de pertes de chaleur, les premiers 50 centimètres d'une eau fortement humique présente un réchauffement théorique de 1.5 °C alors que celui de la surface d'une eau pure n'est que de 1 °C. De même, les contributions relatives des ultraviolets, du visible et des infrarouges dans ce réchauffement sont respectivement de 6, 32 et 62 % pour l'eau humique et 0, 5 et 95 % pour l'eau pure. Cette quantification théorique du potentiel calorifique de la MOD et du spectre solaire nous a permis de comprendre l'importance de l'absorption des IR par les molécules d'eau et de celle du visible par les molécules de MODC dans le réchauffement de l'eau de surface. Par ailleurs, les données *in situ* confirment la corrélation positive existant entre la MODC et l'apparition d'une stratification diurne. Les épilimnions des lacs du Cordon (COD = 4.6 mg L<sup>-1</sup>) et Clair (COD = 1.6 mg L<sup>-1</sup>) présentent, respectivement, une micro-stratification pendant 64 et 53 % de la période estivale indiquant que, contrairement à l'idée généralement répandue, l'épilimnion ne constitue pas une couche homogène et bien mélangée.

Outre la concentration en COD, la qualité de la MOD peut changer d'un lac à l'autre. Grâce à la fluorescence, nous avons pu définir que le lac Clair est composé de 65, 22 et 13 % de composés de faible poids moléculaire, moyen et élevé respectivement, comparativement à 25, 45 et 30 % pour du Cordon. Ces résultats indiquent que le lac Clair présente une grande quantité de MOD autochtone, constituée de petites molécules labiles, alors que du Cordon montre une MOD majoritairement allochtone, hautement aromatique. Ces différents types de MOD ont des comportements très différents par rapport à la lumière et à la biologie. En effet, notre étude montre que la MOD allochtone du lac du Cordon est plus rapidement photo-dégradée au cours de l'été (taux de perte =  $0.07 \text{ j}^{-1}$ ) et lors d'expériences en bouteille (taux de perte =  $0.28 \pm 0.01 \text{ j}^{-1}$ ) que celle du lac Clair (taux de perte =  $0.02$  et  $0.08 \pm 0.005 \text{ j}^{-1}$  respectivement). De plus, bien que le lac Clair présente une plus grande quantité de MOD autochtone, réputée labile, la production bactérienne y est beaucoup plus faible que dans le lac du Cordon. La MOD allochtone, associée à la photo-dégradation, semble donc être un pilier de la productivité secondaire du système lacustre.

Enfin, constatant que la majorité des études limnologiques sont réalisées au centre des lacs, nous avons souhaité déterminer l'incidence d'un échantillonnage restreint sur la véracité des résultats d'une étude. Nous nous sommes intéressés aux variables optiques et avons constaté que bien qu'une certaine hétérogénéité spatiale horizontale (bord-centre) et verticale existe dans le lac du Cordon, aucune n'est apparue au lac Clair. De plus, une expérience de photo-dégradation réalisée au centre et au bord du lac du Cordon révèle une perte de couleur plus importante en région littorale (taux de perte =  $0.43 \pm 0.11 \text{ j}^{-1}$ ) qu'en région pélagique (taux de perte =  $0.34 \pm 0.05 \text{ j}^{-1}$ ), indiquant une plus grande photo-réactivité de la MODC en région littorale. Par ailleurs l'échantillonnage des deux lacs, effectué à trois reprises durant l'été, nous a permis de constater la présence d'une évolution temporelle importante. Les teneurs en MOD ont diminué entraînant une augmentation de la transparence de la colonne d'eau. Les statistiques ont montré que parmi les hétérogénéités spatiale et temporelle observées dans les deux lacs, la plus grande source de variabilité dans les mesures est le temps.

## Table des matières

Remerciements .....	v
Avant-propos .....	vii
Résumé .....	ix
Table des matières .....	xi
Liste des figures .....	xiii
Liste des tableaux .....	xv

### Section 1: Synthèse

1. Introduction générale et changements climatiques.....	3
2. Revue de littérature.....	7
2.1 Le spectre solaire.....	7
2.2 La pénétration des rayons solaires dans la colonne d'eau.....	7
2.3 La stratification thermique .....	8
2.4 La matière organique dissoute.....	11
2.4.1 Composition .....	11
2.4.2 Sources .....	11
2.4.3 Mécanismes de dégradation .....	12
2.4.4 Variabilité spatio-temporelle.....	15
2.4.5 Changements climatiques.....	16
3. Problématique .....	17
3.1 Objectifs .....	17
3.2 Hypothèses .....	19
4. Méthodes.....	21
4.1 Sites d'études.....	21
4.2 Échantillonnage .....	22
4.2.1 Éclairement et température.....	22
4.2.2 Matière organique dissoute .....	22
4.2.3 Autres variables.....	25
4.2.4 Expériences .....	25
4.3 Méthodes d'analyse.....	26
4.3.1 Modélisation de l'article 1.....	27
4.3.2 Absorption et fluorescence de la MOD.....	29
4.3.3 Carbone inorganique dissous .....	31
5. Résultats et discussion .....	33
5.1 Effet thermique de la MOD.....	33
5.1.1 Modélisation.....	33
5.1.2 Données <i>in situ</i> .....	34
5.2 Nature de la MOD et mécanismes de dégradation .....	35
5.2.1 Environnements optiques .....	35
5.2.2 Dégradations photochimique et microbienne de la MOD.....	38
5.2.2 Répartition spatio-temporelle de la MOD .....	41
6. Conclusions générales .....	45

**Section 2: Articles**

Article 1 .....	53
Article 2 .....	79
Article 3 .....	103

**Section 3: Bibliographie**

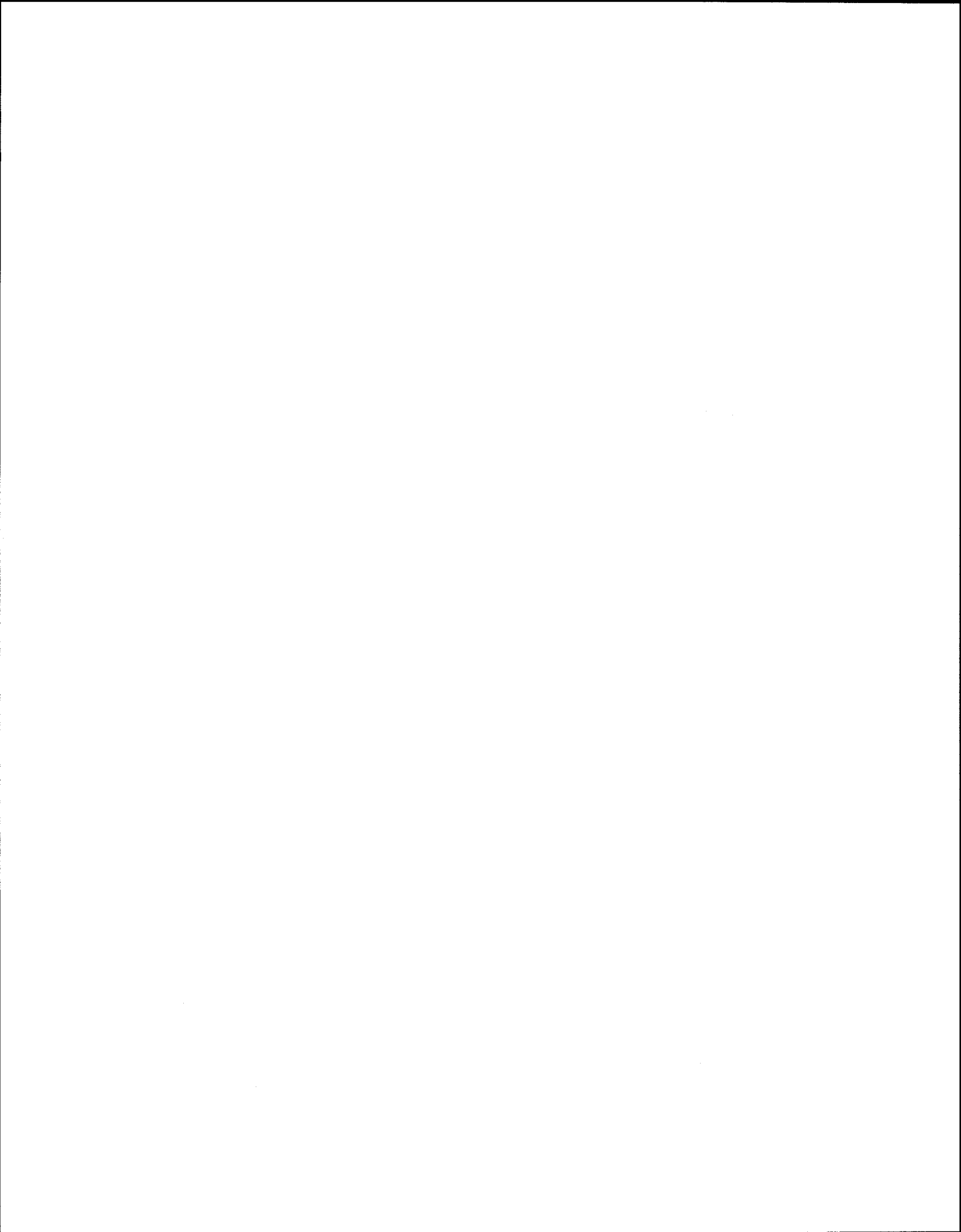
Bibliographie .....	127
---------------------	-----

**Section 4: Annexes**

Annexes .....	143
---------------	-----

## Liste des figures

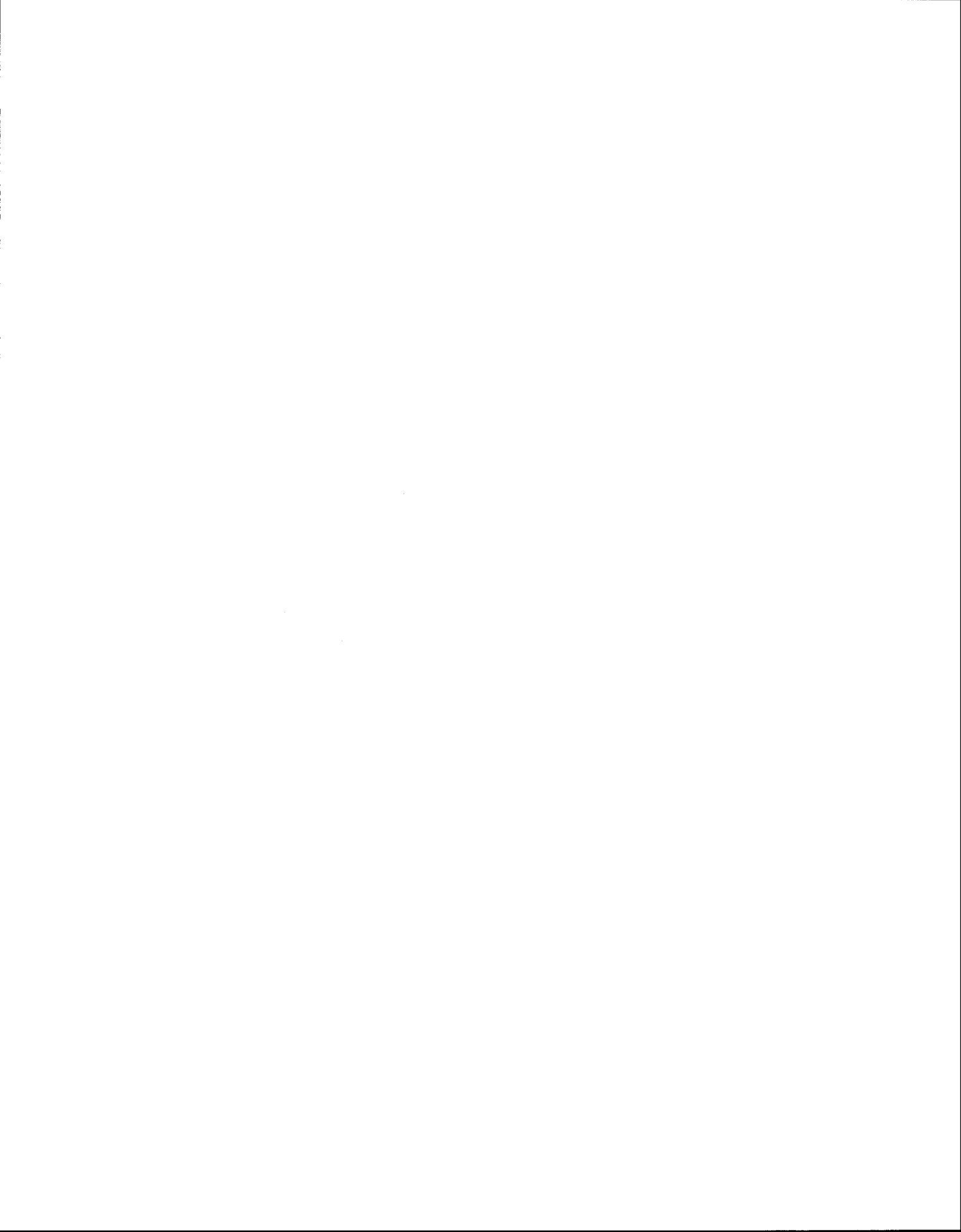
- Figure 2.1 :** Éclaircissements relatifs des UVA (325 nm) (trait plein) et du bleu (443 nm) (trait pointillé) des lacs du Cordon (a; 8 Juillet 2005) et Clair (b; 30 Juin 2005). Les lignes coupent l'axe des Y aux profondeurs auxquelles il ne reste qu'1 % du rayonnement incident ( $Z_{1\%}$ ). Les concentrations en carbone organique dissous de ces lacs sont respectivement de 4.6 et 1.6 mg L<sup>-1</sup>. Les profils de température sont aussi représentés pour chaque lac (trait plein)..... 9
- Figure 2.2:** Profil thermique du lac du Cordon (été 2005) présentant une thermocline diurne et un micro-épilimnion en surface..... 10
- Figure 2.3:** Schéma illustrant les interactions existant entre le rayonnement solaire, la MO allochtone et autochtone, les bactéries, le phytoplancton et les brouteurs. Les UV transforment la MO allochtone en CID et en photo-produits labiles assimilables par les bactéries. De plus, les macrophytes, le phytoplancton et le zooplancton alimentent le lac en MO autochtone. La respiration des organismes hétérotrophes produit du CO<sub>2</sub> qui peut être utilisé par la photosynthèse et éventuellement exporté vers l'atmosphère..... 13
- Figure 4.1 :** Carte géographique du Québec sur laquelle les lacs du Cordon, Clair et Kayouk sont situés (indiqués par les étoiles)..... 23
- Figure 6.1 :** Modèle conceptuel des interactions et processus se produisant entre les compartiments physique, chimique et biologique d'un écosystème lacustre. (PM : poids moléculaire)..... 47
- Figure A1 :** Structures thermiques épilimnétiques mesurées en différents sites du lac du Cordon. Les figures (a) et (b) correspondent aux profils de température effectués le 8 juillet 2005 entre les sites G et M et C et D, respectivement. Les figures (c) et (d) correspondent aux profils de température effectués le 7 août 2005 entre les sites G et M et C et D, respectivement. Les positions des sites sont sur la figure 1 de l'article 3... 147
- Figure A2 :** Structures thermiques épilimnétiques mesurées en différents sites du lac Clair. Les figures (a) et (b) correspondent aux profils de température effectués le 30 juin 2005 entre les sites E et C et J et D, respectivement. Les figures (c) et (d) correspondent aux profils de température effectués le 9 août 2005 entre les sites E et C et J et D, respectivement. Les positions des sites sont sur la figure 1 de l'article 3 ; il est à noter qu'un profil supplémentaire a été fait après le point E, dans la zone littorale située la plus au nord, pour compléter la section C-E..... 148
- Figure A3 :** Profils de carbone inorganique dissous des lacs du Cordon (19 juin 2006) et Clair (21 juin 2006)..... 149





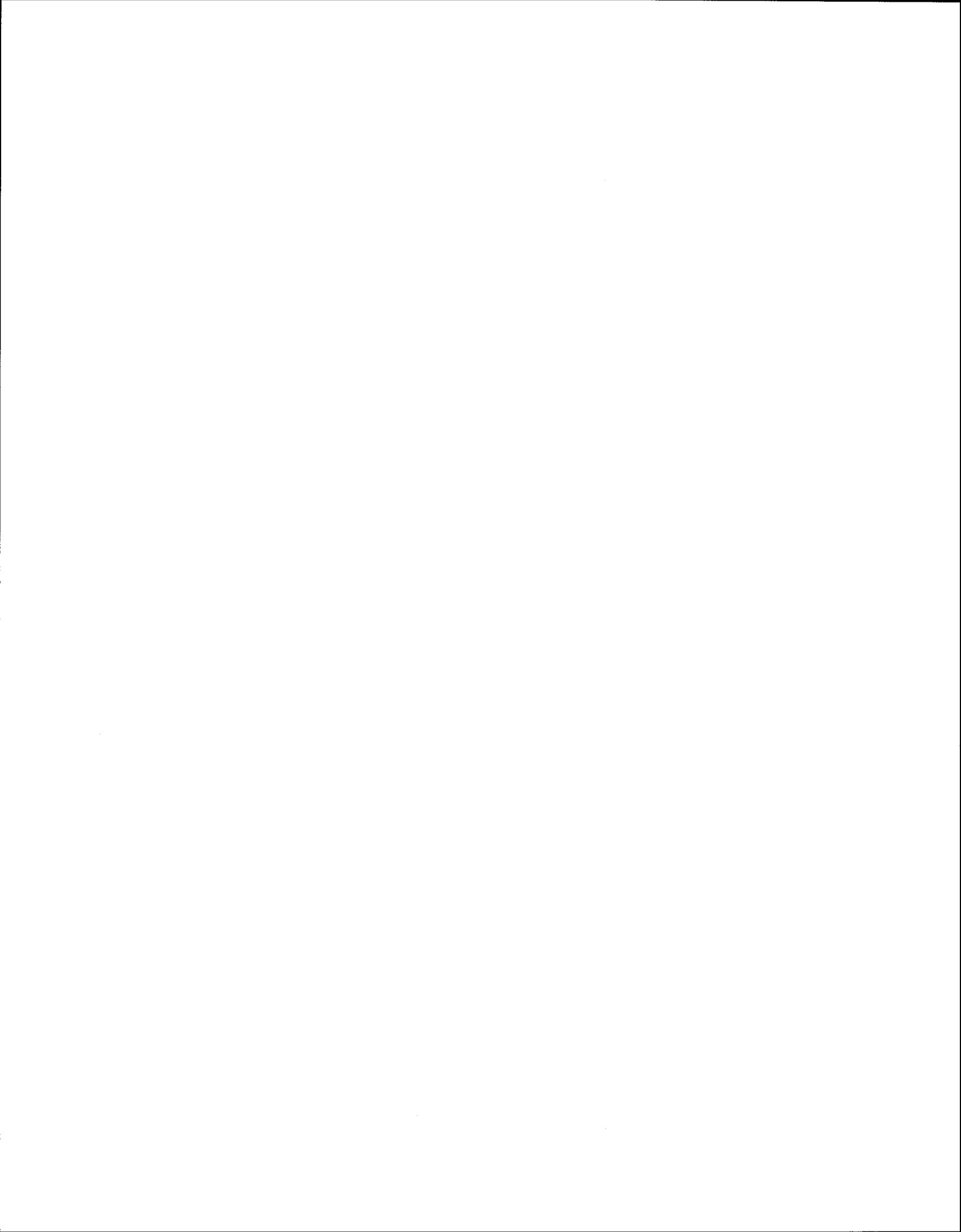
## Liste des tableaux

- Tableau 4.1 :** Caractéristiques générales des lacs de l'étude. Les valeurs de COD,  $a_{320}$  et chlorophylle a proviennent de l'échantillonnage 2005, celles de phosphore total (PT) proviennent de l'échantillonnage 2003. Les autres variables sont d'après D'Arcy 1993..... 24
- Tableau 5.1 :** Propriétés optiques, nombre de bactéries actives (BA), production bactérienne (PB) et concentration en CID des lacs du Cordon et Clair (été 2005). Les valeurs du tableau sont les moyennes des données de surface et de l'épilimnion « stable » obtenues lors de deux échantillonnages..... 37
- Tableau A1 :** Concentrations des cations et anions des lacs du Cordon et Clair (Juillet 2005). S, E et M sont les abréviations désignant la surface, l'épilimnion et le métalimnion, respectivement. Les colonnes intitulées « moy blcs » sont les moyennes des blancs..... 145
- Tableau A2:** Propriétés optiques de la MOD, nombre de bactéries totales (BT), production bactérienne (PB) et pH des lacs du Cordon et Clair échantillonnées le 19 et 21 juin 2006 respectivement. E, M et H sont les abréviations désignant l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion, respectivement..... 146



## **Section 1**

### **Synthèse**



## 1. Introduction générale et changements climatiques

Depuis leur formation sur Terre, l'atmosphère et la biosphère interagissent, s'influencent et se façonnent mutuellement. S'il est rassurant pour l'avenir de constater la résistance dont la vie fait preuve depuis 3.5 milliards d'années face à toutes sortes d'évènements climatiques, volcaniques ou encore cosmiques, la forte et rapide élévation des concentrations en gaz à effet de serre apparue au début du 20<sup>e</sup> siècle préoccupe bon nombre de scientifiques. C'est pourquoi, depuis maintenant un grand nombre d'années, diverses études ont été réalisées dans le but de définir la nature des changements climatiques et de prédire leurs conséquences sur la biosphère et sur nos habitudes de vie. L'acquisition de connaissances de plus en plus précises dans ce domaine, ainsi que leur large diffusion médiatique, ont amené à une sensibilisation politique et populaire aux problématiques environnementales. Cette prise de conscience globale s'est exprimée par la création de nombreux programmes de protection de l'environnement, tels que le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (1972) et la Convention-Cadre des Nations-Unies sur les Changements Climatiques (1994), ou encore par la tenue de plusieurs « Sommet de la Terre » (par ex. Rio de Janeiro en 1992; Johannesburg en 2002). Aujourd'hui plus que jamais, notamment grâce à la création du Protocole de Kyoto (entré en vigueur en février 2005), et dernièrement à la conférence de Bali (décembre 2007), les changements climatiques sont au cœur des débats et la raison de nombreuses recherches scientifiques.

La présente étude s'inscrit dans ce contexte de changements climatiques. Elle vise spécifiquement à mieux comprendre l'influence de la matière organique dissoute, dont la concentration et la qualité sont sensibles à plusieurs facteurs météorologiques tels que l'ensoleillement, les précipitations et la température, sur les écosystèmes aquatiques lacustres.

Les radiations solaires sont d'une importance fondamentale pour la dynamique des écosystèmes aquatiques. D'une part, l'énergie électromagnétique des photons peut être potentiellement transformée en énergie chimique par la photosynthèse, entretenant ainsi la productivité primaire du lac. D'autre part, l'absorption de l'énergie solaire au travers de la colonne d'eau et sa dissipation sous forme de chaleur jouent un rôle majeur dans l'établissement de la stratification thermique.

La teneur en matière organique dissoute (MOD) de l'eau influence également la stratification thermique (Snucins et Gunn 2000; Mazumder et Taylor 1994). La MOD dite chromophorique ou colorée (MODC) est la composante principale capable d'absorber les rayons lumineux de longueur d'onde inférieure à 500 nm (Markager et Vincent 2000; Whitehead et al. 2000) tels que les rayons ultraviolets (UV) et les faibles longueurs d'onde du visible. Lorsque la MOD absorbe des photons hautement énergétiques, la majorité de l'énergie est restituée sous forme de chaleur, contribuant ainsi au réchauffement de la colonne d'eau.

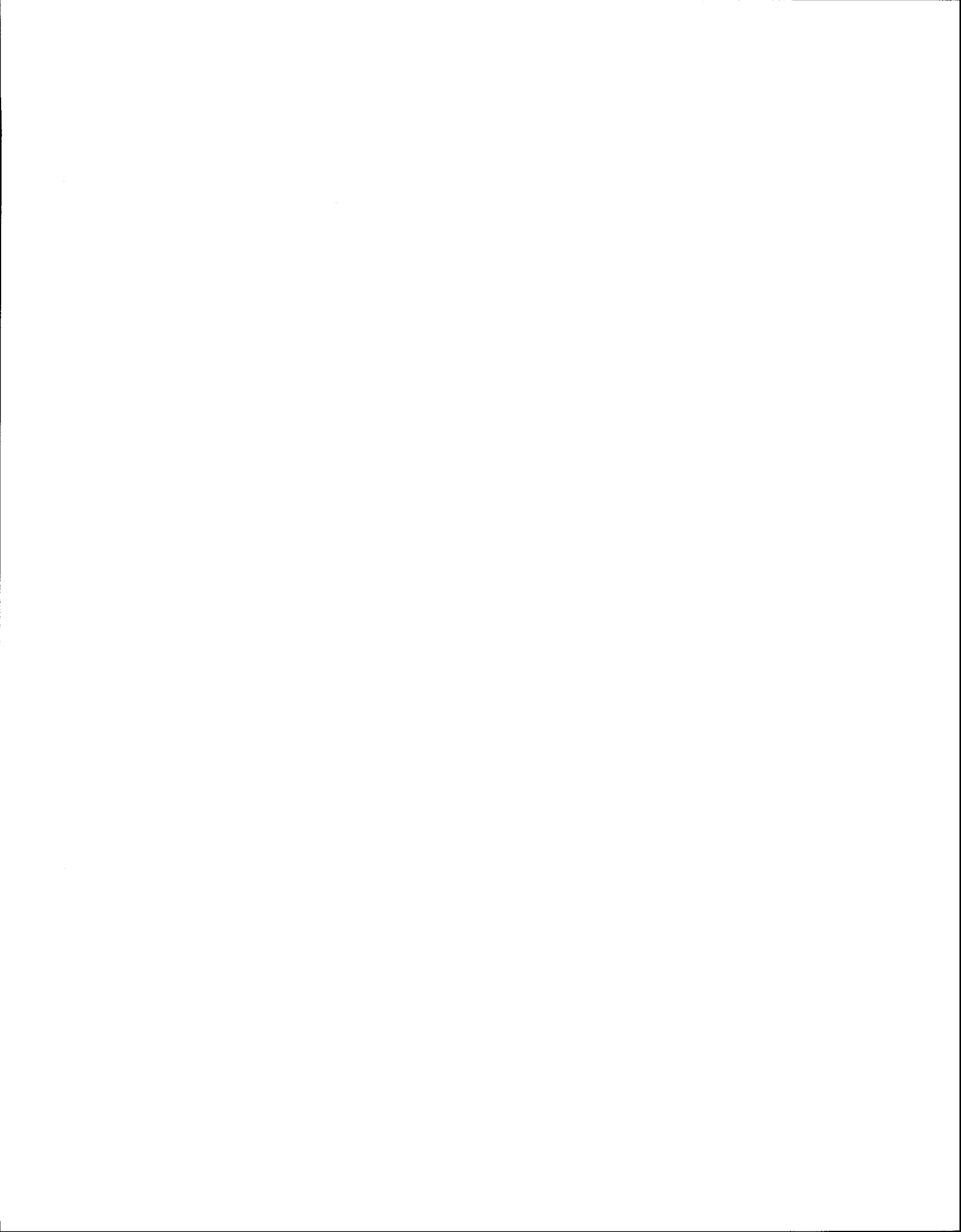
Par ailleurs, lorsque la MOD absorbe des photons, une partie de l'énergie absorbée est dissipée par le clivage de molécules en une variété de photo-produits organiques et en carbone inorganique dissous (CID) (Moran et Zepp 1997; Bertilsson et Tranvik 2000). Cette altération de la MOD par la lumière est nommée photo-dégradation. La MOD peut également être consommée par les bactéries, constituant la base du réseau trophique hétérotrophe, on parle alors de dégradation microbienne (Hobbie 1988 ; Lindell et al. 1996). Tout comme pour la photo-dégradation, une partie du carbone utilisé lors de la dégradation microbienne est transformée en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Ces deux processus de dégradation de la MOD sont considérés comme étant les sources majeures de production de CID, et notamment de CO<sub>2</sub>, dans les lacs (Granéli et al. 1996; Vähätalo et Wetzel, 2004); CO<sub>2</sub> qui peut ensuite être, selon l'équilibre autotrophie-hétérotrophie, réutilisé par les organismes autotrophes pour la photosynthèse et/ou exporté vers l'atmosphère (Urabe et al. 2005).

La teneur en MOD d'un lac influence également la vie phytoplanctonique. Le domaine d'absorption de la MODC coïncide avec le pic d'absorption de la chlorophylle, situé dans le bleu. Ses propriétés en font le facteur bio-optique le plus important dans la régulation de l'exposition des organismes phytoplanctoniques au rayonnement solaire (Schindler et al. 1996a; Markager et Vincent 2000). Une trop grande absorption de la lumière par la MODC prive le phytoplancton d'une partie du rayonnement lumineux nécessaire à la photosynthèse et inversement, une colonne d'eau très transparente, n'absorbant pas ou peu les UV, peut causer des dommages cellulaires importants impliquant une baisse de la productivité (Häder et al. 1998).

Ainsi, un ensemble de facteurs liés à la MOD régit la structure physique, chimique et biologique des lacs. Des études relativisent même l'importance de l'amincissement de la couche d'ozone aux changements de concentration en MOD dans l'exposition des organismes aquatiques aux UV (Williamson et al. 1996; Vinebrooke et Leavitt 1998; Pienitz et Vincent 2000). C'est pourquoi des modifications la concernant peuvent avoir des conséquences majeures sur l'écosystème. Schindler et ses collaborateurs (1990, 1996a et 1996b) notent une diminution de la concentration en MOD dans les lacs de l'Experimental Lakes Area en Ontario, consécutifs à des changements météorologiques (augmentation des températures et diminution des précipitations). Inversement, une tendance à l'augmentation de la MOD est envisageable, une augmentation des précipitations pourrait apporter plus de MOD par ruissellement dans les lacs (Chapin et al. 2000; Freeman et al. 2001). De plus, l'augmentation prévue des températures, pourrait conduire à la montée vers le nord et en altitude de la ligne des arbres, ce qui se traduirait par une modification des apports de MOD dans les lacs (MacDonald et al. 1993).

À la lumière de ces connaissances, nous proposons une recherche approfondie des effets de la MOD sur la structure thermique et la photochimie des écosystèmes lacustres, afin, ultimement, de mieux percevoir les conséquences potentielles des changements climatiques sur ceux-ci.

En vue de favoriser sa lecture et sa compréhension, et conformément à la mise en forme d'une thèse par articles, la présente thèse s'articule en deux sections distinctes. La première, nommée synthèse, sera composée d'une revue de la littérature pertinente, de la problématique de l'étude (objectifs et hypothèses), des méthodes utilisées, d'un résumé des résultats et enfin d'une conclusion permettant la mise en perspective des résultats dans un contexte de changements climatiques. La seconde, regroupera les trois chapitres de la thèse, présentés sous forme d'articles.





## **2. Revue de littérature**

### **2.1 Le spectre solaire**

Les processus de diffusion et d'absorption atmosphériques, de même que la latitude, l'altitude, les saisons et divers facteurs météorologiques, réduisent et modifient la composition spectrale du rayonnement solaire (Kirk 2000). Les UVC (200 à 280 nm), totalement diffusés et absorbés par l'oxygène moléculaire et l'ozone atmosphériques, n'atteignent pas la surface de la Terre. Les UVB (280 à 320 nm), les UVA (320 à 400 nm) et le visible, ou PAR (photosynthetically available radiation; 400-700 nm) sont partiellement diffusés par l'oxygène et l'ozone avant de parvenir jusqu'à la biosphère (Frederick et al. 1989; Kirk 2000), le rouge du visible étant aussi partiellement absorbé par la vapeur d'eau (Kirk 2000). Les infrarouges (IR; 700 nm et plus) sont également fortement absorbés par la vapeur d'eau atmosphérique. Il est important de noter que les photons sont plus énergétiques et moins nombreux à mesure que l'on se déplace des grandes vers les courtes longueurs d'onde. Ainsi, lorsque l'élévation du soleil est supérieure à 30°, 50 % de l'énergie solaire incidente est apportée par les IR, 45 % par le visible et 5 % par les UV (Kirk 2000).

### **2.2 La pénétration des rayons solaires dans la colonne d'eau**

Une première fois filtrés par l'atmosphère et réfléchis par l'interface air-eau, les rayons solaires qui pénètrent une colonne d'eau sont à nouveau atténués selon leur qualité spectrale et le contenu en particules et en matière organique dissoute du lac. Si les particules organiques ont un effet très variable sur le spectre solaire, dépendant des composés chromophoriques présents (pigments, composés UV-protecteurs, etc.), les particules inorganiques influencent celui-ci de façon plus neutre (Kirk 2000). Ainsi, dans un lac peu à moyennement productif et peu turbide, la composante principale responsable de l'absorption des courtes longueurs d'onde est la MOD (Markager et Vincent 2000; Whitehead et al. 2000). La pénétration des UV et des courtes longueurs d'onde du visible est fortement contrôlée par la fraction colorée ou chromophorique de la matière organique dissoute du lac (Markager et Vincent 2000; Gibson et al. 2001), les UV étant beaucoup plus rapidement atténués que le rayonnement visible (Fig. 2.1). Les molécules

d'eau, quand à elles, absorbent fortement les IR qui disparaissent du spectre après les premiers centimètres de la colonne d'eau (Kirk 2000).

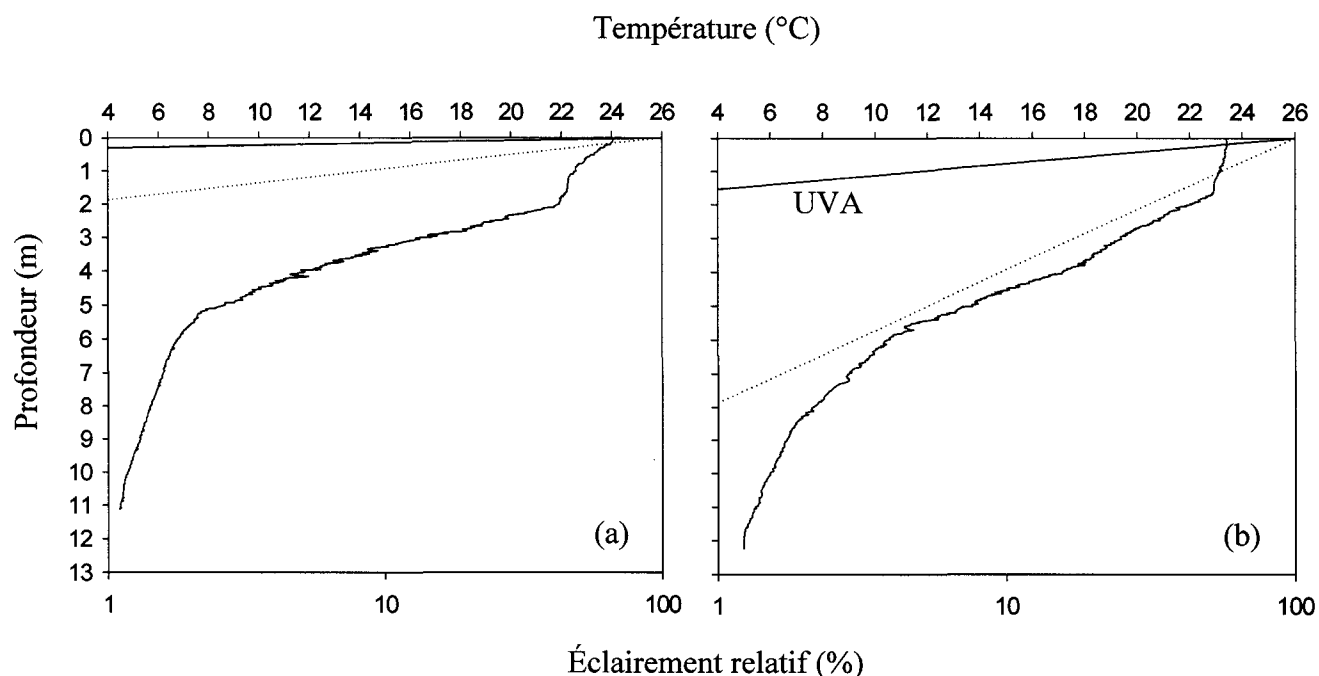
De façon générale, l'éclairement, à une longueur d'onde et une profondeur données, dépend de l'éclairement incident et du coefficient d'atténuation de la lumière à cette longueur d'onde ( $K_d(\lambda)$ ) (Kirk 2000).  $K_d$  tient compte de l'absorption, de la diffusion et de la distribution angulaire des photons en fonction de leur longueur d'onde. Ainsi, toujours dans le cas d'un lac peu à moyennement productif et peu turbide, plus l'eau est riche en MODC, plus les photons sont intensément absorbés en surface, particulièrement aux courtes longueurs d'onde (Morris et al. 1995; Laurion et al. 1997). La figure 2.1 illustre cette relation pour un lac méso-humique (a) et un lac transparent (b), tous deux étudiés pour cette thèse. Par ailleurs, comme nous le verrons plus loin, l'absorption des photons par l'eau et la MODC peut affecter significativement la structure thermique d'un lac.

### **2.3 La stratification thermique**

La structure thermique de la colonne d'eau influence une grande variété de processus physiques, chimiques et biologiques, comprenant la circulation des nutriments, la production primaire, la distribution spatiale des organismes et les mouvements des masses d'eau (Fee 1979; Schindler et al. 1996b).

Dans un milieu lacustre tempéré, la stratification estivale se compose d'un épilimnion (couche de surface), d'un métalimnion (zone intermédiaire contenant le plus fort gradient de température ou thermocline saisonnière) et d'un hypolimnion. Sous nos latitudes moyennes, cette structure est dynamique et varie au cours des saisons. Des études empiriques ont montré que la clarté de l'eau et la morphométrie du lac influencent notamment les processus physiques, et particulièrement l'établissement d'une stratification thermique (Mazumder et Taylor 1994; Fee et al. 1996). Pour des lacs de petite taille (< 500 ha), tels que la majorité des lacs du Bouclier canadien, la structure thermique est largement contrôlée par la transparence de l'eau (Snucins et Gunn 2000). En effet, l'énergie lumineuse absorbée par la colonne d'eau étant majoritairement transformée en chaleur (Haag and Mill 1990), plus un lac est coloré, plus il absorbe le rayonnement rapidement, provoquant un réchauffement de surface important mais également un

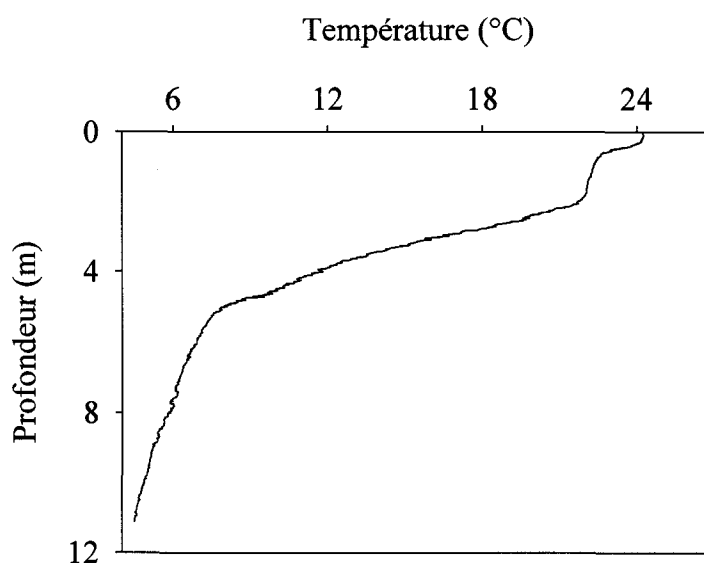
refroidissement des eaux profondes. Inversement, pour un lac transparent, une pénétration lumineuse supérieure permet une distribution de l'énergie plus en profondeur et un réchauffement plus uniforme que dans le cas d'un lac coloré.



**Figure 2.1 :** Éclairements relatifs des UVA (325 nm) (trait plein) et du bleu (443 nm) (trait pointillé) des lacs du Cordon (a; 8 Juillet 2005) et Clair (b; 30 Juin 2005). Les lignes coupent l'axe des Y aux profondeurs auxquelles il ne reste qu'1 % du rayonnement incident ( $Z_{1\%}$ ). Les concentrations en carbone organique dissous de ces lacs sont respectivement de 4.6 et 1.6 mg L<sup>-1</sup>. Les profils de température sont aussi représentés pour chaque lac (trait plein).

En plus de la thermocline saisonnière, lorsque les journées sont ensoleillées et peu venteuses, une « thermocline diurne » peut se former dans la partie supérieure de l'épilimnion. Imberger (1985) fut le premier à étudier ce phénomène. L'épaisseur du « micro-épilimnion » est habituellement de quelques centimètres mais peut quelquefois dépasser le mètre. Cette couche d'eau plus chaude est isolée de la colonne d'eau par la thermocline diurne (ou micro-stratification épilimnétique) pendant quelques heures du jour et est généralement mélangée au reste de l'épilimnion la nuit, par le vent ou les basses températures atmosphériques (perte de chaleur sensible) (Imberger 1985; MacIntyre et al. 2002). Xenopoulos et Schindler (2001) ont démontré que la taille du lac, la transparence de l'eau, la température de l'air et la force du vent déterminent

la formation et la profondeur de la thermocline diurne. Ils ont également déterminé qu'une thermocline diurne existe lorsqu'un écart minimal de température de 0.2 °C est présent entre la surface et 1 m de profondeur. La fréquence d'apparition de ce type de stratification est importante. En été, Williamson et al. (1996) ont montré que ce type de thermocline est présent dans 28 % des lacs du nord-est américain. Xenopoulos and Schindler (2001) ont mesuré des fréquences supérieures à 40 % pour les lacs ontariens dont la surface est inférieure à 50 ha. Le profil de température du lac méso-humique du Cordon (Fig. 2.2) montre, en plus d'une thermocline saisonnière (gradient maximum de température situé à 4.7 m), une thermocline diurne située dans le premier mètre de la colonne d'eau (gradient maximum de température dans le premier mètre de la colonne d'eau situé à 0.4 m).



**Figure 2.2:** Profil thermique du lac du Cordon (été 2005) présentant une thermocline diurne et un micro-épilimnion en surface.

Qu'elles soient saisonnières ou diurnes, il existe une multitude de formes de stratification, allant des gradients les plus marqués aux écarts de température les plus faibles. Plus les différences de densité sont fortes, plus la stratification est difficile à défaire, entravant plus longtemps le plancton dans ses déplacements au travers de la colonne d'eau. Dans le cas d'une stratification diurne, le phénomène est assez fréquent pour influencer la chimie et la biologie des lacs (Xenopoulos et Schindler 2001). En effet, en surface, les bactéries, le phytoplancton et le

zooplancton peuvent subir des dommages cellulaires importants s'ils restent trop longtemps exposés aux longueurs d'onde très énergétiques des UV (Vincent et Roy 1993; Vincent et Belzile 2002). La thermocline diurne peut également retenir la MOD sous un fort éclairage, facilitant ainsi sa photo-dégradation (cf. paragraphe suivant).

## **2.4 La matière organique dissoute**

### **2.4.1 Composition**

La fraction dissoute de la matière organique a une composition très hétérogène qui varie beaucoup selon les écosystèmes (Green and Blough 1994; Williamson et al. 1999; Stedmon et al. 2000). Elle est constituée de substances non humiques (carbohydrates, peptides, acides aminés, pigments, etc.) et de substances humiques. Les premières ont un faible poids moléculaire et sont généralement labiles, c'est-à-dire facilement assimilables par les microorganismes. Comme leur dégradation est rapide, la concentration de ces substances dans l'eau est généralement basse (Wetzel 2001). En revanche, les substances humiques, dont le poids moléculaire est élevé, sont généralement récalcitrantes à la dégradation microbienne mais hautement photo-dégradables. Elles ont généralement une dégradation assez lente, c'est pourquoi elles forment 70 à 80 % de la matière organique dissoute (Wetzel 2001). Parmi les substances humiques, on distingue les acides humiques (AH) et les acides fulviques (AF). Les acides humiques ont un degré d'aromaticité (nombre de noyaux benzènes ou de chromophores) et un poids moléculaire supérieurs à ceux des acides fulviques. Ils constituent également la principale fraction de la MODC qui confère sa couleur brune ou orangée à l'eau (Battin 1998).

### **2.4.2 Sources**

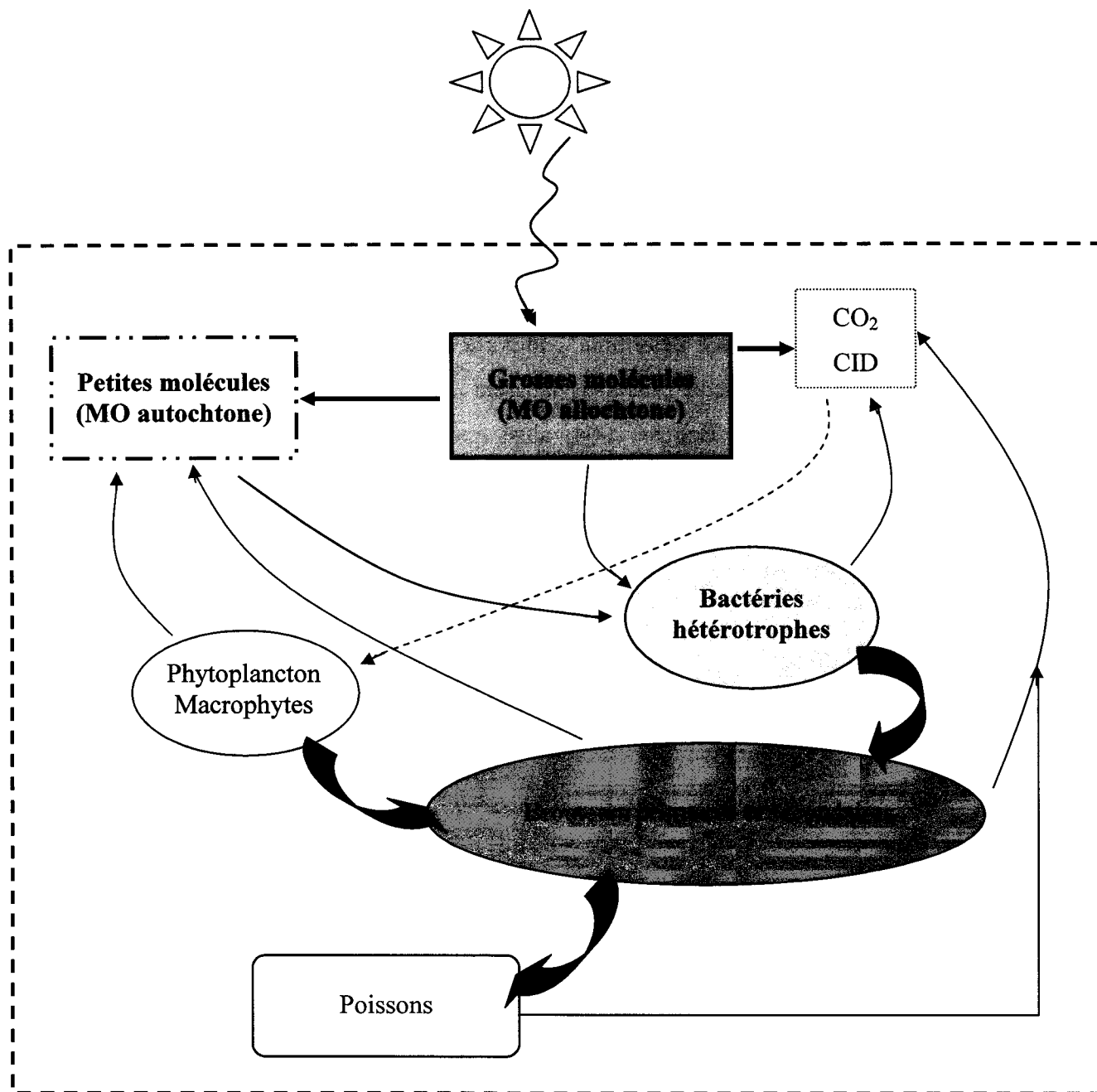
Il est généralement répandu de catégoriser la matière organique (MO) selon ses sources, ainsi les termes allochtone et autochtone sont souvent employés dans la littérature. La MO allochtone est issue de l'environnement terrestre du lac et provient généralement du bassin de drainage. Riche en substances humiques, elle est majoritairement composée de molécules complexes, riches en noyaux aromatiques, qui lui confèrent un poids moléculaire élevé. En effet, lors de leur trajet sur le bassin de drainage, les composés les plus labiles sont biodégradés (Qualls

et Haines 1992), laissant ainsi une majorité de composés humiques, peu affectés par la dégradation microbienne, arriver jusqu'au lac (Hobbie 1988; Wetzel et al. 1995). La MO autochtone est produite *in situ* par les organismes autotrophes et hétérotrophes (Wetzel 2001; Bertilsson et Jones Jr. 2003). Elle est pauvre en substances humiques mais riche en peptides et carbohydrates, est de faible poids moléculaire et généralement considérée labile et hautement nutritive pour les bactéries hétérotrophes (Krizberg et al. 2005). Ce sont les macrophytes qui fournissent principalement le milieu en MO autochtone, bien que la lyse cellulaire, les produits de la photosynthèse phytoplanctonique, le broutage (pelotes fécales et résidus de broutage ou «sloppy feeding»), la sénescence, les attaques virales et la solubilisation de particules par les enzymes bactériennes en produisent aussi une partie significative (Wetzel 2001; Bertilsson et Jones Jr. 2003; Borch et al. 2004).

### 2.4.3 Mécanismes de dégradation

Il existe deux processus majeurs de transformation de la MOD, la photo-dégradation et la dégradation bactérienne. La figure 2.3 schématise ces deux processus ainsi que leurs interactions avec le biote.

L'absorption lumineuse, particulièrement des UV, par les molécules de MOD est directement reliée à leur aromaticité. Le fort caractère aromatique des AH et des AF d'origine terrestre les rend très absorbants à la lumière, contrairement aux AF d'origine autochtone qui contiennent moins de chromophores que leurs homologues terrestres (Thurman 1985; McKnight 1994). Lorsque les photons sont absorbés par la MODC, une partie de leur énergie est dissipée par le clivage de molécules de MOD en une variété de photo-produits organiques de taille inférieure aux molécules mères et en carbone inorganique dissous (CID) (Moran et Zepp 1997; Bélanger et al. 2006). Ces nouveaux composés sont généralement plus assimilables par les bactéries, c'est pourquoi la photo-dégradation favorise l'activité microbienne (Moran et Zepp 1997; Bertilsson et Tranvik 1998; De Lange et al. 2003). D'autres types de photo-produits peuvent également être formés tels que des ions superoxydes ( $O_2^-$ ), radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ) et du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), qui ont des effets néfastes sur les bactéries et le phytoplancton (Xenopoulos and Bird 1997; Scully et al. 2003 ; Drabkova et al. 2007).



**Figure 2.3:** Schéma illustrant les interactions existant entre le rayonnement solaire, la MO allochtone et autochtone, les bactéries, le phytoplancton et les brouteurs. Les UV transforment la MO allochtone en CID et en photo-produits labiles assimilables par les bactéries. De plus, les macrophytes, le phytoplancton et le zooplancton alimentent le lac en MO autochtone. La respiration des organismes hétérotrophes produit du CO<sub>2</sub> qui peut être utilisé par la photosynthèse et éventuellement exporté vers l'atmosphère.

L'autre mécanisme de transformation de la MOD est la dégradation microbienne. Comme nous l'avons expliqué plus tôt, la MO autochtone, du fait de sa labilité, est facilement assimilée par les organismes hétérotrophes (Moran et al. 2000; Lindell et al 1995). Le carbone organique consommé est alors transformé en biomasse bactérienne et en CO<sub>2</sub> (Cole et Pace 1995). Ce processus est très important pour l'écosystème lacustre car les bactéries transfèrent l'énergie vers les maillons trophiques supérieurs (Fig. 2.3).

Si la nature de la MOD détermine l'importance de la photo-dégradation et de la dégradation microbienne, les deux processus agissent en retour sur sa qualité (Bertilsson et Tranvik 2000; Obernosterer et Benner 2004) ainsi que sur l'environnement lumineux de la colonne d'eau (Gibson et al. 2001). Il est important de noter que les transformations moléculaires et structurales de la MOD modifient ses propriétés optiques et par conséquent ses capacités d'absorption et de fluorescence (cf. Méthodes).

Les processus de dégradation de la MOD que nous venons de voir sont considérés comme étant les deux principales causes de production de CID dans les lacs (Granéli et al. 1996; Vähätalo et Wetzel 2004). En effet, Sobek et al. (2003) ont observé une corrélation positive entre la concentration de carbone organique dissous (COD) et celle de CO<sub>2</sub> dissous. De même, le rapport entre l'autotrophie et l'hétérotrophie, et donc la quantité de CO<sub>2</sub>, dépend du COD (Hope et al. 1996; Del Giorgio et al. 1997; Prairie et al. 2002; Jonsson et al. 2003). Il a été montré que la MOD allochtone, via sa consommation microbienne, joue un rôle important dans le métabolisme des lacs et par conséquent dans leur production de CO<sub>2</sub> (Cole, 1999; Jansson et al. 2000 ; Prairie et al. 2002), son entrée dans le système pouvant partiellement soutenir une activité bactérienne importante et favoriser l'hétérotrophie (Urabe et al. 2005). La majorité des lacs est une source de CO<sub>2</sub> pour l'atmosphère (Kling et al. 1991; Cole et al. 1994; Sobek et al. 2003) incluant les lacs très transparents dans lesquels la photo-dégradation se produit plus profondément dans la colonne d'eau (Granéli et al. 1996) et où la production bactérienne (PB) est souvent supérieure à la production primaire (PP) (Karlsson et al. 2002). Plus rarement, il peut arriver que les lacs eutrophes, à fort rapport PP/PB, soient des pièges à CO<sub>2</sub> atmosphériques. Dans tous les cas, l'émission ou au contraire le piégeage de CO<sub>2</sub> par les lacs est directement ou indirectement lié à la MOD (Fig. 2.3).



#### 2.4.4 Variabilité spatio-temporelle

De fortes concentrations en COD sont observées dans des régions pauvres en lacs, couvertes de sols organiques et de forêts. Inversement, on trouve de faibles concentrations de COD dans les régions plus désertiques, telle que la toundra, et recouvertes par un grand nombre de lacs (Borch et al. 2004). Vincent et Pienitz (1996) montrent l'existence d'un gradient décroissant de la teneur en COD des lacs québécois en allant de la région tempérée vers la région arctique. De même, Xenopoulos et al. 2003 montrent la forte variabilité spatiale des concentrations en COD présentées dans des lacs nord-américains et européens.

Étant donné le grand rapport de leur volume d'eau par rapport à la longueur de leur côte, la source majeure de MOD pour les océans est autochtone, réciproquement, la source principale est allochtone pour les lacs (Lee et Henrichs 1993), exception faite des grands lacs qui contiennent généralement plus de MO autochtone. De plus, le temps de résidence de l'eau étant plus élevé dans les grands lacs, le temps de séjour prolongé de la MOD lui permet d'être plus dégradée. On observe donc un gradient décroissant de concentration en COD en allant des petits vers les grands lacs (Mazumder et Taylor 1994; Pace et Cole 2002).

Si la complexité de la nature de la MODC et sa variabilité entre les écosystèmes aquatiques sont reconnues (Green et Blough 1994; Stedmon et al. 2000), l'hétérogénéité spatiale et temporelle intra-lac de la MOD a rarement été examinée. La majorité des études lacustres échantillonnent un seul site, généralement pélagique, sous prétexte que cette région est la plus représentative du lac en terme de volume. Pourtant, les zones littorales sont les plus productives (Wetzel 2001). Elles accueillent les apports allochtones, riches en nutriments et en matériel organique et inorganique et abritent d'abondantes quantités de macrophytes (Frenette et Vincent 2003). Néanmoins, quelques études ont considéré la variabilité spatio-temporelle dans les lacs. Frenette et Vincent (2003) ont montré l'existence d'une variabilité bio-optique dans les zones littorales des lacs Saint Pierre (Québec, Canada) et Biwa (Japon). Par exemple, la  $Z_{1\%}$  (profondeur à laquelle il reste 1 % du rayonnement solaire incident) des UVA variait de 0.66 à 3.5 m dans le lac Biwa. Effler et al. (1991) et Zhang et al. (2007) ont observé des différences spatiales dans l'atténuation de la lumière ( $K_{d(PAR)}$  variait entre 0.41 et 1.22  $m^{-1}$ ), la concentration en COD (de 6 à 10.9  $mg L^{-1}$ ) et les valeurs d'absorption ( $a_{355}$  de 2.2 à 8.6  $m^{-1}$ ) dans les lacs

Champlain (USA) et Taihu (Chine). D'autres auteurs se sont intéressés à la variabilité spatiale de la structure thermique (MacIntyre et al. 2002) ou encore de la concentration en CO<sub>2</sub> (Kelly et al. 2001).

#### **2.4.5 Changements climatiques**

Les paysages végétaux varient selon les régions géographiques. Au Québec, la forêt tempérée du sud laisse place à la forêt boréale puis à la toundra forestière en région subarctique et finalement à la toundra arctique plus au nord. Ce changement de la végétation dû aux conditions climatiques, influence énormément les apports en MOD dans les lacs (Rouse et al. 1997; Vincent et Pienitz 1996).

Des études montrent une baisse des teneurs en COD de certains lacs ontariens du Bouclier canadien au cours du temps (par ex. Schindler et al. 1990). Dans cette région, les changements climatiques se manifestent par une diminution des précipitations, ce qui réduit l'exportation de COD vers les lacs. De plus, l'acidification des lacs causée par les pluies acides, « blanchit » la matière organique qui perd sa propriété chromophorique (Schindler et al. 1996a). D'autres études prédisent que le réchauffement climatique provoquera une augmentation des précipitations et des températures, tous deux propices à un changement de végétation, se manifestant par le remplacement des forêts tempérées par des forêts tropicales (Woodward et Lomas 2004), et à une augmentation de l'apport en MOD (Chapin et al. 2000 ; Serreze et al. 2000 ; Freeman et al. 2001).

Outre les modifications de la quantité de matière organique que semble prévoir la majorité des scénarios climatiques, sa qualité pourrait également changer. Les transformations végétales auraient principalement des répercussions sur les apports de MO allochtone. Or, comme nous l'avons vu au long de cette revue de la littérature, le caractère absorbant de la MO allochtone influence l'environnement lumineux, la stratification thermique, la photo-production de MOD labile stimulante pour la croissance bactérienne, la photosynthèse et la production de CO<sub>2</sub>.

### 3. Problématique

#### 3.1 Objectifs

Que le climat soit plus humide ou plus sec suivant les régions du globe, il aura un impact direct sur la végétation et l'apport de matière organique dissoute dans les lacs. Par conséquent, la quantité mais aussi la qualité de la MOD des écosystèmes aquatiques seront susceptibles de changer. L'objectif central de cette thèse est de mieux saisir l'importance de la quantité et de la qualité de la matière organique dissoute dans le fonctionnement des écosystèmes lacustres. Dans ce cadre, les objectifs spécifiques sont triples.

***A. Identifier et quantifier le rôle de la matière organique dissoute colorée et du rayonnement solaire dans le réchauffement de surface des lacs du Bouclier canadien.***

Dans les lacs peu ou moyennement productifs, l'atténuation lumineuse dans la colonne d'eau s'effectue majoritairement par la MOD. Ainsi, plus la concentration en MOD augmente, plus les photons des courtes longueurs d'onde sont fortement atténués. Si de nombreuses études traitent de la relation empirique existant entre la MOD et la stratification saisonnière, peu d'entre elles ont quantifié ce rôle et ont abordé l'implication de la MOD dans le réchauffement de surface et la formation de thermoclines diurnes. La fréquence d'apparition et les conséquences d'une telle stratification sur l'écosystème étant significatives, nous avons voulu quantifier le rôle de la MODC dans le réchauffement de l'épilimnion et estimer spécifiquement les contributions relatives de chaque groupe de longueur d'onde (UV, visible et IR). De plus, nous avons souhaité observer la nature de la relation MOD/stratification diurne dans trois lacs du Bouclier canadien.

Le premier article de cette thèse est composé de deux parties. La première présente une modélisation mathématique simple : 1- du potentiel de réchauffement de différents teneurs en MODC sur la colonne d'eau, et 2- des contributions relatives des UV, du visible et des IR à ce réchauffement. La seconde partie s'intéresse aux données de température de surface et aux structures thermiques de deux lacs tempérés (du Cordon et Clair) et d'un lac subarctique (Kayouk), de concentrations en COD différentes.

***B. Caractériser, grâce à des techniques optiques novatrices, la qualité de la matière organique dissoute colorée de deux lacs typiques du Bouclier canadien et évaluer leur potentiel photolytique respectif.***

La majorité des études portant sur la MOD utilisent trois outils pour la caractériser : la concentration en COD, le coefficient d'absorption à une longueur d'onde et la pente spectrale S, calculée sur des bandes de longueurs d'onde très variables étant donné l'absence de consensus à ce sujet. Si S donne une idée de la qualité de la MOD via une estimation de la taille des molécules, elle ne caractérise pas réellement la qualité chimique et optique de celle-ci. Dans les dernières années, de grands progrès ont eu lieu dans la caractérisation de la MOD, notamment grâce à l'une de ses propriétés optiques : la fluorescence. Dans la littérature, la fluorescence a souvent été utilisée sur des composés de MOD préalablement séparés sur des résines XAD, ce qui a permis d'identifier individuellement et sans équivoque les signatures optiques de peptides, d'acides fulviques et d'acides humiques. En se basant sur ces études, il est possible de caractériser plus précisément la MOD dans le milieu naturel.

Dans le deuxième article de cette thèse, la fluorescence a été utilisée pour définir la nature de la MOD présente dans les lacs du Cordon et Clair, dont les teneurs en COD et les environnements lumineux sont différents. Des expériences de photo-dégradation ont également été effectuées dans les deux lacs afin d'observer l'influence de la qualité de la MOD sur ce processus et inversement.

***C. Déterminer la présence d'une hétérogénéité spatiale (verticale et horizontale) et temporelle (estivale) dans deux lacs typiques du Bouclier canadien.***

La majorité des études limnologiques sont conduites en un point pélagique et généralement central du lac. L'échantillonnage est parfois réalisé à plusieurs reprises mais se limite souvent à une seule collecte de données dans l'été. Pourtant, la majorité des apports de MO allochtone a lieu sur les bords du lac, pouvant ainsi entraîner une hétérogénéité horizontale « bord-centre » de la quantité et de la qualité de la MOD. Les différences spatiales de teneur et de qualité de MOD peuvent avoir des conséquences sur

la photochimie, la croissance bactérienne et l'éclairement de la colonne d'eau. Par ailleurs, la faible épaisseur d'eau des régions littorales favorise leur réchauffement, comparativement aux régions pélagiques profondes, pouvant ainsi entraîner une hétérogénéité « bord-centre » des structures thermiques.

Toujours axé sur la quantité, la qualité et la photo-réactivité de la MOD, mais également sur les variables physiques telles que la température et la pénétration lumineuse, le troisième article étudie la variabilité spatiale, mais aussi temporelle, qui peut exister dans les lacs tempérés. Pour cela, les lacs du Cordon et Clair ont été échantillonnés en différents points et à plusieurs reprises durant l'été 2005. Des expériences de photo-dégradation ont également été réalisées au centre et au bord du lac présentant le plus d'hétérogénéité spatiale (du Cordon) afin d'observer des différences potentielles dans la photo-dégradation de la MOD.

## 3.2 Hypothèses

### *Hypothèses de l'objectif A :*

- Bien que les photons de l'UV soient plus énergétiques et plus fortement absorbés par la MOD, leur nombre restreint les rend moins efficaces pour réchauffer la surface des lacs que les photons du visible.
- La micro-stratification épilimnétique d'un lac humique est plus fréquente et plus stable dans le temps, que celle d'un lac transparent.
- Malgré une durée d'exposition au rayonnement solaire plus longue en été, les lacs subarctiques, également plus exposés au vent et présents dans un milieu plus froid, produisent moins fréquemment des stratifications diurnes que les lacs tempérés.

### *Hypothèses de l'objectif B :*

- La plus grande quantité de MOD allochtone d'un lac humique, relativement à un lac transparent, a pour conséquence d'accroître le processus de photo-dégradation de la MOD.

- Du fait d'une plus grande quantité de substrats organiques et d'une photo-dégradation plus importante, la biomasse et la production bactériennes sont plus élevées dans un lac humique que dans un lac pauvre en MOD.
- Les phénomènes de photo- et de bio- dégradation de la MOD y étant plus importants, un lac humique produit plus de CID qu'un lac transparent.

***Hypothèses de l'objectif C :***

- Il existe une hétérogénéité spatiale horizontale physique (éclairage et température) et chimique (quantité et qualité de MOD) entre les zones pélagiques et les zones littorales des lacs.
- L'hétérogénéité de la nature de la MOD entraîne une variabilité dans l'importance du processus de photo-dégradation.

## 4. Méthodes

Cette partie présente brièvement les sites d'études, les protocoles d'échantillonnage et expérimentaux développés ainsi que les techniques d'analyse employées pour l'obtention des résultats de cette thèse. Les méthodes sont décrites de façon plus détaillée dans les articles présents dans la section 2.

### 4.1 Sites d'études

Les sites choisis pour la région tempérée sont les lacs du Cordon (réserve faunique de Portneuf) et Clair (forêt Duschenay). Les bassins versants de ces lacs sont inhabités et préservés. Le lac Clair est un lac de tête peu ou pas fréquenté. Le lac du Cordon est alimenté par un affluent et est visité régulièrement par des pêcheurs équipés de barques à rames. Ces lacs ont été sélectionnés selon plusieurs critères. Ils devaient être :

- de petite taille (<100 ha) pour être représentatifs des lacs du Bouclier canadien (Snucins et Gunn 2000). De plus, il a été montré que la MOD joue un rôle important dans la formation de la stratification thermique des petits lacs (Mazumder et Taylor 1994).
- proche de la ville de Québec (Fig. 4.1) pour permettre des visites journalières fréquentes,
- situés dans une zone géographique suffisamment restreinte pour nous acquitter d'une influence météorologique variable entre les lacs,
- de concentrations en COD différentes puisque ce sont les effets de cette variable sur l'écosystème qui nous intéressent (Tableau 4.1).

Ces lacs ont été échantillonnés au cours de trois étés, mais seules les données recueillies en 2005 seront traitées dans la section résultats.

Un lac de la région subarctique a également été échantillonné lors de l'été 2004. Il s'agit du lac Kayouk situé près du village de Whapmagoostui-Kuujuarapik, sur la côte est de la Baie

d'Hudson (Fig. 4.1). Pour sa part, le lac Kayouk a été choisi car il est situé à proximité du village et est accessible en véhicule tout terrain. De plus, sa taille et ses caractéristiques sont représentatives des lacs de la région subarctique (Gibson et al. 2001) (Tableau 4.1).

## **4.2 Échantillonnage**

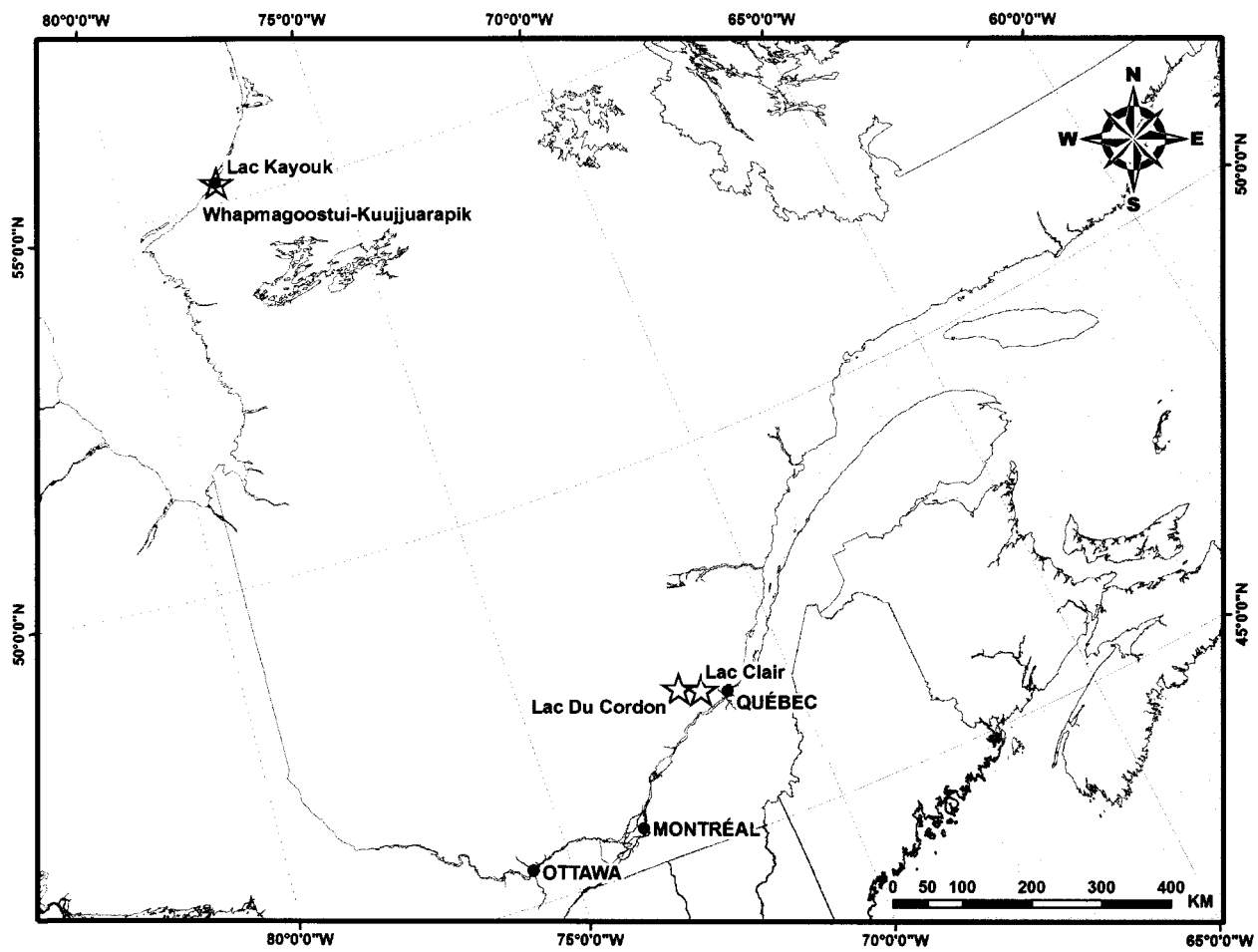
### **4.2.1 Éclairement et température**

Afin de caractériser la stratification thermique et de définir les profondeurs d'échantillonnage, des profils de température et d'éclairement ont été effectués grâce au photomètre profileur MicroPro de la compagnie Satlantic muni de 8 senseurs  $2\pi$  (4 dans l'UV et 4 dans le visible). Ces profils ont été réalisés en différents points pélagiques mais aussi littoraux des lacs (sites A à M pour du Cordon et A à J pour Clair ; article 3, Fig. 1) afin d'apprécier l'hétérogénéité horizontale et verticale de la pénétration lumineuse. De plus, des chaînes de thermistors ont été installées au centre (point A) des trois lacs et également en deux points littoraux (points C et D) des lacs Clair et du Cordon (article 3, Fig. 1). Ces chaînes étaient composées de deux thermistors (Tidbit TBI32-05+37, Onset) situés en sub-surface (0.2 m) et dans l'épilimnion « stable » (extérieur au réchauffement diurne; 2 m sauf pour le point A de Clair à 2.5 m); les profondeurs ont été adéquatement déterminées grâce à des profils de température effectués en 2003 et 2004. La fréquence de mesure de la température était de 16 minutes; ces dispositifs ont donc permis de dresser un portrait exhaustif des gradients de température de surface présents dans ces lacs.

### **4.2.2 Matière organique dissoute**

Tout comme pour les mesures physiques, différents points, pélagique (A; pour les trois lacs) et littoraux (C et D; uniquement pour Clair et du Cordon) ont été échantillonnés (article 3, Fig. 1). L'essentiel de l'échantillonnage vertical a eu lieu dans l'épilimnion et le début du métalimnion. Ainsi, 3 profondeurs étaient visées : la couche de surface (0.2 m), l'épilimnion stable (2 m) et le métalimnion (profondeur variant au cours de l'été et suivant le lac). Pour les articles 1 et 2 nous avons utilisé les données du point A (uniquement les deux premières profondeurs pour l'article 2). Pour l'article 3, nous nous sommes servis des données des sites A, C et D.





**Figure 4.1 :** Carte géographique du Québec sur laquelle les lacs du Cordon, Clair et Kayouk sont situés (indiqués par les étoiles).

**Tableau 4.2 :** Caractéristiques générales des lacs de l'étude. Les valeurs de COD,  $a_{320}$  et chlorophylle  $a$  proviennent des échantillonnages 2004 et 2005, celles de phosphore total (PT) proviennent de l'échantillonnage 2003. Les autres variables sont d'après D'Arcy 1993.

<b>Variabes</b>	<b>Clair</b>	<b>du Cordon</b>	<b>Kayouk</b>
<b>coordonnées</b>	46° 57'N; 71°40'W	47° 04'N; 72°03'W	55° 17'N; 77° 43'W
<b>superficie du lac (ha)</b>	35	19	3
<b>profondeur moyenne (m)</b>	10.7	6.9	1.5
<b>profondeur maximum (m)</b>	26	17	3.2
<b>Aire du bassin de drainage (ha)</b>	132	118	-
<b>Pourcentage de résineux (%)</b>	17	46	-
<b>Pourcentage de feuillus (%)</b>	83	54	-
<b>temps de résidence (j)</b>	954	475	-
<b>Tributaire</b>	0	1	0
<b><math>a_{320}</math> (<math>m^{-1}</math>)</b>	3	16.4	15.5
<b>COD (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	1.8	4.8	4.2
<b>Chla (<math>\mu g L^{-1}</math>)</b>	1.2	1.9	1.6*
<b>PT (<math>\mu g L^{-1}</math>)</b>	0.7	2	-

\*de Laurion et Vincent (1998).

### 4.2.3 Autres variables

Si la MOD est la clé de voûte de cette thèse, d'autres variables telles que le carbone inorganique dissous (CID), la chlorophylle *a*, la biomasse et la production bactérienne ont également été mesurées. Ces variables sont particulièrement intéressantes car en lien direct avec la MOD. Comme nous l'avons vu précédemment dans la revue de littérature, la photo-dégradation et la dégradation bactérienne de la MOD produisent du CID, alors que le phytoplancton le piège. Ainsi, les mesures de bactéries totales (DAPI), bactéries actives (dont le transport d'électron actif peut réduire le 5-cyano-2,3-ditolyl tetrazolium chloride ou CTC), production bactérienne ( $H^3$ -Leucine), chlorophylle *a* et CID ont été effectuées à plusieurs reprises durant l'été 2005 dans les lacs du Cordon et Clair. L'échantillonnage de ces variables est le même que celui de la MOD (cf. paragraphe précédent).

### 4.2.4 Expériences

En plus des échantillonnages standards effectués dans les deux lacs tempérés, deux grandes expériences ont été réalisées durant l'été 2005. La première, traitée dans l'article 2, a eu lieu de façon quasi synchrone aux sites A (article 3, Fig. 1) des lacs du Cordon et Clair, entre le 24 juillet et le 2 août. La seconde, traitée dans le chapitre 3, s'est déroulée aux sites A et D (article 3, Fig. 1) du lac du Cordon, du 14 au 19 juillet. Voici une brève présentation de ces deux expériences :

*Expérience 1* : elle se rapporte à l'objectif B de la thèse : *caractériser précisément la nature de la MOD dans chacun des lacs et évaluer leur potentiel photolytique respectif*. Pour cela, de l'eau de surface a été prélevée dans les deux lacs. Une partie a été filtrée sur 0.22  $\mu\text{m}$  (filtres en cellulose acétate) pour fin de stérilisation (groupe 1) et une autre simplement filtrée sur 100  $\mu\text{m}$  pour enlever les gros brouteurs (groupe 2). L'eau de chaque groupe a ensuite été versée dans 3 tubes de quartz (triplicats), dont la particularité est d'être transparents aux UV, et dans 2 bouteilles de Pyrex (duplicats) recouvertes de papier d'aluminium (contrôles au noir). Ces tubes ont été installés sur une plate-forme en filets à 0.2 m de profondeur au centre de chaque lac. Le groupe 1, ne comprenant que la fraction dissoute de la MO, constitue une expérience de photo-dégradation. En revanche, le groupe 2 reflète l'eau « brute » du lac dans laquelle la

photosynthèse, la photo-dégradation et la dégradation microbienne de la MOD se produisent. L'objectif de cette expérience était d'observer l'évolution de la quantité et de la qualité de la MOD dans les deux groupes de tubes de quartz afin de définir la réactivité des différents types de MOD des lacs du Cordon et Clair.

**Expérience 2 :** elle se rapporte à l'objectif C de la thèse : *déterminer la présence d'une hétérogénéité spatiale et observer les conséquences sur le processus de photo-dégradation*. Pour cela de l'eau de surface a été prélevée au centre (point A) et en un point littoral (point D) du lac du Cordon et filtrée sur 0.22  $\mu\text{m}$  (filtres en cellulose acétate) pour fin de stérilisation. L'eau de chaque point a été versée dans 3 tubes de quartz (triplicats) et 2 bouteilles en Pyrex (duplicats) recouvertes de papier aluminium (contrôles au noir). Les tubes et les bouteilles ont été installés sur le même type de plate-forme que précédemment, en A et en D, à 0.2 m de profondeur. Les 2 groupes de tubes contiennent uniquement la fraction dissoute de la MO, il s'agit donc d'une expérience de photo-dégradation. L'objectif de cette expérience était d'observer l'évolution de la quantité et de la qualité de la MOD dans les 2 groupes de tubes, afin de déterminer si le processus de photo-dégradation est uniforme dans le lac.

### 4.3 Méthodes d'analyse

Afin d'assurer une bonne compréhension des résultats aux lecteurs, nous estimons que deux méthodes méritent, de par leur originalité et leur importance, d'être explicitement introduites ici. La première méthode décrite est le modèle mathématique développé dans l'article 1 pour répondre à l'objectif A. La seconde concerne les techniques optiques d'analyse de la quantité et de la qualité de la MOD utilisées dans les articles 2 et 3 pour répondre aux objectifs B et C. En revanche, puisque disponibles dans l'article 2, les méthodes classiques d'analyse de la chlorophylle *a*, de la biomasse et de la production bactériennes ne seront pas retranscrites ici. Enfin, étant donné qu'elle n'est pas présentée dans les articles, la méthode d'analyse du carbone inorganique dissous (CID), dont les résultats réfèrent à l'article 2, est brièvement présentée à la fin de cette partie.

### 4.3.1 Modélisation de l'article 1

Tel qu'exprimé dans la problématique, nous souhaitons, à travers l'objectif A, distinguer et quantifier le potentiel de réchauffement de l'absorption lumineuse par la MOD et par les molécules d'eau. Notre but n'a jamais été de dresser un bilan thermique complet d'une colonne d'eau, mais bien d'éclaircir les rôles quantitatif et qualitatif du spectre solaire et de la MOD dans le réchauffement. Néanmoins, nous sommes partis d'un bilan thermique classique, que nous avons ensuite simplifié pour répondre adéquatement à nos interrogations.

L'équation de départ était celle du bilan thermique d'un lac exprimé comme suit par Ragotzie (1978) :

$$Q_T = Q_R + Q_L + Q_S + Q_{IR} \quad (1)$$

où  $Q_T$  représente la chaleur totale stockée dans le lac,  $Q_R$  est l'éclairement incident moins l'éclairement réfléchi,  $Q_L$  est la chaleur latente (évaporation),  $Q_S$  est la chaleur sensible (conduction) et  $Q_{IR}$  représente les IR émis par la surface du lac. Tous ces termes sont exprimés en  $W\ m^{-2}$ . Notre objectif étant de quantifier le potentiel calorifique de la MOD, nous avons concentré nos efforts sur le terme  $Q_R$  en ne considérant pas, dans un premier temps, les autres termes de l'équation (s.v.p. voir discussion de l'article 1 pour plus de détails). Cette démarche est d'ailleurs supportée par le fait que le rayonnement solaire est considéré comme la principale source de chaleur pour un lac (Wetzel 2001), laissant généralement  $Q_R$  comme le seul terme positif de l'équation (les autres termes constituant des pertes de chaleur vers l'atmosphère). Considérant que l'albédo est négligeable lorsque l'angle d'incidence est proche du zénith (Kirk 2000),  $Q_R$  a été calculé tel que l'éclairement incident,  $E_0$ . Afin de modéliser le réchauffement d'une colonne d'eau de 5 m, nous avons subdivisé cet épilimnion théorique en 10 « boîtes » de 50 cm d'épaisseur par  $1\ m^2$  de surface. Chaque boîte reçoit ainsi une énergie lumineuse correspondant à :

$$Q_R \cong E_0 - E_Z \quad (2)$$

où  $E_0$  est le flux incident de photons à la surface de la boîte ( $W m^{-2}$ ) et  $E_z$  est la partie de l'éclairement incident non absorbée par l'eau de la boîte ( $W m^{-2}$ ).  $E_z$  va devenir  $E_0$  pour la boîte sous-jacente à la précédente et ainsi de suite.

Selon la loi de Beer-Lambert, l'équation du transfert radiatif de l'énergie solaire est exprimée comme suit (Kirk 2000) :

$$E_z = E_0 e^{-K_d z} \quad (3)$$

où  $E_z$  est l'éclairement à la profondeur  $z$  ( $W m^{-2}$ ) et  $K_d$  est le coefficient d'atténuation de la lumière ( $m^{-1}$ ). Afin de rendre compte uniquement de l'effet de la MOD dans le réchauffement, nous avons remplacé  $K_d$  par  $a$  ( $m^{-1}$ ), le coefficient d'absorption de l'eau et des éléments dissous qu'elle contient, dans l'équation 3.

Finalement, nous avons converti les variations d'énergie obtenues en variations de température grâce à l'équation suivante :

$$\Delta T = \Delta E (M C_p)^{-1} \quad (4)$$

où  $\Delta E$  est en  $W m^{-2}$ ,  $M$  est la masse de l'eau pour 1 boîte (500 kg) et  $C_p$ , la capacité calorifique de l'eau ( $4186 J kg^{-1} °C^{-1}$ ).

Nous avons appliqué ce modèle pour chaque boîte et ce sur 25 types d'eau, représentant un gradient de MOD allant de l'eau pure ( $a = 0.004 m^{-1}$ ) à une eau très humique ( $a=150 m^{-1}$ ). Dans un premier temps, afin de simuler un réchauffement réel, la modélisation a eu lieu en employant tout le spectre solaire (des UV jusqu'aux IR). Dans un second temps, les calculs ont été effectués séparément pour les UV, le visible et les IR afin d'évaluer les contributions relatives de ces différents groupes de longueurs d'onde au réchauffement des boîtes. Les calculs ont été effectués avec les valeurs d'un éclairement zénithal classique (de 11h30 à 12h30) mesuré sous des latitudes moyennes.

### 4.3.2 Absorption et fluorescence de la MOD

Le premier type d'analyse effectué sur un échantillon de MOD est l'estimation quantitative de la concentration en COD exprimée en  $\text{mg L}^{-1}$ . La technique utilisée est décrite dans l'article 2. Comme nous l'avons vu plus tôt, la partie optiquement active de la MOD est la matière organique dissoute colorée. Le spectre d'absorption d'un échantillon d'eau filtré sur 0.22  $\mu\text{m}$  obtenu grâce à un spectrophotomètre permet d'évaluer la quantité de MODC qu'il contient. La teneur en MODC de l'échantillon est proportionnelle au coefficient d'absorption à 320 nm ( $a_{320}$ ) obtenu grâce au modèle de régression exponentielle suivant :

$$a(\lambda) = a_{320} e^{-S(\lambda - 320)} \quad (5)$$

où  $a(\lambda)$  est l'absorption à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $S$  la pente spectrale ( $\text{nm}^{-1}$ ).

Outre sa capacité d'absorption, la MOD peut aussi réémettre de la lumière. La fluorescence constitue une perte partielle de l'énergie solaire absorbée par la MOD, lui permettant de passer d'un état excité à un état stable. Le spectrofluorimètre permet de mesurer la lumière émise par un échantillon après l'avoir préalablement excité par une source lumineuse. Cette autre propriété optique de la MOD permet de caractériser plus finement sa nature. Dans cette étude, nous avons utilisé la fluorescence de deux façons. D'une part, nous avons effectué des **spectres d'émission ( $F_{\text{DOM}}$ )** et d'autre part, des **spectres de fluorescence synchrone (SF)**. Les résultats de fluorescence sont exprimés en unités de Raman (RU), indiquant que les données ont été corrigées par l'absorption et le pic de Raman. Plus de détails sur les techniques optiques de mesure de la MOD ainsi que sur les unités de Raman sont disponibles dans l'article 2.

**Spectre d'émission :** la plupart des études qui utilisent la fluorescence se servent de cette technique d'analyse car elle est simple et rapide. L'appareil excite l'échantillon à une longueur d'onde  $\lambda$  et mesure sa fluorescence entre 400 et 700 nm. Le spectre ainsi obtenu se compose d'un pic unique et large, en forme de cloche, dont l'intensité maximale ( $F_{\text{DOM}}$ ) reflète la quantité de MODC présente dans l'échantillon. La position du pic varie sur l'axe des abscisses (longueurs d'onde d'émission) en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Sierra et al. 2000) et de l'origine de la MOD (McKnight et al. 2001). En

effet, McKnight et al. 2001 ont développé un indice de fluorescence ( $FI = \text{intensité de la fluorescence à 450 nm} / \text{intensité de la fluorescence à 500 nm}$ ) permettant d'estimer l'origine des acides fulviques dissous. Ils ont défini que ce rapport est approximativement égal à 1.4 pour les acides fulviques d'origine terrestre et 1.9 pour ceux d'origine autochtone. Il est important de souligner que les valeurs de ces rapports varient selon le type de spectrofluorimètre utilisé. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse du même type que celui utilisé par Schwede-Thomas et al. 2005. Nos FI et ceux calculés par Schwede-Thomas et al. 2005 sont plus faibles que ceux de McKnight et al. 2001 provenant d'analyses effectuées sur un spectrofluorimètre Hitachi. Cette technique n'est pas suffisante pour caractériser finement la nature de la MOD. L'excitation étant à 370 nm, les petites molécules, excitées par les courtes longueurs d'onde, sont mal représentées par cet outil (cf. article 2).

***Fluorescence synchrone (SF)*** : cette technique, plus rarement utilisée, consiste à faire varier de façon synchrone les longueurs d'onde d'excitation et d'émission, en les espaçant d'un intervalle  $\Delta\lambda$  constant (par ex. lorsque l'excitation est effectuée à 350 nm, l'émission est mesurée à  $350 + \Delta\lambda$  nm et l'opération se répète à chaque nm). Suite aux essais de Belzile et al. 2002, nous avons choisi un  $\Delta\lambda$  est de 14 nm. Dans cet article, les auteurs ont testés l'utilisation de différents  $\Delta\lambda$  sur le signal de fluorescence d'une eau provenant d'un lac tempéré. Les auteurs concluent que le pic de Raman (signal de l'eau) et le pic des petites molécules (Zone A) se chevauchent lorsque  $\Delta\lambda$  excède 20 nm et suggèrent donc d'utiliser un  $\Delta\lambda$  inférieur à 20 nm afin de bien identifier ces pics. Par ailleurs, mesurer le signal émis seulement 14 nm après avoir exciter l'échantillon favorise la séparation des signaux des différents chromophores, contrairement à un  $\Delta\lambda$  de 50 nm qui fournit généralement un pic à base très large englobant les signatures optiques des différents chromophores (Westerhoff et al. 2001). En revanche, sachant que l'intensité de fluorescence augmente avec le  $\Delta\lambda$ , il peut être avantageux d'utiliser un grand  $\Delta\lambda$ . De même, si les faibles  $\Delta\lambda$  définissent très bien le pic des petites molécules, des  $\Delta\lambda$  plus grands permettent de mieux détecter les pics d'acides fulviques (zone B) et d'acides humiques (zone C) (Sierra et al. 2005). Malheureusement, à l'époque des analyses, les avantages liés à l'utilisation d'un plus grand  $\Delta\lambda$  n'était pas encore clairement connus.



L'intérêt de cette technique, comparativement au spectre d'émission, réside dans l'excitation multiple (à toutes les longueurs d'onde) permettant de stimuler la majorité des chromophores présents dans l'échantillon. Cette technique est plus rapide que les matrices « excitation-émission » et les données qu'elle fournit constituent en quelque sorte un « transect » dans une matrice (Sierra et al. 2005). Le spectre de fluorescence synchrone obtenu permet d'observer la présence (pic à une longueur d'onde donnée) et la quantité (intensité du pic) de substances organiques. Bien que les effets des molécules de MOD sur l'intensité et la longueur d'onde de fluorescence soient très complexes et finalement peu connus, il est possible de dégager quelques règles. Généralement, les peptides et les protéines dissoutes présentent un pic de fluorescence dans les courtes longueurs d'onde (Coble et al. 1990; Peuravuori et al. 2002), les acides fulviques dans les moyennes (Peuravuori et al. 2002; Miano et Senesi 1992; Retamal et al. 2007) et les acides humiques dans les longues (Miano et Senesi 1992; Chen et al. 2003; Retamal et al. 2007). Plus une molécule est grosse, complexe, et composée de noyaux aromatiques, plus sa fluorescence se manifeste dans les longues longueurs d'onde. Par conséquent, la MO autochtone, majoritairement formée de petites molécules, émet dans les courtes longueurs d'onde, contrairement à la MO allochtone, riche en composés aromatiques complexes qui émettent dans les plus longues longueurs d'onde. Dans notre étude, en nous basant sur la littérature, nous avons divisé les spectres de SF en 3 Zones distinctes dans lesquelles nous avons intégré les intensités de fluorescence. La Zone A, intègre le pic de petites molécules (280-315 nm), la Zone B (350-434 nm) représente les molécules de poids moléculaire moyen, typiquement correspondant aux acides fulviques, et la Zone C (435-580 nm) correspond aux molécules complexes et très aromatiques, telles que les acides humiques. Bien que les AH fluorescent partiellement dans la zone B et les AF dans la zone C, afin de simplifier le texte, nous assimilerons d'une part, zone B et AF, et d'autre part zone C et AH.

### 4.3.3 Carbone inorganique dissous

Un volume de 1.5 mL d'eau lacustre est injecté dans un Vacutainers<sup>®</sup> de 3 mL préalablement rincé à l'hélium puis vidé, et contenant 60 µL de HCl 10 %. Les échantillons sont stockés à 4 °C jusqu'à ce qu'un volume de 500 µL, provenant de l'air contenu dans l'espace de

tête, soit injecté dans un chromatographe à phase gazeuse (Varian Chrompack 3800). Le CID et le CO<sub>2</sub> dissous sont calculés par la loi de Henry (Weiss 1974).

## 5. Résultats et discussion

### 5.1 Effet thermique de la MOD

Globalement, cette partie de l'étude a permis de mettre en évidence l'influence de la matière organique dissoute colorée dans le réchauffement de surface et la formation de thermoclines diurnes dans les lacs. D'une part, grâce à un modèle mathématique simple, nous avons quantifié le réchauffement potentiellement causé par les UV, le visible et les IR sur des colonnes d'eau théoriques présentant différentes concentrations de COD. D'autre part, l'observation des gradients thermiques épilimnétiques des lacs du Cordon, Clair et Kayouk nous ont permis d'évaluer, *in situ*, la relation existant entre la teneur en MOD et la présence de thermoclines diurnes. L'originalité de ce chapitre réside dans la quantification de l'effet thermique de la MOD en association avec les différents groupes de longueurs d'onde.

#### 5.1.1 Modélisation

Dans un premier temps, la modélisation a montré que le réchauffement généré en surface, par un éclaircissement incident estival typique des latitudes moyennes, augmente avec la concentration en MOD (article 1, Fig. 1). Après une heure d'éclaircissement, l'augmentation de température produite dans les premiers 50 centimètres de l'eau la plus humique ( $a_{320} = 150 \text{ m}^{-1}$ ) est deux fois plus élevée que celle de l'eau pure (sans MOD). Si le réchauffement à la surface croît de façon logarithmique avec la concentration en COD, en profondeur, à cause du manque de photons, le réchauffement augmente jusqu'à atteindre une valeur seuil après laquelle il diminue (article 1, Fig. 2). Ainsi, l'écart de température présent entre la surface et le fond de la colonne d'eau augmente avec la teneur en MOD, démontrant sans équivoque l'effet de cette dernière sur l'établissement de stratifications thermiques. Par ailleurs, si la quantité de MOD joue un rôle important dans le processus de stratification, sa nature n'est pas sans conséquence. Nous avons testé l'effet thermique de différentes pentes spectrales d'absorption ( $S$ ). Pour un même  $a_{320}$  ( $16 \text{ m}^{-1}$ ), deux  $S$  de  $0.009$  et  $0.036 \text{ nm}^{-1}$  produisent respectivement une élévation de température de  $1.1$  et  $0.6 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces résultats indiquent que, du fait de sa plus grande absorption du visible (pente plus faible), une MOD plus riche en grosses molécules offre un potentiel de réchauffement supérieur à une MOD composée de petites molécules.

Dans un second temps, la modélisation a confirmé l'incomparable efficacité des IR, relativement aux UV et au visible, à réchauffer le premier mètre de la colonne d'eau, et ce indépendamment de la concentration en COD. De plus, bien que les photons des UV soient très énergétiques et fortement absorbés par la MODC, leur influence sur le réchauffement est finalement faible et atteint rapidement un maximum ( $0.046\text{ °C}$  pour  $a_{320} = 15\text{ m}^{-1}$ ). En revanche, le visible, dont les photons sont moins énergétiques mais plus nombreux que ceux des UV, apparaît très efficace pour réchauffer l'ensemble de la colonne d'eau. Le réchauffement agit sur tous les types d'eau mais augmente de façon logarithmique avec la concentration en COD (article 1, Fig. 3). A titre d'exemple, lorsque la température de surface d'une eau pure augmente d'un degré, 95 et 5 % du réchauffement sont respectivement dues aux IR et au visible, alors que pour une eau humique, 62, 32 et 6 % sont respectivement dues aux IR, au visible et aux UV. En outre, en profondeur, le réchauffement est principalement dû au visible. Par exemple, dans la dernière boîte de la colonne d'eau la plus humique, une élévation de la température de  $1\text{ °C}$  est causée à 88 % par le visible (article 1, Fig. 4).

### 5.1.2 Données *in situ*

Grâce à un enregistrement haute résolution et continu des températures de surface et de l'épilimnion « stable » des lacs du Cordon, Clair et Kayouk, nous avons pu observer le réchauffement et la formation de stratifications diurnes selon un gradient de COD et/ou différentes influences climatiques (cf. tableau 4.1 et Fig. 4.1). De façon générale, les gradients de température présents dans les lacs tempérés sont plus importants que ceux du lac subarctique, exposé à de forts vents et à des températures atmosphériques plus froides. Par exemple, les valeurs médianes des différences de température présentes entre les deux profondeurs étaient respectivement de 0.7, 0.4 et 0.1 °C pour du Cordon, Clair et Kayouk. Par ailleurs, le lac le plus humique, du Cordon, présente, en moyenne, des écarts de température supérieurs à ceux du lac le plus transparent, Clair.

Étant donné que la stratification thermique résulte de la présence d'un gradient de densité relié de façon non-linéaire à la température, nous avons calculé des indices de Brünt Väisälä (N), afin de mieux appréhender la stabilité de la colonne d'eau et par voie de conséquence, la stratification diurne. En effet, un écart de température de  $1\text{ °C}$  correspond à un écart de densité

plus faible pour une eau à 10 °C que pour une eau à 20 °C. Ainsi, la densité est un meilleur indicateur de stabilité. De façon simplifiée, plus  $N$  est élevé plus la colonne d'eau est stable. Les valeurs médianes de  $N$  étaient de respectivement de 0.031, 0.02 et 0.009  $s^{-1}$  pour du Cordon, Clair et Kayouk, indiquant, tout comme pour les gradients de température, un épilimnion plus stable pour du Cordon. Par ailleurs, basé sur l'hypothèse qu'une colonne d'eau présente une stratification diurne lorsque son  $N$  est supérieur à un  $N$  de référence égal à 0.02  $s^{-1}$  (Xenopoulos et Schindler 2001), nous avons pu établir que du Cordon, Clair et Kayouk étaient respectivement stratifiés 67, 48 et 29 % de la période estivale. (Voir encadré : Objectif A en Bref... à la page suivante).

## 5.2 Nature de la MOD et mécanismes de dégradation

Globalement, cette partie de l'étude nous a permis d'améliorer nos connaissances sur l'origine et la nature de la matière organique dissoute ainsi que sur les techniques optiques utilisées pour la caractériser. Grâce à la fluorescence, nous avons pu dresser les portraits optiques des lacs du Cordon et Clair et observer les effets de la photo-dégradation et de la dégradation microbienne sur la qualité de la MOD et inversement (articles 2 et 3). Par ailleurs, un échantillonnage plus large, effectué en différents sites et en plusieurs dates dans les deux lacs, a montré l'existence d'une hétérogénéité optique spatio-temporelle intra-lac, dans les deux lacs. L'originalité de ce chapitre réside dans l'utilisation de techniques optiques novatrices pour caractériser la MOD, dans la réalisation d'expériences *in situ* alliant les processus de photodégradation et de biodégradation de la MOD ainsi que dans l'étude de la variabilité spatiale intra-lac.

### 5.2.1 Environnements optiques

Les deux lacs tempérés étudiés ont des environnements optiques distincts (Tableau 5.1). Du Cordon, moins transparent au rayonnement solaire ( $K_d$  plus élevés), présente une MOD plus colorée ( $a_{320}$  et  $a_{254}/COD$  (Weishaar et al. 2003)) et plus fluorescente ( $F_{DOM}$ ) que le lac Clair qui s'avère être particulièrement transparent aux UV. Les indices de fluorescence (FI), identiques dans les deux lacs et proches de 1.2 (tableau 5.1), indiquent que les acides fulviques de nos deux lacs sont majoritairement d'origine allochtone (McKnight et al. 2001 ; Schwede-Thomas et al. 2005). Cette variable, variant très peu entre les deux lacs, n'a pas été exploitée dans les articles 2

et 3. Les spectres de fluorescence synchrone (SF) typiquement obtenus pour les deux lacs sont très différents l'un de l'autre (article 2, Fig. 1). L'intensité de la fluorescence émise par la MOD du lac du Cordon est plus élevée entre 340 et 600 nm mais plus faible avant 340 nm comparativement à celle du lac Clair.

## **Objectif A en bref...**

### **Rappel des hypothèses de l'objectif A :**

- *Bien que les photons de l'UV soient plus énergétiques et plus fortement absorbés par la MOD, leur nombre restreint les rend moins efficaces pour réchauffer la surface des lacs que les photons du visible.*
- *La micro-stratification épilimnétique d'un lac humique est plus fréquente et plus stable dans le temps, que celle d'un lac transparent.*
- *Malgré une durée d'exposition au rayonnement solaire plus longue en été, les lacs subarctiques, également plus exposés au vent et présents dans un milieu plus froid, produisent moins fréquemment des stratifications diurnes que les lacs tempérés.*

### **Nos hypothèses sont vérifiées :**

Bien que notre première hypothèse soit vérifiée, nous avons été étonné de constater la faible participation des UV au réchauffement, relativement aux IR et au visible, et ce malgré la présence de fortes concentrations en COD. Il est apparu de façon claire que les IR n'ont pas leur pareil pour réchauffer les premiers centimètres de la colonne d'eau et initier la formation d'une thermocline diurne, alors que le visible apparaît être l'acteur principal du réchauffement de l'ensemble de la colonne d'eau et ce, pour un large gradient de MOD. Il est donc probable que l'addition des réchauffements générés par : 1- l'absorption des IR par les molécules d'eau et 2- du visible par la MOD, soit responsable de la formation de thermoclines diurnes lors de journées estivales peu venteuses, la contribution relative du visible augmentant avec la concentration en COD. De plus, une MOD de type allochtone (riches en grosses molécules) semble produire une élévation plus importante de la température qu'une MO autochtone (riche en petites molécules). Les données *in situ* confirment les résultats obtenus par la modélisation. Du Cordon, plus riche en MODC, présente plus fréquemment une thermocline diurne que le lac Clair. Enfin, le lac Kayouk, comparable au lac du Cordon en terme de concentration en COD mais exposé à des conditions météorologiques plus venteuses et froides, présente beaucoup moins fréquemment une thermocline diurne que ce dernier. Il est aussi moins souvent stratifié que le lac Clair, pourtant beaucoup plus transparent que lui.

La MOD du lac du Cordon présente une plus faible quantité de petites molécules (SF zone A) (d'origine autochtone et de faible poids moléculaire) mais des quantités supérieures d'acides fulviques (SF zone B) et humiques (SF zone C) (de poids moléculaire élevé) que celle du lac Clair.

Par ailleurs, nous avons observé une évolution temporelle des propriétés optiques des deux lacs entre juin et août (article 2, Table 1). Tous deux sont devenus plus transparents et les propriétés absorbante et fluorescente de leur MOD ont diminué. De façon générale, les pertes observées étaient plus importantes dans du Cordon, excepté pour la SF zone A qui diminuait près de trois fois plus dans Clair.

**Tableau 5.1 :** Propriétés optiques, nombre de bactéries actives (BA), production bactérienne (PB) et concentration en CID des lacs du Cordon et Clair (été 2005). Les valeurs du tableau sont les moyennes des données de surface et de l'épilimnion « stable » obtenues lors de deux échantillonnages.

<b>Variable</b>	<b>du Cordon</b>	<b>Clair</b>
<b><math>K_d</math> à 325 nm (<math>m^{-1}</math>)</b>	15	2.8
<b><math>K_d</math> à 443 nm (<math>m^{-1}</math>)</b>	2.3	0.5
<b>COD (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	4.6	1.6
<b><math>a_{320}</math> (<math>m^{-1}</math>)</b>	15.4	2.7
<b><math>a_{254}/COD</math> (<math>L m^{-1} mg COD^{-1}</math>)</b>	10.7	601
<b>S (<math>nm^{-1}</math>)</b>	0.018	0.02
<b><math>F_{DOM}</math> (RU)</b>	0.29	0.05
<b>FI</b>	1.17	1.18
<b>SF zone A (RU)</b>	0.91	1.41
<b>SF zone B (RU)</b>	2.15	0.61
<b>SF zone C (RU)</b>	1.32	0.24
<b>SF total (RU)</b>	4.38	2.26
<b>BA (<math>10^3</math> Bact <math>mL^{-1}</math>)</b>	128	35
<b>PB (picomol Leu <math>L^{-1} h^{-1}</math>)</b>	31	10
<b>CID (mM)</b>	0.04	0.12

### 5.2.2 Dégradations photochimique et microbienne de la MOD

L'expérience 1, réalisée simultanément dans les lacs du Cordon et Clair (cf. Méthodes), s'est déroulée sous des environnements lumineux distincts. Par exemple, les tubes de quartz positionnés horizontalement à 20 cm de profondeur recevaient notamment 5 et 65 % d'UVA et de lumière bleue dans du Cordon, et 60 et 91 % dans Clair. De plus, l'énergie absorbée par l'eau Qa (Quanta absorbed in watts ; Hu et al. 2002) dans les tubes de quartz est de  $2.7 \times 10^{-4}$  et  $1.7 \times 10^{-3}$  W respectivement à 325 et 443 nm, pour du Cordon, et de  $7.5 \times 10^{-4}$  et  $4.1 \times 10^{-4}$  W pour Clair. La photo-dégradation (groupe 1) et l'ensemble « photo-dégradation et dégradation microbienne » (groupe 2) ont causé des pertes significatives de MODC ( $a_{320}$ ) et de fluorescence ( $F_{DOM}$ ) dans les deux lacs (article 2, Table 2). En terme de qualité, du Cordon a vu son matériel allochtone (SF zones B et C) diminuer significativement alors que Clair a majoritairement perdu des acides fulviques (SF zone B) (article 2, Table 2). Le problème méthodologique que nous avons rencontré pour la zone A (signal généré par les bouchons des tubes quartz, cf. article 2) ne nous permet pas de nous prononcer sur les pertes de cette zone. De façon générale, les pertes de MOD sont supérieures dans le lac du Cordon, par exemple, les taux de photo-dégradation étaient de 0.28 et 0.08  $j^{-1}$  pour du Cordon et Clair respectivement.

La comparaison des deux groupes révèle de plus fortes pertes d'absorption et de fluorescence ( $F_{DOM}$  et SF zone B) dans le groupe 2 que dans le groupe 1, et ce uniquement dans le lac du Cordon (article 2, Table 3). Ces résultats suggèrent la présence d'une activité bactérienne capable de modifier la quantité et la qualité de la MOD de ce lac, ce qui n'est pas le cas dans Clair. La supériorité de la production bactérienne (PB) et du nombre de bactéries actives (BA) dans du Cordon (Tableau 5.1) supportent cette hypothèse. Cette forte activité microbienne peut être expliquée par la grande quantité de MOD allochtone du lac du Cordon. Certains auteurs ont montré que la MOD allochtone des lacs, de par son potentiel de photo-dégradation élevé et également grâce à l'utilisation de certaines enzymes bactériennes capables de casser ses grosses molécules, constitue une quantité importante de nutriments pour les bactéries (De Haan et al. 1990 ; McKnight and Aiken, 1998 ; Jansson et al. 2000 ; Arnosti 2003).

Plusieurs études ont montré la corrélation positive existant entre les concentrations de COD et la production de carbone inorganique dissous dans les lacs (e. g. Hope et al. 1996 ;



Jonsson et al. 2003 ; Sobek et al. 2003). La photo-dégradation et la dégradation microbienne de la MOD ont été identifiées comme les principales causes de production de CID dans les écosystèmes aquatiques (Jonsson et al. 2003; Vähätalo and Wetzel 2004). Pourtant, les mesures de CID effectuées *in situ* au cours de l'été montrent une concentration deux fois plus élevée dans Clair que dans du Cordon (Tableau 5.1). Étant donné la supériorité du taux de photo-dégradation, du nombre de bactéries actives et de la production bactérienne dans du Cordon, la photo-dégradation et la respiration microbienne ne peuvent être responsables de la plus forte concentration de CID observée dans Clair. Il est néanmoins possible que d'autres sources de CID existent dans le lac Clair. Les respirations benthique (Cornett and Rigler 1987; Jonsson et al. 2001) et littorale (Den Heyer and Kalff 1998), ou encore l'apport de CID via une nappe souterraine (Riera et al. 1999) peuvent être à l'origine de sa plus grande concentration de CID. Si nous ignorons la présence de nappes phréatiques sous nos lacs, la supériorité du rapport « surface des sédiments littoraux / volume de l'épilimnion » dans du Cordon (environ 3 fois plus élevé que dans Clair) suggère une production littorale de CID plus importante. De plus, la stratification thermique agissant comme une barrière à la diffusion des gaz vers l'épilimnion (Quay et al. 1980 ; Urabe et al. 2005), la respiration benthique ne peut être responsable des concentrations de CID de surface. Les sources littorale et benthique ne semblent donc pas responsables de la plus grande concentration de CID du lac Clair.

Enfin, si les pertes absolues de MOD du lac du Cordon sont supérieures à celles du lac Clair durant l'été comme au cours de l'expérience, l'inverse se produit pour les pertes relatives (article 2, Tables 1 et 2). Clair perd relativement plus de MOD absorbante et fluorescente au cours de l'été et durant les expériences. Par exemple, plus de la moitié des acides fulviques disparaissent en 8 jours d'expériences (groupes 1 et 2) dans Clair (article 2, table 2). Ces résultats suggèrent que le processus de photo-dégradation a des conséquences plus importantes sur les propriétés optiques, et par conséquent sur la structure thermique et trophique, du lac Clair que du lac du Cordon. (Voir encadré : Objectif B en Bref... à la page suivante).

## Objectif B en Bref...

### Rappel des hypothèses de l'objectif B :

- *La plus grande quantité de MOD allochtone d'un lac humique, relativement à un lac transparent, a pour conséquence d'accroître le processus de photo-dégradation de la MOD.*
- *Du fait d'une plus grande quantité de substrats organiques et d'une photo-dégradation plus importante, la biomasse et la production bactériennes sont plus élevées dans un lac humique que dans un lac pauvre en MOD.*
- *Les phénomènes de photo- et de bio- dégradation de la MOD y étant plus importants, un lac humique produit plus de CID qu'un lac transparent.*

### Deux hypothèses sur trois sont vérifiées :

Nous avons montré que la haute teneur en composés aromatiques de la MOD du lac du Cordon est responsable du taux ( $j^{-1}$ ) de photo-dégradation supérieur mesuré dans ce lac, comparativement à celui du lac Clair, dont la MOD est grandement constituée de petites molécules provenant de sources autochtones. De plus, bien que la MOD autochtone soit connue pour être un substrat de qualité pour les bactéries hétérotrophes, la production bactérienne du lac Clair est inférieure à celle du lac du Cordon, pourtant riche en molécules de grande taille considérées récalcitrantes à la dégradation microbienne. Ces résultats suggèrent que la MOD allochtone, combinée à la photo-dégradation, offre un meilleur soutien nutritif aux bactéries qu'une abondante quantité de MO autochtone présente dans un milieu transparent aux UV et propice à la photo-inhibition. Cette étude met en lumière la contribution de la MO allochtone aux processus de dégradation de la MOD et par conséquent à la production de CO<sub>2</sub>. En revanche, dans notre cas, bien que la photo-dégradation et la dégradation microbienne de la MOD soient supérieures dans du Cordon, les concentrations en CID y sont deux fois plus faibles, en moyenne, que celles du lac Clair. Enfin, indépendamment de nos hypothèses de départ, il est intéressant de constater la supériorité des pertes optiques relatives du lac Clair entre le début et la fin de l'été. Tel que suggéré par Laurion et al. (1997) et Williamson et al. (1996), cette observation indique que de plus grands changements optiques et chimiques interviennent au sein d'écosystèmes transparents.

### 5.2.2 Répartition spatio-temporelle de la MOD

Étant donné le manque d'informations concernant l'existence d'une variabilité spatiale et/ou temporelle à l'intérieur d'un même lac, nous avons souhaité connaître la nature de cette hétérogénéité et évaluer son importance, notamment en ce qui attrait à la qualité de la MOD.

L'échantillonnage de plusieurs sites réalisé dans les lacs Clair et du Cordon (article 3, Fig. 1) nous apprend qu'il existe une forte variabilité temporelle au cours de l'été et, dans une moindre mesure, une hétérogénéité spatiale (article 3, Table 2). Entre les mois de mai et d'août, la MOD devient moins absorbante et fluorescente dans les deux lacs (article 3, Table 3), ce qui se traduit par une pénétration lumineuse plus importante. Ces changements sont plus marqués dans du Cordon. Par ailleurs, une certaine variabilité de l'éclairement visible semble avoir lieu entre différents sites d'échantillonnage du lac du Cordon, par exemple, le site C est plus transparent aux longueurs d'onde 443 et 490 nm que le site L.

Spatialement, les deux lacs présentent des gradients thermiques distincts selon les zones échantillonnées. Du Cordon montre des écarts de température plus importants dans sa région littorale contrairement à Clair qui est plus fortement stratifié en son centre. Cette différence est peut être due au fait que le lac Clair, dont les pentes sont abruptes et les conditions météorologiques plus venteuses, subit un mélange plus important en ces bords, contrairement au lac du Cordon, dont le site D est souvent abrité du vent et dont le fond est plat. Cette hétérogénéité spatiale est la seule qui se produit dans Clair. En revanche, verticalement, du Cordon affiche une MOD plus fluorescente ( $F_{DOM}$ ) et plus humique (SF zone C) dans l'épilimnion et le métalimnion qu'en surface (article 3, Tables 2 et 4). Cette répartition peut être due à la décroissance de l'intensité de la photo-dégradation avec la profondeur. En effet, les UV, très efficaces pour décomposer la MOD, sont rapidement atténués dans la colonne d'eau de du Cordon (seulement 1 % des UVA incidents atteignent 0.3 m). De plus, les fréquentes stratifications diurnes présentes dans ce lac favorisent une forte photo-dégradation en surface (Gibson et al. 2001). Horizontalement, le point central du lac du Cordon présente plus de protéines dissoutes (SF zone A) qu'aux bords (article 3, Tables 2 et 4). Ces observations suggèrent que la production de matériel autochtone (photosynthèse, sénescence et broutage) est

plus élevée au centre. Les concentrations de chlorophylle *a* sont en effet supérieures dans la région pélagique ( $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) que dans les régions littorales ( $1.4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) dans du Cordon.

## **Objectif C en Bref...**

### **Rappel des hypothèses de l'objectif C :**

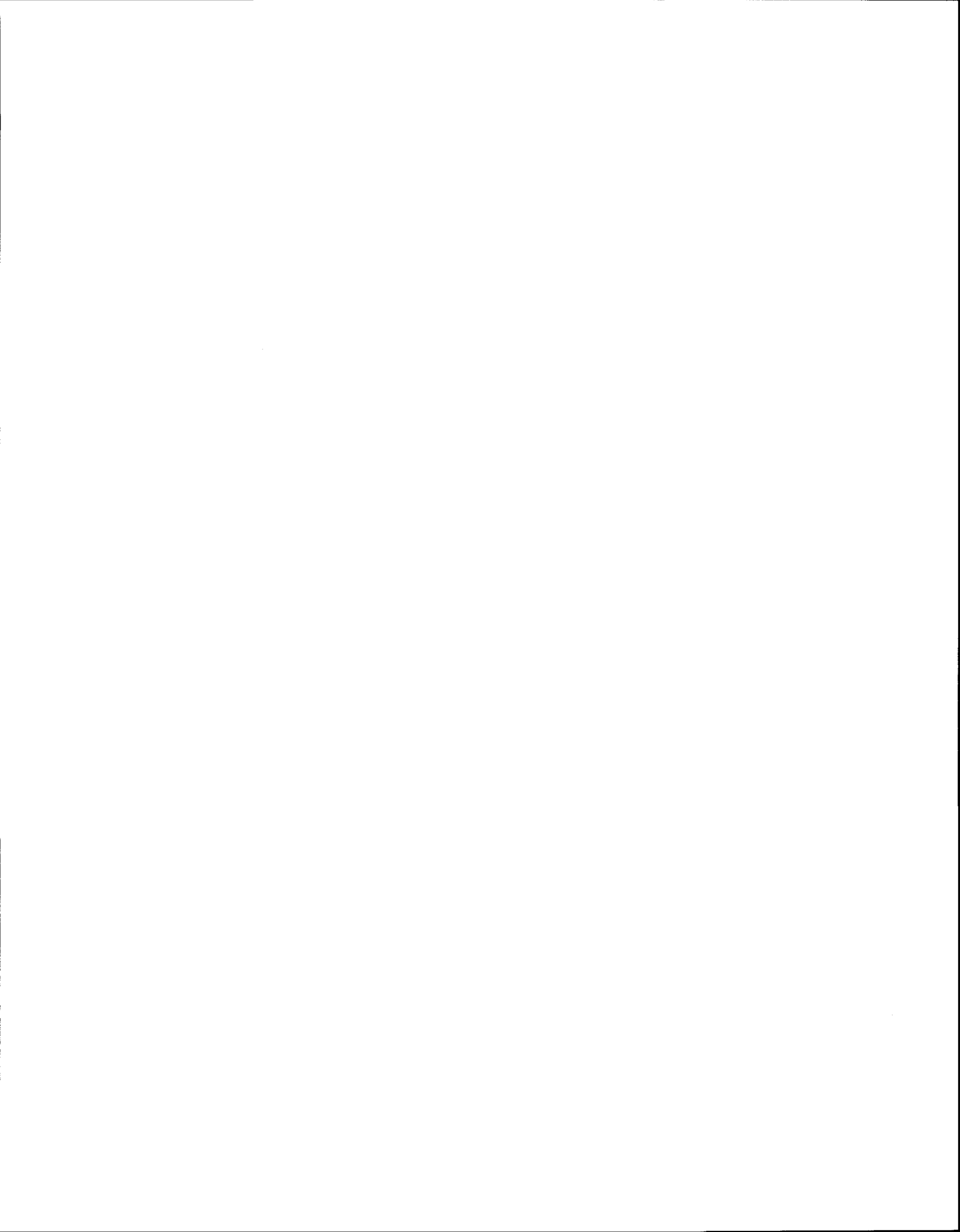
- *Il existe une hétérogénéité spatiale horizontale physique (éclairage et température) et chimique (quantité et qualité de MOD) entre les zones pélagiques et les zones littorales des lacs.*
- *L'hétérogénéité de la nature de la MOD entraîne une variabilité dans l'importance du processus de photo-dégradation.*

### **Nos hypothèses sont partiellement vérifiées :**

L'éclaircement, la structure thermique, la quantité et la qualité de la MOD peuvent parfois varier au sein d'un même lac selon l'époque de l'année et le site choisis pour l'échantillonnage. Il est apparu très nettement dans ce chapitre, que la plus grande variabilité observée dans nos deux lacs est temporelle. Du Cordon comme Clair ont montré des pertes de couleur et de fluorescence de leur MOD entraînant une transparence croissante aux rayonnements solaires au cours de l'été. L'hétérogénéité spatiale (horizontale et verticale) observée dans les propriétés optiques du lac du Cordon ainsi que le taux plus rapide de photo-dégradation au bord, qu'au centre de ce même lac, semblent confirmer notre hypothèse d'hétérogénéité horizontale. Néanmoins, aucune variabilité spatiale n'a été mesurée dans Clair (exception faite de la température). De plus, la différence entre les taux de photo-dégradation réside probablement dans le simple fait que le bord du lac du Cordon présente plus de MODC que son centre. Si cette quantité supplémentaire de MODC correspond bel et bien à une différence de qualité de la MOD entre les deux sites, la fluorescence synchrone ne nous renseigne pas sur de réelles différences de quantités d'acides fulviques et humiques (très absorbants et photo-réactifs) entre les deux sites. A la lumière de cette étude, nous pensons donc qu'il peut être important d'échantillonner des sites littoraux pour comprendre le fonctionnement d'un lac dans le détail et estimer, par exemple, sa production de  $\text{CO}_2$ . Néanmoins, connaissant les contraintes logistiques de l'échantillonnage, la grande variabilité temporelle présente dans les deux lacs indique que, si un choix doit être fait, l'effort doit porter sur la fréquence d'échantillonnage plutôt que sur le nombre de sites. C'est aussi le constat formulé pour les mesures de gaz dissous par Kelly et al. (2001).

L'expérience 2 a été réalisée dans le lac le plus spatialement hétérogène, du Cordon, afin d'observer une éventuelle disparité de la photo-réactivité de la MOD au sein d'un même lac. Le taux de photo-dégradation est plus élevé de 26 % au bord qu'au centre du lac (article 3, Fig. 4) et ce malgré un éclairage similaire aux deux sites. En revanche, la qualité de la MOD évolue de façon similaire au bord et au centre du lac. L'intensité de la fluorescence des zones B (acides fulviques) et C (acides humiques) diminuent respectivement de 37 et 40 % aux deux sites (article 3, Fig. 5 et Fig. 6).

La présence d'une hétérogénéité spatio-temporelle n'est pas sans conséquences pour l'écosystème. Par exemple, les différentes distributions verticales de l'éclairage, intervenant aux divers sites du lac, peuvent être responsables d'une variabilité spatiale des taux de photosynthèse, dont la production de MO labile peut favoriser la croissance bactérienne et la productivité de la zone. Par ailleurs, les organismes doivent s'adapter à des conditions lumineuses, nutritives et thermiques différentes en début et en fin de saison.



## 6. Conclusions générales

Dans un contexte de changements climatiques, des variations potentielles de températures atmosphériques et de quantités de précipitations conduiraient à une transformation de la végétation terrestre (Rouse et al. 1997 ; Woodward and Lomas 2004) amenant à des changements de concentration et de qualité de la MOD lacustre (Schindler et al. 1997 ; Snucins et Gunn, 2000). Comme nous l'avons vu dans la revue de littérature, différents scénarios existent selon les régions géographiques observées. Dans un premier cas, la sécheresse prédomine et entraîne un éclaircissement des lacs, dans le second, les précipitations favorisent la croissance végétale et les apports de MOD allochtone vers les lacs, accentuant ainsi leur coloration. Quel que soit le scénario envisagé, étant donné le rôle tentaculaire que joue la MOD au sein de l'écosystème aquatique, des modifications la concernant auront de multiples conséquences sur la structure thermique, la photochimie et la biologie du lac. Afin d'entr'apercevoir les répercussions potentielles d'une augmentation de la concentration en MO allochtone dans les lacs, prêtons nous au jeu des hypothèses et plaçons nous dans le cas du second scénario climatique. La figure 6.1 schématise les liens existant entre les variables physiques, chimiques et biologiques d'un lac et permet de voir les implications potentielles d'une augmentation en MOD causée par les changements climatiques sur un écosystème lacustre typique du Bouclier canadien.

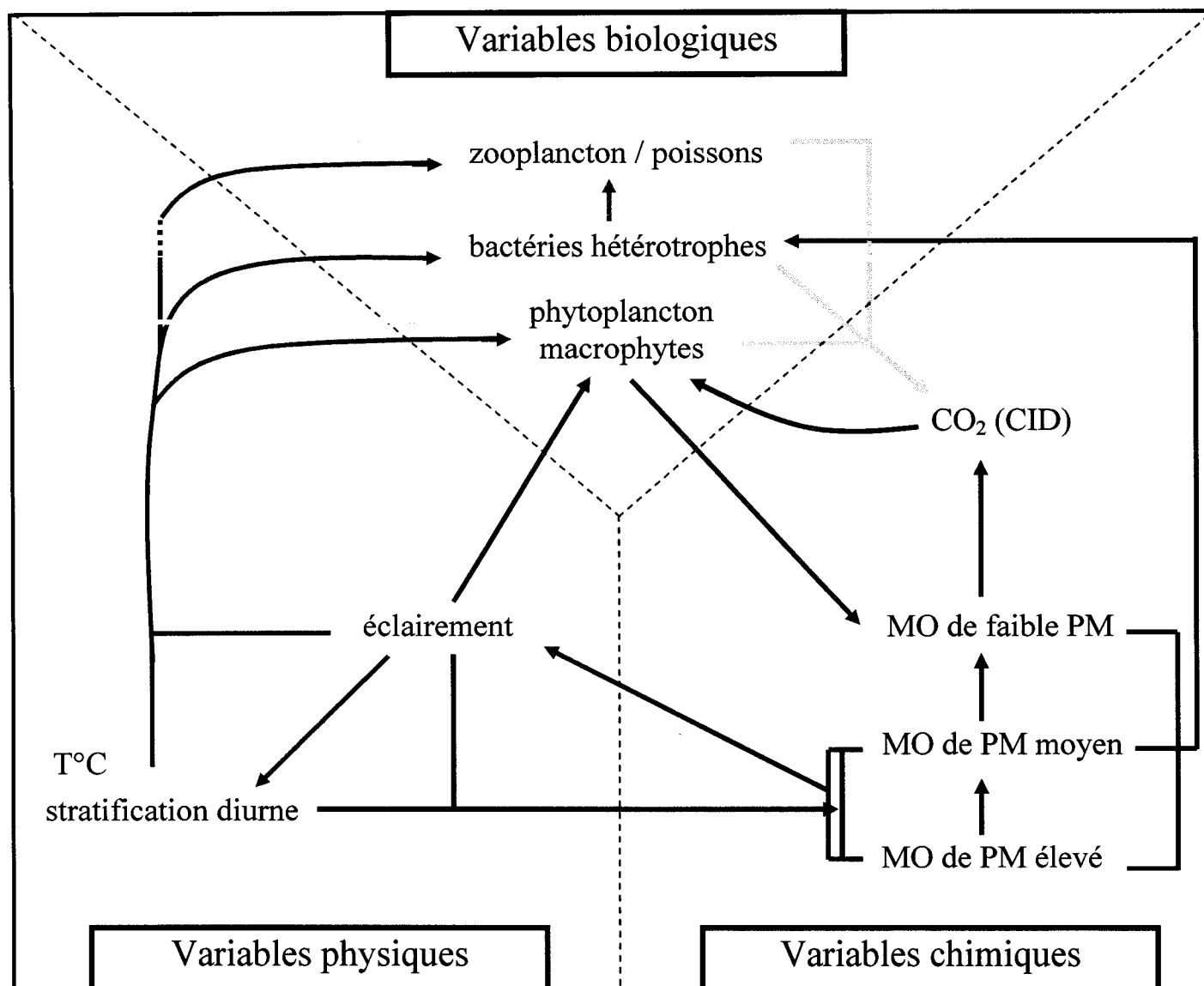
D'après notre étude, la plus forte absorption du rayonnement solaire incident, consécutive à l'augmentation du COD lacustre, devrait conduire à un réchauffement de surface plus intense et à de fréquentes thermoclines diurnes (Caplanne et Laurion 2008). Ce gradient thermique peut opposer une résistance au mélange avec le reste de l'épilimnion, isolant ainsi les organismes planctoniques dans une fine couche de surface et sous un fort rayonnement UV (Lindell et al. 1996). Or, les UV causent des dommages cellulaires importants et sont des inhibiteurs de croissance pour les bactéries, le phytoplancton et le zooplancton (Herndl et al. 1993; Vincent et Neale 2000). Ainsi, dans un épilimnion stratifié, lorsque les réparations cellulaires sont rendues impossibles par l'absence de mélange vers des eaux plus profondes et moins exposées, les organismes meurent ou sont endommagés, ce qui réduit la productivité du lac (Vincent et Roy 1993 ; Milot-Roy et Vincent 1994 ; Häder et al. 1998). Dans ces circonstances hostiles, on peut aussi assister à un remplacement progressif des différentes espèces phytoplanctoniques par des

cyanobactéries, très compétitives et moins sensibles aux UV (Zhang et Prepas, 1996 ; Xenopoulos et al. 2000). Parfois, ces organismes prolifèrent sous forme de fleurs d'eau qui, en plus d'avoir le potentiel d'être toxiques, renforcent la présence de la stratification diurne (Kumagai et al. 2000), favorable à leur dominance. Par ailleurs, une trop grande absorption de la lumière bleue par la MOD réduit l'activité photosynthétique du phytoplancton et des macrophytes et la production primaire du lac (Häder et al. 1998 ; Williamson et al. 1999 ; Markager et Vincent 2000). La production, alors réduite, de MO labile pourrait affecter la croissance bactérienne, le transfert d'énergie vers les maillons trophiques supérieurs et la productivité générale du système (Thorp et Delong 2002). Une eau trop colorée peut, par ailleurs, gêner la vision et la prédation du zooplancton par les poissons (Wissel et al. 2003).

Le cycle diurne de stratification influence également la dynamique de la MODC, particulièrement en surface où la photo-dégradation est la plus forte (Gibson et al. 2001). Tout comme le plancton, la MOD peut être piégée dans le micro-épilimnion et être fortement dégradée par les courtes longueurs d'onde encore peu atténuées. La photo-dégradation serait d'autant plus favorisée que la MO allochtone, présente en plus grande quantité dans le cas du second scénario, est très absorbante. Ainsi, en plus d'être exposés au fort rayonnement UV, les organismes piégés en surface subissent les effets toxiques des ions superoxydes ( $O_2^-$ ), des radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ) et du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) (Scully et al. 1996, Vincent et Belzile 2002). En revanche, la production de MO labile, via la photo-dégradation de MO allochtone, favorise la croissance bactérienne (Lindell et al. 1995; Moran et Zepp 1997; Reche et al. 1998) et par conséquent le transport du carbone vers les maillons trophiques supérieurs (Azam et al. 1983). De même, une température plus élevée favorise la production bactérienne et donc le recyclage de nutriments et la productivité secondaire du système (Rouse et al. 1997). Une plus grande importance du processus de photo-dégradation de la MOD a donc des effets contradictoires sur la croissance bactérienne : la création de micro-épilimnion responsable de l'inhibition par les UV et l'apport de substrat labile par la photochimie (Lindell et al. 1996).

Les changements ne se produisent pas uniquement à la surface du lac, ils peuvent également intervenir plus en profondeur, dans l'hypolimnion.





- L'absorption des photons par la MO allochtone modifie l'éclaircissement et entraîne un réchauffement de surface et la formation d'une stratification diurne.
- Les photons dégradent la MO allochtone en photo-produits labile de petite taille et en CO<sub>2</sub>; ce processus est favorisé par la présence d'une thermocline diurne.
- En surface, une exposition prolongée des organismes vivants au fort rayonnement solaire, favorisée par la présence d'une thermocline diurne, peut inhiber leur croissance.  
Les températures élevées sont favorables à la productivité du système (notamment des bactéries).
- La lumière et le CO<sub>2</sub> permettent la photosynthèse qui produit de la MO autochtone de faible poids moléculaire.
- La MOD est utilisée par les bactéries hétérotrophes qui transfèrent l'énergie vers les maillons trophiques supérieurs tels que le zooplancton et les poissons.  
La respiration des organismes produit du CO<sub>2</sub>.

**Figure 6.1 :** Modèle conceptuel des interactions et processus se produisant entre les compartiments physique, chimique et biologique d'un écosystème lacustre. (PM : poids moléculaire).

Par exemple, l'absorption rapide d'une grande proportion de l'énergie solaire incidente par la MOD, diminue le nombre de photons parvenant en profondeur. Ce manque d'énergie réduit le réchauffement de l'hypolimnion qui est alors plus froid, plus épais et généralement moins oxygéné que celui d'une colonne d'eau plus transparente (Bukaveckas et Driscoll 1990; Caplanne et Laurion 2008). Si un hypolimnion plus épais procure un habitat élargi pour les poissons d'eau froide (par ex. la truite) (De Stasio et al. 1996), la possibilité d'hypoxie ou d'anoxie dans l'hypolimnion, favorisée par une stratification saisonnière plus précoce (Buckaveckas and Dristoll, 1990), peut empêcher leur survie. A une échelle mondiale, un réchauffement des lacs situés habituellement dans des régions froides (en altitude, en régions subarctiques et arctiques) peut conduire à un changement d'espèces piscicoles, les poissons d'eaux froides disparaissant au profit de poissons d'eaux plus chaudes (De Stasio et al. 1996; Snucins et Gunn, 2000). Par ailleurs, le renforcement du gradient thermique saisonnier, consécutif aux fortes teneurs en MOD (Caplanne et Laurion 2008), peut gêner le zooplancton dans ses migrations diurnes destinées au broutage (Snucins et Gunn, 2000), et peut conduire à une baisse de sa productivité et à une accumulation de phytoplancton dans le métalimnion (Wetzel 2001).

Les implications développées plus haut dans un contexte de changements climatiques sont applicables à la présence d'une variabilité spatio-temporelle intra-lac (article 3). Par exemple, la plus grande fréquence de formation de thermoclines diurnes dans certaines régions du lac peut être à l'origine de zones de photo-inhibition (Vincent et Roy 1993 ; Millot-Roy et Vincent 1994), de photo-dégradation (Gibson et al. 2001) et de production de photo-produits toxiques (Scully et al. 1996) plus importantes. De plus, les différentes distributions verticales d'éclairement observées entre les différents sites du lac du Cordon peuvent favoriser des habitats plus ou moins productifs. La plus grande quantité d'énergie solaire disponible au site C peut favoriser la photosynthèse du phytoplancton et des macrophytes et donc la production de MOD labile utilisable par les bactéries hétérotrophes (Lindell et al. 1995). Ainsi, la productivité mesurée peut être plus ou moins grande selon le site d'échantillonnage. De la même façon, la forte variabilité temporelle observée dans les deux lacs peut avoir les mêmes genres d'implications. Les organismes doivent notamment s'adapter à des conditions d'éclairement (augmentation de la transparence de la colonne d'eau) très différentes au cours de l'été (article 3). Ces variations agissent directement sur la photosynthèse et la photo-inhibition et peuvent également être à

l'origine de l'évolution de la composition des communautés phytoplanctonique et phytobenthique (Wetzel 2001). Il faut néanmoins préciser que, du fait de l'échelle de temps importante, il est plus aisé pour le phytoplancton de s'acclimater à ces variations estivales qu'aux modifications rapides des conditions lumineuses qui surviennent lors d'une journée ou au cours d'une semaine.

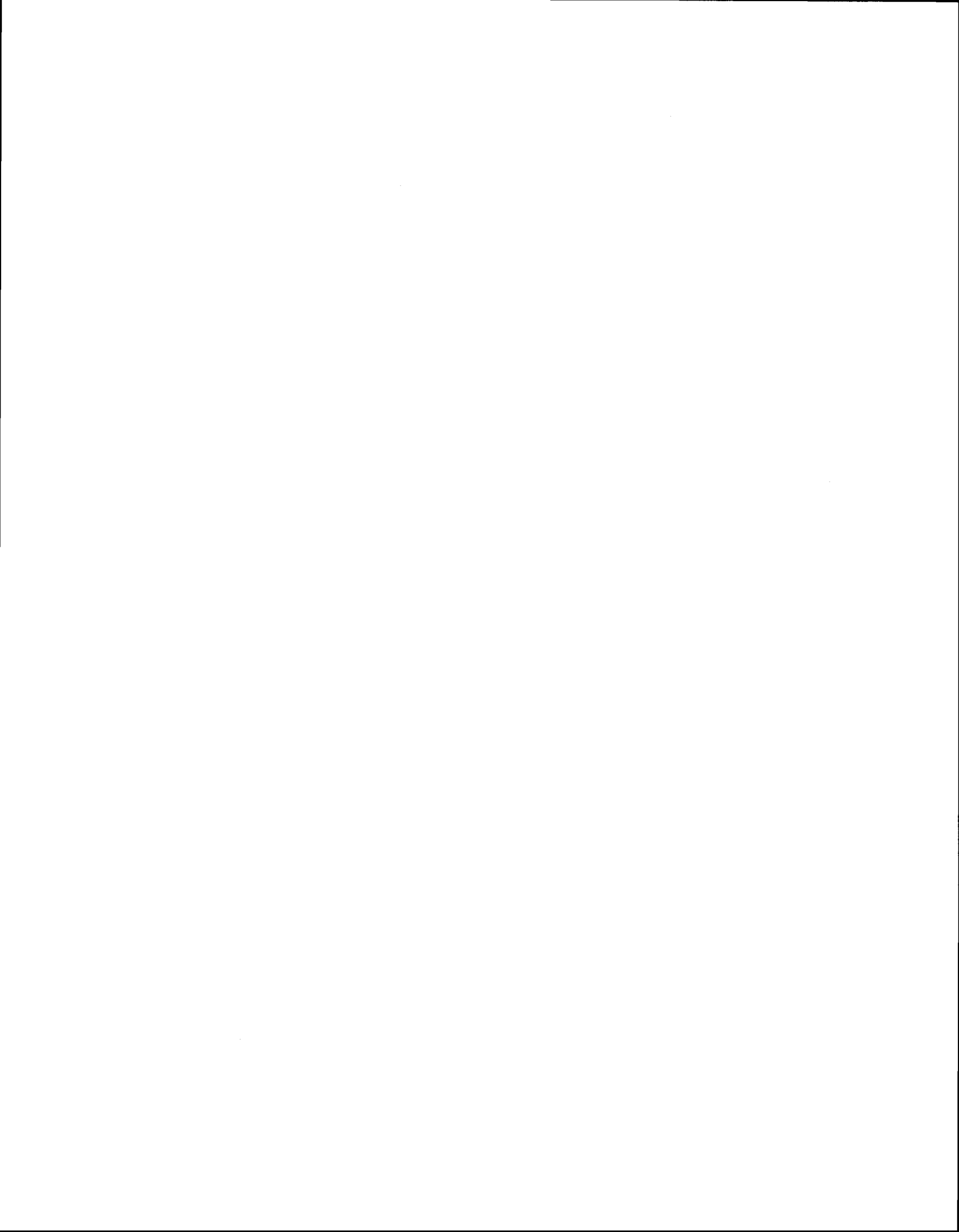
Enfin, en plus d'affecter l'éclairement, la photosynthèse, les dommages cellulaires dus aux UV, la croissance bactérienne..., la MOD agit sur la toxicité de certains métaux et l'effet stressant d'un pH acide envers les organismes. Par exemple, la MOD altère la toxicité du mercure en formant des complexes avec le méthylmercure, le rendant ainsi moins assimilables par les organismes. Elle peut aussi réduire le mercure inorganique ( $Hg^{2+}$ ) en mercure neutre ( $Hg^0$ ), plus sujet à la volatilisation (Williamson et al. 1999 et références citées).

Le jeu des hypothèses est infini et il est difficile de prévoir et d'envisager toutes les conséquences possibles des changements climatiques sur les écosystèmes aquatiques. Néanmoins, la MOD allochtone apparaît être un substrat important pour les processus de photodégradation et de dégradation bactérienne, tous deux producteurs de CID dans les lacs (Graneli et al. 1996; Karlsson et al. 2002; Jonsson et al. 2003). Ainsi, il est aisé d'imaginer l'impact d'une augmentation de la MOD allochtone sur la production de CID, faisant des lacs, dont la majorité est déjà reconnue comme étant une source de carbone pour l'atmosphère (Kling et al. 1991; Cole et al. 1994), de plus gros exportateurs de  $CO_2$ . Le lac Clair, dont l'activité photosynthétique n'est pas limitée par la lumière (Retamal et al. 2008) mais peut-être par le manque de nutriments ( $PT = 0.7 \mu g L^{-1}$ ), et dont la faible teneur en MOD ne semble pas favoriser la production bactérienne planctonique (Lindell et al. 1995; Cole 1999), contient pourtant des concentrations en CID plus élevées que du Cordon. Il est possible qu'une augmentation de l'apport en MOD dans les lacs transparents augmente leur production hétérotrophe planctonique (via le circuit MOD allochtone → photolyse → bactéries → respiration) et benthique (sédimentation de MO → bactéries → respiration) et réduise leur production autotrophe benthique (circuit lumière → photosynthèse des macrophytes), modifiant l'équilibre production-respiration et l'équilibre hétérotrophie-autotrophie (Urabe et al. 2005). Par ailleurs, un apport supplémentaire de nutriments, via l'augmentation du ruissellement sur le bassin de drainage, pourrait favoriser la production primaire et/ou la production bactérienne, faisant basculer la balance autotrophie/hétérotrophie d'un côté ou de l'autre (Karlsson et al. 2002; Hanson et al. 2004). Karlsson et al. (2002) ont

montré qu'un rapport élevé N:P favorise la production primaire alors qu'un rapport N:P faible avantage la production bactérienne. Aux lacs tempérés s'ajoutent les lacs actuellement situés dans des régions froides et peu couvertes par la végétation, dont les écosystèmes peu productifs sont particulièrement sensibles aux changements de température et de MOD (Laurion et al. 1997; Williamson et al. 1996). Une montée vers le nord ou en altitude de la ligne des arbres ainsi que la fonte du pergélisol entraîneraient une augmentation des apports en MO allochtone dans ces lacs et par conséquent une plus grande production de CO<sub>2</sub>. Dans cette perspective, à l'échelle planétaire, les modifications actuelles et futures de la MOD des écosystèmes aquatiques prennent une place de choix sur l'échiquier des acteurs du réchauffement climatique.

## **Section 2**

### **Articles**



## Article 1

# Effect of chromophoric dissolved organic matter on epilimnetic stratification in lakes

*Sophie Caplanne\*, and Isabelle Laurion*

Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, 490, de la  
Couronne, Québec, Québec, G1K 9A9, Canada and Centre d'Études Nordiques, Université  
Laval, Québec, Québec, G1V 0A6, Canada.

Accepté par Aquatic Sciences le 8 décembre 2007.

## ABSTRACT

Empirical studies on lake thermal regimes have shown that stratification is correlated with the concentration of dissolved organic matter (DOM). Thermal stratification has implications for photosynthesis, photoinhibition, photobleaching and carbon cycling. The objectives of this study were to quantify the role of chromophoric DOM (CDOM) on epilimnetic thermal structure and to estimate the contribution of ultraviolet (UV), visible and infrared radiation (IR) to the near-surface warming of lakes as a function of their DOM content. A simplified thermal model was applied, assuming all energy absorbed by the system is converted to heat and excluding mixing and heat losses. For the upper 0.5 m of the water column, the model generated a temperature increase of 1.5 °C after one hour of noon irradiance in a strongly humic lake, as compared to 1 °C in pure water. UV, visible light and IR contributed 6, 32 and 62 % of warming in the humic lake, compared to 0, 5 and 95 % in pure water. As CDOM absorption coefficient increases, UVA and especially visible light play an increasing role in stratification. Field data also support the significant role of CDOM absorption on near-surface thermocline occurrence. Near-surface stratification was a common feature during summer in a lake with a moderate DOC content (4.8 mg L<sup>-1</sup>) and color ( $a_{320} = 16.4 \text{ m}^{-1}$ ). Based on a temperature-stability criterion of 0.2 °C m<sup>-1</sup>, this lake had a stable epilimnion 64 % of the time, compared to 53 % for a lake that had much lower DOC concentration (1.8 mg L<sup>-1</sup>) and color (3 m<sup>-1</sup>).



## RÉSUMÉ

Des études empiriques portant sur les régimes thermiques ont montré que la formation de la stratification est corrélée avec la concentration en matière organique dissoute (MOD). La stratification thermique influence la photosynthèse, la photo-inhibition, la photo-dégradation et le cycle du carbone. Les objectifs de cette étude étaient de quantifier l'influence de la MOD chromophorique (MODC) sur la structure thermique epilimnétique et d'estimer la contribution des ultraviolets (UV), du visible et des infrarouge (IR) dans le réchauffement de surface des lacs, en fonction de leur concentration en MOD. Un modèle thermique simplifié a été utilisé, présumant que toute l'énergie absorbée par le système est convertie en chaleur et qu'aucun mélange ni aucune perte de chaleur n'a lieu. Dans le premier 0.5 m de la colonne d'eau, le modèle a généré une élévation de température de 1.5 °C après une heure d'éclairement zénithal dans un lac très humique, comparé à 1 °C pour une eau pure. Les contributions relatives des UV, du visible et des IR au réchauffement du lac humique étaient de 6, 32 et 62 %, comparé à 0, 5 et 95 % pour l'eau pure. Le rôle des UVA, et plus particulièrement du visible, dans la formation de la stratification augmente avec le coefficient d'absorption. Les données de terrain indiquaient également que l'absorption de la MODC joue un rôle significatif dans l'apparition de stratification thermique diurne. La stratification de surface était fréquente au cours de l'été dans un lac présentant une concentration modérée de COD (4.8 mg L<sup>-1</sup>) et moyennement coloré ( $a_{320} = 16.4 \text{ m}^{-1}$ ). Basé sur un critère de stabilité de la température établi à 0.2 °C m<sup>-1</sup>, ce lac avait un épilimnion stable 64 % du temps, comparé à 53 % du temps pour un lac moins coloré (3 m<sup>-1</sup>) et contenant moins de COD (1.8 mg L<sup>-1</sup>).

## INTRODUCTION

The physical characteristics of lakes, such as water temperature, thermal stratification and optical properties, exert a fundamental control on their chemical and biological limnology. The thickness of the epilimnion defines the mixing depth, which affects nutrient cycling and exposure of phytoplankton to sunlight, and, consequently, primary productivity (Fee 1979). Spatial heterogeneity in temperature also defines different habitats for zooplankton and fish communities (Stefan et al. 1996). Empirical studies have shown that lake morphometry and water clarity influence these physical characteristics and particularly thermal stratification (Mazumder and Taylor 1994; Fee et al. 1996). For small lakes (area < 500 ha), such as the majority of Canadian Shield lakes, thermal structure was found to be controlled in large part by water transparency (Snucins and Gunn 2000). Pérez-Fuentetaja et al. (1999) developed a regression model to predict the seasonal thermocline depth of Canadian Shield lakes. They showed that dissolved organic carbon (DOC) has a strong effect on light penetration and thermocline depth in small, non-eutrophic lakes. Yan (1983) and Buckaveckas and Dristoll (1990) showed a positive correlation between the loss of DOC by acidification, epilimnetic thickness, hypolimnetic heating rates and anoxia. They concluded that changes in light attenuation may significantly affect thermal stratification and have indirect effects on the biota, e.g., via organic matter decomposition and zooplankton production rates.

Spectral light attenuation in the water column is a function of particle and dissolved organic matter (DOM) contents. In lakes of low or moderate productivity, attenuation will mainly depend on allochthonous chromophoric DOM (CDOM). As CDOM concentration increases, the photons are absorbed more extensively in surface layers of the water, particularly at the lower end of the spectrum (Morris et al. 1995; Laurion et al. 1997). DOM efficiently absorbs ultraviolet radiation (UVR) but also part of the visible waveband, principally the blue wavelengths (Markager and Vincent 2000). On the other hand, water molecules strongly absorb the infrared waveband (IR) in the first few centimeters, which contributes to warming the near surface layer of lakes (Kirk 2000).

In a temperate climate, when days are sunny and calm, the absorption of photons in surface waters leads to the formation of near-surface thermoclines. Imberger (1985) was the first to study the behaviour of near-surface thermoclines (also called “secondary thermocline” or “diurnal thermocline”). MacIntyre et al. (2002) studied the spatial and temporal variability of surface thermal gradients in Lake Victoria. They observed the diurnal cycle of stratification, beginning with surface heating in the morning, leading to the appearance of an epilimnetic stratification at midday that persisted through the afternoon, and followed by the deepening of the diurnal thermocline by wind forcing in the late afternoon and by evaporation at night. Diurnal thermoclines developed 28 % of the time in lakes of the northeastern United States for a temperature gradient larger than 1 °C per meter (Williamson et al. 1996). Xenopoulos and Schindler (2001) demonstrated that lake size, water transparency, air temperature and wind force influence the depth and the occurrence of diurnal thermoclines. Moreover, they showed that they form frequently, and can induce significant changes in algal community species composition.

Limnologists are interested in this kind of stratification because the presence of a density gradient in the epilimnion has several consequences. It traps the plankton at the surface under photoinhibitory irradiances, thus leading to cellular damage and community changes (Vincent et al. 1984; Milot-Roy and Vincent 1994). Diurnal stratification and warmer surface water temperature can also bring about cyanobacterial blooms conducive to positive feedback, thus further increasing the occurrence of near-surface thermoclines (Kumagai et al. 2000). On the other hand, under these conditions, photobleaching can strongly influence the dynamics and optical properties of DOM (Moran et al. 2000; Gibson et al. 2001), contributing to a highly variable UV environment. Finally, photodegradation potentially brings more bio-available molecules that can enhance bacterial production (Cole 1999; Scully et al. 2003).

Recently, Houser (2006) studied the influence of water color on stratification, surface temperature, heat content and mean epilimnetic irradiance of small lakes. He showed that in colored lakes, where epilimnia were shallower, mean epilimnetic irradiance was reduced, and diel temperature cycles were more pronounced than in transparent lakes. However, to our knowledge there is no quantitative estimate of the contribution of light absorption by CDOM on epilimnetic thermal structure with distinction of the specific wavelengths concerned. In the present study, we

were interested in understanding how lake optical properties influence the energy gain provided by solar radiation. The objectives were to model the potential warming effect of CDOM on the epilimnion and to estimate the relative contribution of UV, visible light and IR to this warming. A simplified model was developed to calculate warming in waters presenting different CDOM concentrations. To support model results, surface thermal structure was closely followed with a set of high frequency field data in three Canadian Shield lakes of contrasting CDOM content or climatic influences.

## METHODS

**The model.** The primary heat source for lakes is solar radiation, and although air, sediments, geothermal sources and runoff also transfer some energy to water, these inputs are typically small compared to direct solar absorption (Wetzel 2001). Some heat loss occurs by thermal radiation (i.e., IR), however the principal sources of heat loss to the atmosphere are evaporation (latent heat) and conduction (sensible heat), with loss rates increasing at higher temperatures. Equation 1, adapted from Ragotzkie (1978), expresses the heat balance of a water body as:

$$Q_T = Q_R + Q_L + Q_S + Q_{IR} \quad (1)$$

where  $Q_T$  is the rate of change of heat stored in the water body,  $Q_R$  is the total incident radiation minus the reflected radiation (albedo),  $Q_L$  is the latent heat exchange,  $Q_S$  is the sensible heat exchange and  $Q_{IR}$  is the long-wave radiation emitted by the top 10 to 100  $\mu\text{m}$  of the lake. All rates are expressed as  $\text{W m}^{-2}$ .

Since our objective was to quantify the heating potential of DOM and its role on epilimnetic stratification, we were particularly interested in  $Q_R$ . Thus, a complete heat budget was not calculated, and radiative (IR re-emitted by the surface), sensible and latent heat losses not considered. Moreover, the energy loss by reflection at the water surface was considered negligible (2-3 % depending on solar zenith angle of incidence; Kirk 2000). Hence,  $Q_R$  was calculated using the incident flux of solar energy,  $E_0$ . Finally, all energy absorbed by the water was assumed to be converted to heat, and the redistribution of heat through the water column by

turbulent mixing was not considered. Implications of these simplifications and assumptions are addressed in the discussion.

The water column was divided into small boxes of 50 cm thickness by 1 m<sup>2</sup> of area to generate modeled epilimnetic stratification in the upper 5 meters of the lake, following one hour of noon irradiance. Hence, the heat balance of one box was approximated as:

$$Q_R \cong E_0 - E \quad (2)$$

where  $E_0$  is the incident flux of solar energy penetrating the considered box ( $W\ m^{-2}$ ) and  $E$  is the fraction of  $E_0$  that is not absorbed by the box.

According to Beer-Lambert law, the equation of radiative transfer of solar energy in the water is expressed as:

$$E_z = E_0 e^{-K_d z} \quad (3)$$

where  $E_z$  is the solar irradiance at depth  $z$  ( $W\ m^{-2}$ ) and  $K_d$  is the diffuse light attenuation coefficient ( $m^{-1}$ ) (Kirk 2000). Scattering and particle absorption were not considered in our model; a reasonable approximation since dissolved organic matter dominates the attenuation of light in most temperate lakes with low particle content (i.e.,  $a$  and  $K_d$  are highly correlated; Morris et al. 1995). Therefore,  $K_d$  was replaced by the absorption coefficient of the water ( $a$ , including the absorption of water itself and its dissolved constituents) in equation 3. Optical properties of the water column were considered homogeneous vertically, and the net radiation received by each box was calculated as:

$$Q_R = E_0 (1 - e^{-a \Delta z}) \quad (4)$$

Summer values of incident irradiance at our latitudes from 280 nm to the end of IR were obtained from Madronich and Flocke (1999). Absorption coefficients of pure water were obtained from the literature (280-400 nm, Quickenden and Irvin 1980; 400-700 nm, Pope and Fry 1997; 700 nm to the end of IR, Kou et al. 1993).

Twenty six types of water, representative of lakes on the Canadian Shield, were defined by their absorption at 320 nm ( $a_{320}$ ), ranging from 0.004  $\text{m}^{-1}$  for pure water (to simplify in the text, we will consider  $a_{320}$  of pure water equal to 0 hereafter, but actual values were used in calculations) to 150  $\text{m}^{-1}$ , corresponding approximately to a DOC content of 25  $\text{mg L}^{-1}$ . Absorption coefficient was incremented by 1  $\text{m}^{-1}$  between 1 and 10  $\text{m}^{-1}$ , 5  $\text{m}^{-1}$  between 10 and 50  $\text{m}^{-1}$ , 10  $\text{m}^{-1}$  between 50 and 70  $\text{m}^{-1}$  and 20  $\text{m}^{-1}$  between 70 and 150  $\text{m}^{-1}$ . The spectral absorption by CDOM was computed using:

$$a(\lambda) = a_{320} e^{-S(\lambda-320)} \quad (5)$$

where  $\lambda$  is the wavelength (nm) and  $S$  is the spectral slope ( $\text{nm}^{-1}$ ) affected by the quality of DOM (Kirk 2000). For example, photochemically or microbially-degraded DOM presents higher  $S$  values than terrestrially-derived DOM (Moran et al. 2000, Twardowski et al. 2004).  $S$  is also known to vary with wavelength and will depend on the waveband chosen for its calculation (Markager and Vincent 2000). In the present study,  $S$  was set to 0.017  $\text{nm}^{-1}$ , corresponding to the average obtained from a series of freshwater systems reviewed by Markager and Vincent (2000). The effect of using different spectral slopes on water warming was tested separately for extreme  $S$  values (0.009 and 0.036  $\text{nm}^{-1}$ ; Markager and Vincent, 2000) with three values of  $a_{320}$  (2, 16 and 56  $\text{m}^{-1}$ ). Total absorption at each wavelength was calculated by adding CDOM absorption from 280 to 1000 nm (using equation 5) to pure water absorption from 280 to the end of IR. After 1000 nm, the absorption of light by CDOM was considered negligible compared to the absorption by pure water (e.g., absorption of pure water is four orders of magnitude higher than absorption by the most humic water at 1000 nm).

Finally, the variation in temperature of one box  $\Delta T$  in  $^{\circ}\text{C m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , corresponding to the variation of energy  $\Delta E$  was calculated as:

$$\Delta T = \Delta E (M C_p)^{-1} \quad (6)$$

where  $\Delta E$  is in  $\text{W m}^{-2}$ ,  $M$  is the water mass of one box (500 Kg) and  $C_p$  the calorific capacity of water ( $4186 \text{ J Kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ).

**Field data.** Two temperate lakes, du Cordon and Clair, situated near Québec City (Québec, Canada), were sampled between June and September 2005, and one subarctic lake, Kayouk, situated near the village of Whapmagoostui-Kuujuarapik on the east coast of Hudson Bay (Québec, Canada), was sampled in July and August 2004. Table 1 summarizes their limnological characteristics. The values of  $a_{320}$  were relatively small in these three lakes and at the lower range used in the model. Water samples for the determination of DOC content and CDOM optical characteristics were filtered through 0.2  $\mu\text{m}$  sterile cellulose acetate filters pre-rinsed with ultra pure water and lake water. Samples were stored at 4°C in the dark until the analysis. Spectroscopic measurements were run at natural pH and at room temperature. DOC concentration was measured using a Shimadzu TOC-5000A calibrated with potassium biphtalate. To determine CDOM, absorbance scans over the wavelength range of 200-800 nm were performed on a spectrophotometer (Cary 100 UV-VIS, Varian) using a 1 cm acid-cleaned quartz cuvette on dual beam mode, at a speed of 240 nm min<sup>-1</sup> with slit width of 2 nm. Absorbance was measured against ultra pure water that was changed every 10 scans. Water samples for chlorophyll *a* (Chla) were filtered through glass fiber filters (MFS Advantec) and the filters kept frozen at -80 °C until extraction. Chla was extracted in boiling ethanol (Nusch 1980) and its concentration estimated by spectrofluorimetry (Cary Eclipse, Varian) using the equation of Jeffrey and Welschmeyer (1997).

To record temperature, we installed two thermistors (Tidbit TBI32-05+37, Onset) in each lake and we considered the temperature gradient (T0-T2) between the surface (0.3 m) and depths of 2 m in du Cordon, 2.5 m in Clair and 1.6 m in Kayouk as an indicator of surface warming. According to specific thermal structure of each lake, depth of the second thermistor was chosen in order to measure temperature of the most stable part of the epilimnion (that is not as much influenced by daily variations). This may have slightly overestimated or underestimated temperature differences in Clair or Kayouk in comparison to du Cordon. The thermistors recorded temperature every 16 minutes during the whole summer (day and night). The seasonal thermocline depth was situated above the second thermistor only during a part of June for both temperate lakes. Lake Kayouk is polymictic with diurnal variation in temperature in the whole water column.

Stratification is the consequence of a density gradient which is non-linearly related to temperature. Hence, temperature is not the best indicator of water column stability. Therefore, we calculated the Brünt Väisälä frequency  $N$ :

$$N = (g/\rho_{\max} \Delta\rho/\Delta z)^{1/2} \quad (7)$$

where  $g$  is the acceleration due to gravity ( $9.80665 \text{ m s}^{-2}$ ),  $\rho_{\max}$  is the maximum density of the considered water column and  $\Delta\rho/\Delta z$  is the vertical density gradient. Xenopoulos and Schindler (2001) assumed the presence of a near-surface thermocline when the temperature gradient was superior to  $0.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  over the first meter of the water column. Based on this assumption, we calculated a reference criterion for stability,  $N_0$ , for this temperature gradient ( $0.2 \text{ }^{\circ}\text{C m}^{-1}$ ) in a lake at  $21 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . When  $N$  was higher than  $N_0$ , the water column was considered stable and stratified. The frequency of stable conditions (i.e., the rate of occurrence in percentage of time when  $N > N_0$ ) was determined for each lake. Since  $T_0$ - $T_2$  and  $N$  data series did not show a normal distribution (Kolmogorov-Smirnov normality test, positively skewed), the Kruskal-Wallis and a posteriori Mann-Whitney and Wilcoxon tests were used to compare lake data series. Median values are presented in subsequent analyses.

## RESULTS

**Modeled data.** After one hour of solar exposure, all of the 26 types of water considered presented a temperature increase at the surface (first box). For example, the increase in surface temperature is  $0.97$ ,  $1.11$  and  $1.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectively for waters with  $a_{320}$  equal to  $0$ ,  $5$  and  $150 \text{ m}^{-1}$  ( $0.1$ ,  $0.17$  and  $0.14 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in the box  $0.5$ - $1.0 \text{ m}$ ). The thermal stratification generated by our model down to  $5$  meters for these three types of water is shown in figure 1. The temperature gradient is strongest for the most humic lake ( $a_{320} = 150 \text{ m}^{-1}$ ), demonstrating the influence of CDOM on the establishment of thermal stratification. The relationship between the increase in temperature and  $a_{320}$  has a logarithmic shape at the surface (Fig. 2). However, this trend changes lower in the water column, where warming decreases slowly above a threshold value of  $a_{320}$ . For example, warming in the box  $0.5$ - $1.0 \text{ m}$  increases until  $a_{320}$  reaches  $15 \text{ m}^{-1}$ , after which it diminishes (Fig. 2).



We also tested the effect of different absorption spectral slopes ( $S$ ) on water warming. After one hour of solar exposure, for a  $S$  equal to  $0.009 \text{ nm}^{-1}$ , warming was still more important for water presenting higher CDOM content ( $1.6 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $a_{320} = 56 \text{ m}^{-1}$  and  $0.8 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $a_{320} = 2 \text{ m}^{-1}$ ). Moreover, for an intermediate value of  $a_{320}$  ( $16 \text{ m}^{-1}$ ), warming was higher for the lowest values of  $S$  ( $1.1 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $S = 0.009 \text{ nm}^{-1}$ ;  $0.6 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $S = 0.036 \text{ nm}^{-1}$ ) because of its influence on visible light absorption.

To compare the efficiency of water heating by each solar waveband, warming after one hour of sunlight was computed separately for UV, visible light and IR (Fig. 3). As expected, since CDOM absorption of IR is orders of magnitude lower than the absorption by water molecules, IR heats all types of waters in the same way, with surface warming in the first meter of  $0.49 \text{ }^\circ\text{C}$ . Visible light appears efficient to heat the different types of waters (from  $0.043 \text{ }^\circ\text{C}$  for pure water to  $0.28 \text{ }^\circ\text{C}$  for  $a_{320} = 150 \text{ m}^{-1}$ ), while the increase in temperature rapidly reaches a plateau for UV radiation (the maximal warming caused by UV reaches approximately  $0.046 \text{ }^\circ\text{C}$  in water with  $a_{320} = 15 \text{ m}^{-1}$ ). Hence, while the absorption coefficient increases, warming by UV and particularly by visible light increases. Figure 4 shows the two extreme types of water columns, with UV, visible light and IR contributing to surface water warming by 0, 5 and 95 % in pure water, and 6, 32 and 62 % in the most humic water (i.e.,  $a_{320} = 150 \text{ m}^{-1}$ ). Warming by IR is dominant in the first half meter of the water column, but at greater depths the influence of visible light can exceed that of IR given that visible light is the least attenuated waveband (Fig. 4). Contributions of visible light and IR to warming are equal at  $\sim 0.9 \text{ m}$  in pure water and at  $\sim 0.6 \text{ m}$  in the most humic water. Below these depths, the contribution of visible light becomes dominant.

**Field data.** We measured du Cordon, Clair and Kayouk water temperatures at two depths to investigate the occurrence of surface stratification as a function of DOM content. Considerable warming in surface waters appeared over the summer for both temperate lakes, the temperature at  $0.3 \text{ m}$  rising to  $27.5 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $26.7 \text{ }^\circ\text{C}$  in du Cordon and Clair lakes, respectively, with the same average for both lakes ( $21.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Fig. 5). Surface temperature followed approximately the same pattern, with a particularly important decline around June 15 when colder air temperatures, strong winds and rainfall occurred during one week. These observations indicate that both lakes were under similar meteorological influences. Temperature difference in the epilimnion was maximal

in June. During this month, the temperature difference reached 10 °C and the median value was 4 °C in du Cordon, while maximal and median values in Clair were 7 °C and 2.9 °C, respectively (Fig. 6a). For the entire sampling period (May 31 to September 13; hereafter “long period”), the median value of temperature difference in du Cordon and Clair was 0.8 °C and 0.5 °C, respectively (mean values = 1.7 and 1.2 °C; Fig. 6a). Lake Kayouk presented lower maximal surface temperature (19.1 °C) and temperature difference (5 °C; Fig. 5). When averages are calculated from July 1 to August 19 (sampling period in Kayouk; hereafter “short period”), du Cordon again showed the highest temperature difference (median = 0.7 °C; mean = 1 °C), followed by Clair (median = 0.4 °C; mean = 0.6 °C) and Kayouk (median = 0.1 °C; mean = 0.5 °C; Fig. 6a). Data series of surface water warming were all significantly different in the three lakes (Kruskal-Wallis,  $p \leq 0.001$  for the short period data series; Mann-Whitney,  $p \leq 0.004$  for both periods). It is important to note that averages were calculated over 24h, the nights presenting much lower temperature gradients (e.g., for Lake Clair on June 19, mean values for night and day temperature difference was equal to 0.6 °C and 1.7 °C, respectively). Hence, these results are conservative and take into account the persistence of stratification during the night.

Median values of the Brünt Väisälä frequency ( $N$ ) over the long period were 0.032 and 0.023  $s^{-1}$  in du Cordon and Clair, respectively (mean values = 0.035 and 0.027  $s^{-1}$ ), and over the short period, 0.031, 0.02 and 0.009  $s^{-1}$  in du Cordon, Clair and Kayouk, respectively (mean values = 0.03, 0.023 and 0.015  $s^{-1}$ ; Fig. 6b). June presented the highest stability values in both du Cordon and Clair lakes (median = 0.065 and 0.047  $s^{-1}$ , respectively), after which averaged  $N$  values decreased. This stability index was significantly different in the three lakes (Kruskal-Wallis,  $p \leq 0.001$  for the short period; Mann-Whitney,  $p \leq 0.004$  for both periods).  $N$  values were also significantly different from the reference criterion of stability  $N_0$ , which was set to 0.02  $s^{-1}$  (Wilcoxon,  $p < 0.001$ ). Using this reference criterion for stability, the percentage of time during which the epilimnion is considered stable was calculated. For the whole data series, du Cordon was stratified 64 % of the time, and Clair 53 %. For the short period, du Cordon was stable 67 % of the time, Clair 48 % and Kayouk 29 %.

## DISCUSSION

Although infrared is considered the main waveband controlling surface warming in lakes through its absorption by water molecules, it has been shown that water clarity of small lakes can influence the thermal structure of the water column, with dissolved organic matter being a primary regulator of water clarity. The correlation between DOC and seasonal thermocline depth has been established in the literature, but few papers discuss the influence of DOC on the formation of diurnal stratification and quantify this relationship. The visible waveband constitutes about 45 % of the energy received at the Earth's surface when the sun elevation is more than 30 degrees, while IR represents 50 % and UV, 5 %. Our model results quantitatively show the importance of CDOM to warm surface waters by its efficient absorption of shorter wavelengths leading to thermal stratification (Figs. 1 and 2). After only one hour of solar exposure, we calculated a difference of 0.53 °C between pure and highly humic waters at the surface. IR remains the most efficient waveband to heat the water at the very surface, while the low flux of incident UV photons explains its small contribution to stratification, even though this waveband is strongly absorbed by DOM (Figs. 3 and 4). Visible photons are more numerous and penetrate deeper, increasing the significance of this waveband in surface warming, culminating in its dominance at greater depths. Another consequence of the absorption of photons in surface waters of lakes with higher DOM is the slightly colder temperatures of deeper layers (Fee et al. 1996; Snucins and Gunn 2000; Houser 2006). In the present study, we have demonstrated this phenomenon for waters with CDOM above a certain threshold value depending on depth (e.g., less warming for the box 0.5-1 m for  $a_{320}$  values above  $\sim 17 \text{ m}^{-1}$ ; Fig. 2). Increased concentration in CDOM leads to warmer surface waters and colder deeper waters (Fig. 1), a subtle effect seen after one hour of model computing that will build up over time.

The quantity of CDOM plays a significant role in near-surface warming, but as shown in the present study, the quality of CDOM also has an influence. The spectral slope  $S$  has been used as a proxy for differences in the composition and humification degree of CDOM. For example, humic acids present lower values of  $S$  and are more responsible for visible light absorption, as compared to fulvic acids that are more efficient in absorbing UV radiation (Zepp and Schlotzhauer 1981; Carder et al. 1989). Hence, for a fixed concentration of CDOM, water with a lower  $S$  value is expected to absorb visible photons and promote surface warming more

efficiently than water with a higher  $S$  value. In this regard, it would be better to relate surface warming to CDOM instead of DOC, since a variable portion of DOC is not absorbing light.

The model results presented here were obtained based on the following premises. First, we assumed that all energy absorbed by the water was converted to heat. When chromophores absorb solar energy, CDOM molecules are excited to the singlet state that can return directly to the ground state via radiationless (heat) or radiation (fluorescence) processes. The singlet state can also undergo intersystem crossing, a radiationless transition to the triplet state (Richard and Canonica 2005). The triplet state may then react with molecular oxygen to form carbon oxides and highly reactive oxygen species such as singlet oxygen, superoxide and hydrogen peroxide (Valentine and Zepp 1993; Cooper et al. 1994; Shao et al. 1994; Scully et al. 1996). For example, a DOC mineralization rate of  $19 \text{ mmol C m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , such as measured at the very surface of a humic lake by Vähätalo et al. (2000), would approximately correspond to 5 % of DOC transformed into dissolved inorganic carbon over one day at the surface of du Cordon lake. In our study, only radiationless transitions were considered, thus water warming resulting from solar absorption by CDOM molecules may have been overestimated. Nevertheless, these processes are usually ignored in radiative transfer models, especially given that fluoresced photons are likely re-absorbed, and most photoproducts are produced upon UV absorption that does not contribute significantly to warming. According to Haag and Mill (1990), more than 90 % of the excited energy is lost as heat in natural waters.

Second, sensible, latent and radiative heat losses were not considered. In a full heat budget, part of the absorbed energy is re-emitted to the atmosphere as IR or is lost by advection, convection, conduction and evaporation. The sensible and latent heat terms will rise with wind, turbulence and the temperature and vapor pressure gradients present across the air/water boundary. To appraise the magnitude of these effects relative to our simplified model, the sum of these loss terms,  $Q_x$ , can be estimated for the surface of our three lakes by modifying equation 1:

$$Q_T = Q_R - Q_x \quad (8)$$

$Q_R$  calculated for the first box (0-0.5 m) with the respective absorption coefficients give  $708 \text{ W m}^{-2}$  for du Cordon and Kayouk lakes (similar  $a_{320}$ ) and  $616 \text{ W m}^{-2}$  for Clair lake. The temperature variation observed at the surface of our lakes around midday from July to August was used in equation 6 to calculate  $Q_T$ . The mean surface temperature variation between 11h30 and 12h30 were 0.3, 0.1 and 0.2 °C, corresponding to 174, 58 and  $116 \text{ W m}^{-2}$  for du Cordon, Clair and Kayouk, respectively. Hence, the sum of losses can be estimated as 534, 558 and  $592 \text{ W m}^{-2}$  in du Cordon, Clair and Kayouk lakes, respectively. These first order calculations show that the sum of losses is significant, and of similar magnitude to the heat gained from solar absorption over one hour. If the ratio  $Q_X/Q_R$  is approximated as a constant (0.75, 0.91 and 0.84 for du Cordon, Clair and Kayouk, respectively), then for a temperature variation of 1 °C given by the model, the 'actual' temperature variation would be 0.25, 0.09 and 0.16 °C in du Cordon, Clair and Kayouk lakes, respectively. Hence, as expected, the model overestimates the magnitude of warming of the three lakes, and particularly in Clair.

The temperature and thermal stratification of a lake depend on meteorological conditions but also on their morphometric characteristics (Fee et al. 1996; Xenopoulos and Schindler 2001). Both temperate lakes were under similar meteorological conditions but have some differences in their morphometry, that could partly explain the larger gap between model and field data observed for Clair. Clair is deeper (with deeper epilimnion) and presents a slightly larger fetch than du Cordon (950 m compared to 888 m for du Cordon). It is therefore more exposed to wind mixing and is more difficult to heat because of its larger volume. On the other hand, the longer residence time of water in Clair leaves more time to the warming action of solar radiation. Also, the small tributary inflow in du Cordon (absent in Clair) most likely did not affect stratification in this lake. Finally, the three lakes are considered oligotrophic with low values of Chla (Table 1). Kirk (2000) showed that in oligotrophic lakes with colored water,  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  of Chla (corresponding to concentrations in Clair and du Cordon) are responsible of 1.4 % of the total PAR absorbed. Since no blooms occurred in our lakes, phytoplankton most likely did not significantly affect heat budgets.

Application of more sophisticated models such as DYRESM, a one-dimensional numerical model used for the prediction of temperature in small to medium sized reservoirs and

lakes (Imberger and Patterson 1981), would allow these results to be evaluated under a broader range of hydrodynamic conditions with inclusion of all heat loss and gain terms. However, the simpler model described here is likely to capture the essential features of CDOM effects, and produces results that are consistent with our field observations.

The field data lead to conclusions similar to the model results, with a steeper temperature gradient and more frequent water column stability in a moderate humic lake as compared to a more transparent one (Fig. 6). The discrepancy in stability of Clair and du Cordon was observed even though the temperature differences were possibly slightly overestimated in Clair since the second depth was deeper in this lake (2.5 m) than in du Cordon (2 m). In spite of a similar content of DOM in du Cordon and Kayouk, the temperature gradient and the occurrence of surface stratification and stability in Kayouk was lower and is the lowest of the three lakes, even though Kayouk receives longer daylight in the summer (latitude 55°N). Kayouk is a subarctic lake and its water column is colder than temperate lakes, hence it presented a smaller density gradient for the same temperature gradient as in Clair lake. This smaller density gradient is easier to break, especially since subarctic lakes are generally exposed to stronger winds. For this reason, northern lakes may stratify only intermittently during the summer (Vincent and Pienitz 1996).

The criterion of stability was based on a temperature gradient of  $0.2 \text{ }^{\circ}\text{C m}^{-1}$ . We also calculated the frequency of water column stability (% of time when  $N > N_0$  on a 24h basis) using a more severe criterion (temperature gradient of  $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C m}^{-1}$ ). For the sampling period from July 1 to August 19, the water column was still stable 48, 23 and 18 % of the time in du Cordon, Clair and Kayouk lakes, respectively. These results demonstrate that epilimnetic stratification is a common feature, especially in humic lakes. Again, because the model simulates warming after only one hour of solar exposure without taking into account mixing and heat losses, the temperature gradients generated by the model can not be directly compared with field results. Nevertheless, our model highlights one of the key characteristics of lakes deeply sensitive to climate, the dissolved organic matter content of water.

In a climate change perspective, variations in precipitation, incident solar radiation, wind force and air temperature can lead to changes in vegetation quantity and quality (Rouse et al.

1997, Woodward and Lomas 2004) and, consequently, in lake DOC content (Schindler et al. 1997, Snucins and Gunn 2000). Differing scenarios exist because changes due to climate warming are generally expected to be site-specific and not readily predictable for aquatic ecosystems from different geographical areas. For example, Schindler et al. (1996; 1997) showed a decline of DOC concentration in the Experimental Lakes Area, northwestern Ontario, caused by reduced inputs from catchments and upstream lakes, resulting from lower streamflow under warmer, drier climatic conditions and lake acidification. Moreover, longer residence time caused by reduced streamflow may diminish the DOC content by increasing the exposure to photolytic radiation and microbial degradation (Schindler and Curtis 1997). On the other hand, in the Central Alps, mean annual air temperature has increased in the last century, but total annual precipitation has not changed (Beniston et al. 1997; Sommaruga-Wögrath et al. 1997). In this case, climate warming seems to have promoted better conditions for terrestrial vegetation development and higher soil organic content, increasing the allochthonous DOC input to alpine aquatic systems (Hauer et al. 1997; Sommaruga et al. 1999). As for alpine lakes, subarctic lakes, also situated near the treeline, are sensitive to climatic effects on catchment hydrology, rendering them vulnerable to changes in incident UV (Vincent and Pienitz 1996). Lakes with low DOM content are particularly sensitive to small changes in DOM, where the major optical effects are occurring (Laurion et al. 1997; Snucins and Gunn 2000). In addition, the increasing water temperature of subarctic lakes under a warmer climate will favour their stability.

Our results confirmed that changes in DOM, positive or negative, can lead to changes in thermal stratification, with the largest differences in surface warming when DOM is lowest. Higher temperature and increased stability of surface waters with higher DOM concentration have consequences on the solubility of oxygen and other gases. Stratification occurring earlier in spring will accelerate the separation of deeper layers of the water column from the atmosphere, contributing to hypoxia or anoxia of the hypolimnion (Buckaveckas and Dristoll 1990). Hence, increased DOM and its effect on light and temperature regimes can generate limiting conditions for benthic organisms and fishes (Vadeboncoeur et al. 2003), modify the lake metabolism (Prairie et al. 2002), and affect the food web structure by decreasing the energy flow to higher consumers (Sierszen et al. 2003, Wissel et al. 2003), thereby potentially contributing to impoverish the system. Changes in DOM concentration can have other implications for lake ecology, including

light availability and UV exposure (Vincent and Bezile 2002), photoinhibition (Xenopoulos et al. 2000; Hiriart et al. 2002; Xenopoulos and Schindler 2003), photobleaching (Gibson et al. 2001) and carbon cycling (Cole 1999; Lindell et al. 1995). The present study underlines the role of DOM in stratification and mixing, and thereby indirectly on light regimes and primary production (Neale et al. 1998; Xenopoulos et al. 2000; Houser 2006). It also highlights the heterogeneity of the epilimnion. This layer is often considered homogeneous and well mixed, but as seen here, epilimnetic stratification can occur readily, and is significantly amplified by CDOM absorption of sunlight in the visible waveband.



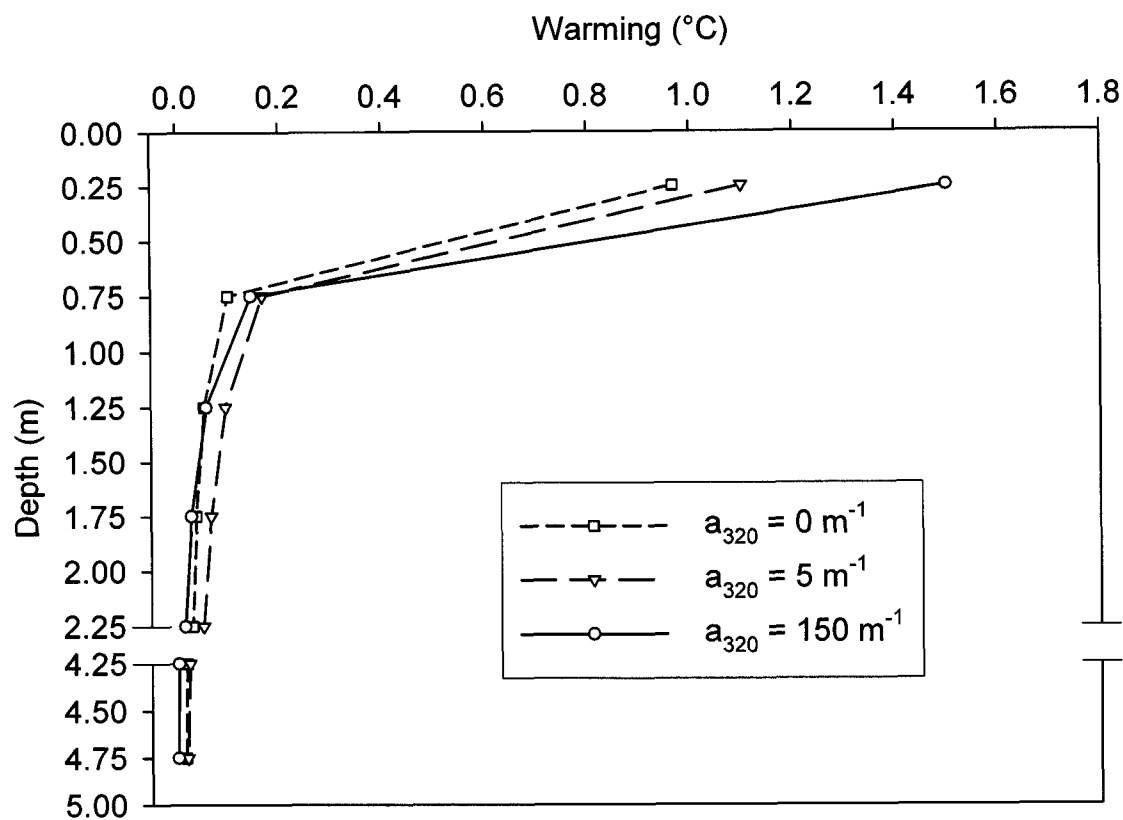
## **ACKNOWLEDGEMENTS**

We thank S. Belanger for sharing thoughts and providing incident irradiance spectra and pure water absorption, D. Lemelin for field support, R. Lanos for his help on physical aspects, and W. F. Vincent, A. St-Hilaire and anonymous reviewers for their helpful and constructive comments. We also thank the Centre d'études nordiques, NSERC, FQRNT and INRS for financial support.

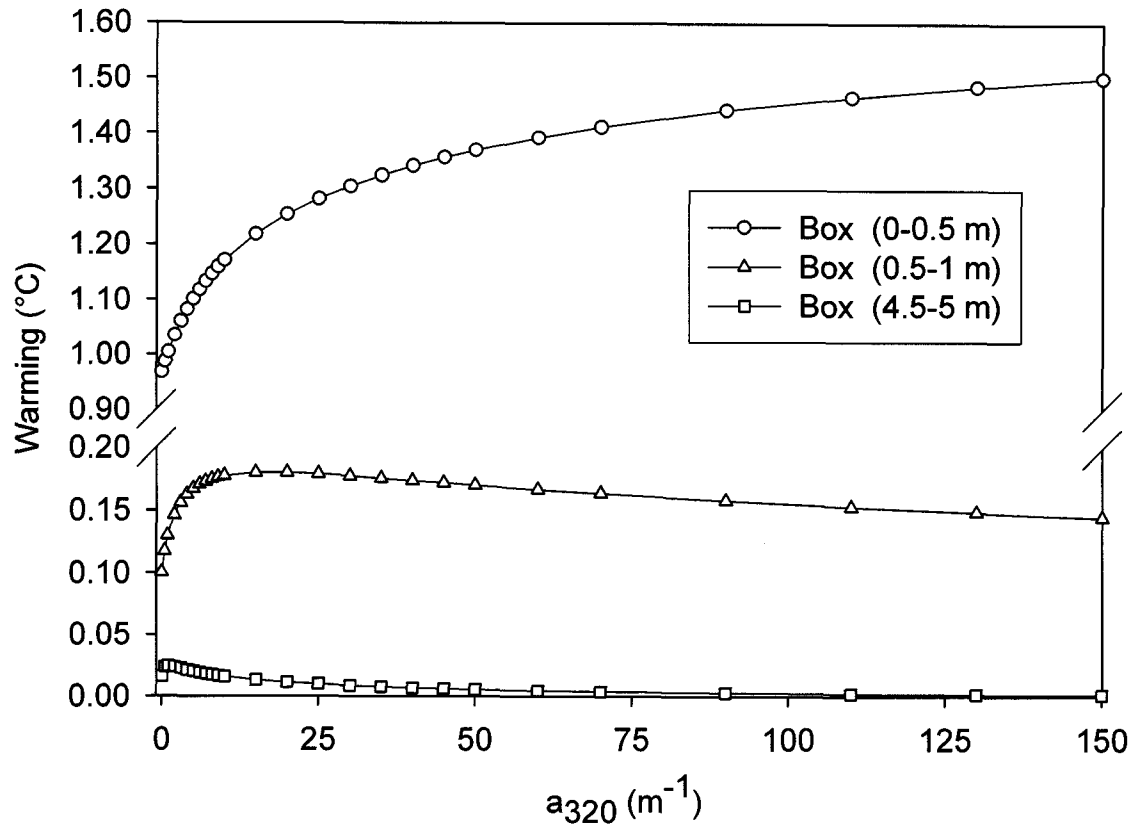
**Table 1:** Summary of some limnological variables of the studied lakes (DOC,  $a_{320}$  and Chla values are from the present study, others are from D'Arcy 1993).

Variables	Clair	du Cordon	Kayouk
Area (ha)	35	19	3
Mean depth (m)	10.7	6.9	1.5
Max depth (m)	26	17	3.2
Residence time (days)	954	475	-
Tributary	0	1	0
$a_{320}$ ( $m^{-1}$ )	3	16.4	15.5
DOC ( $mg L^{-1}$ )	1.8	4.8	4.2
Chla ( $\mu g L^{-1}$ )	1.2	1.9	1.6*

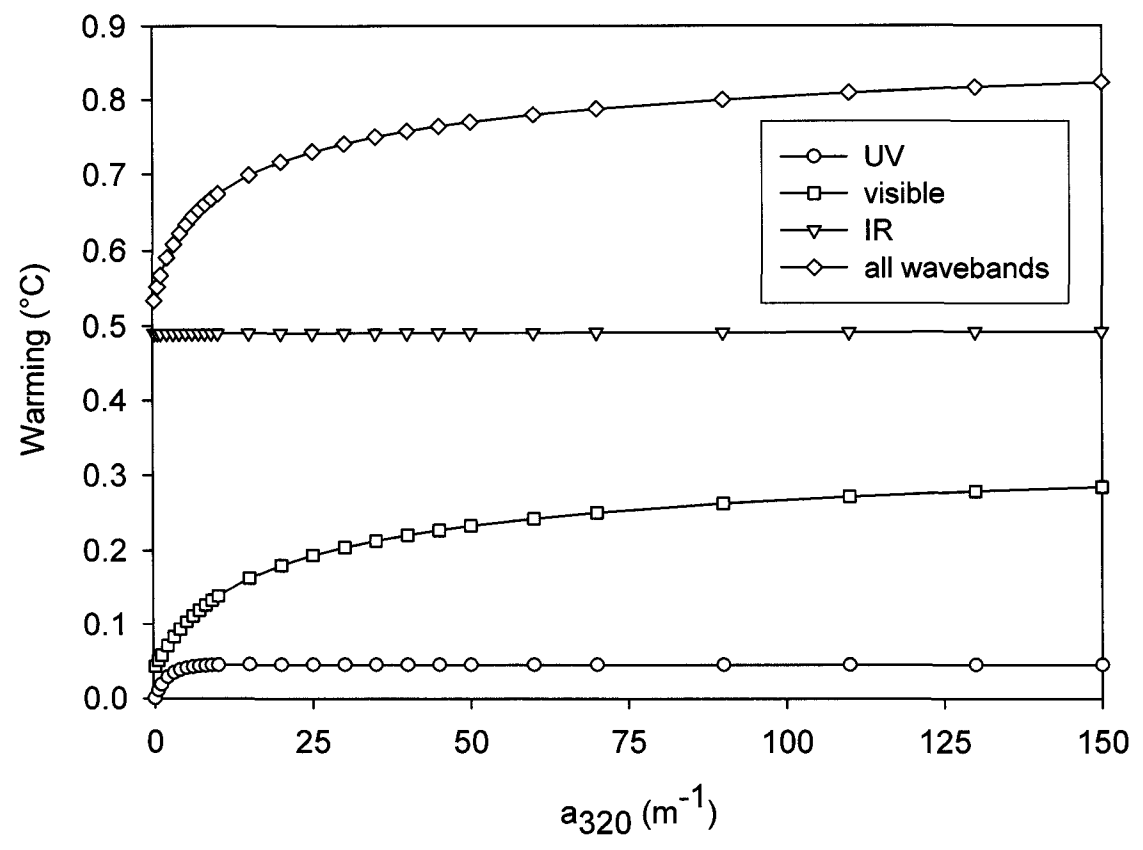
\*From Laurion and Vincent (1998).



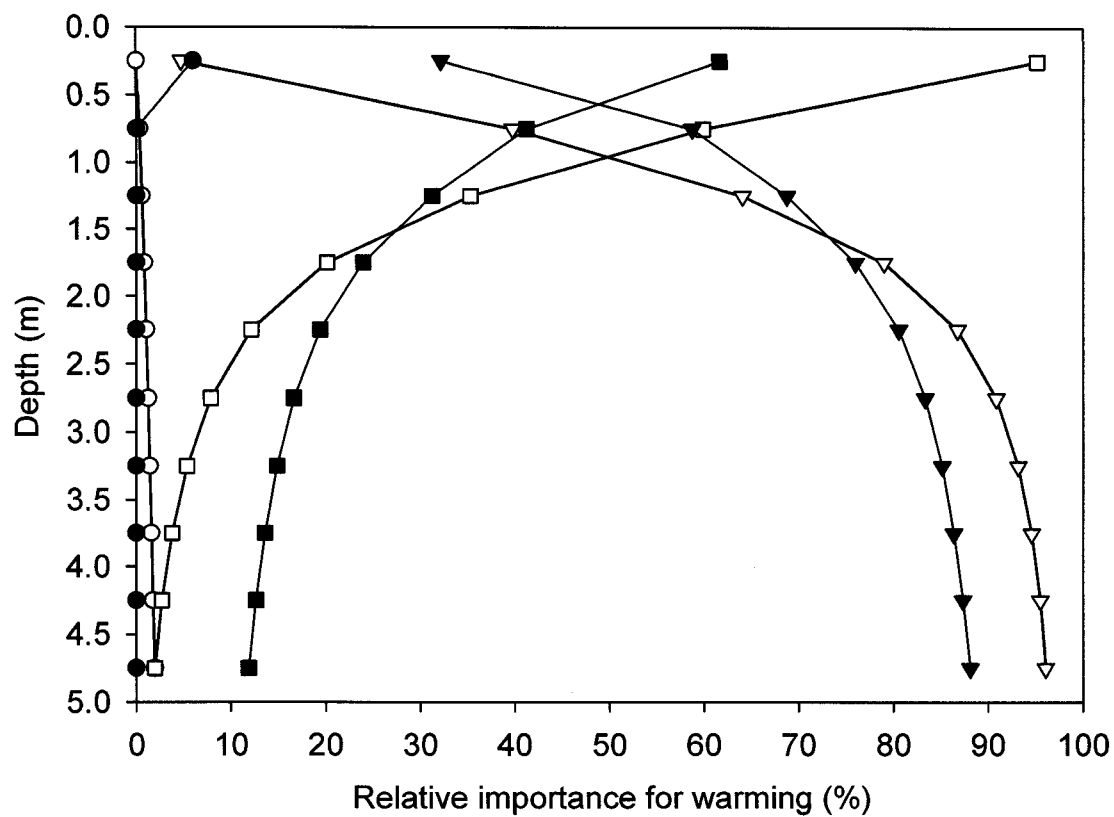
**Figure 1:** Modeled water column warming after one hour of solar exposure in waters with and absorption coefficient at 320 nm ( $a_{320}$ ) equal to 0, 5 and 150  $\text{m}^{-1}$ .



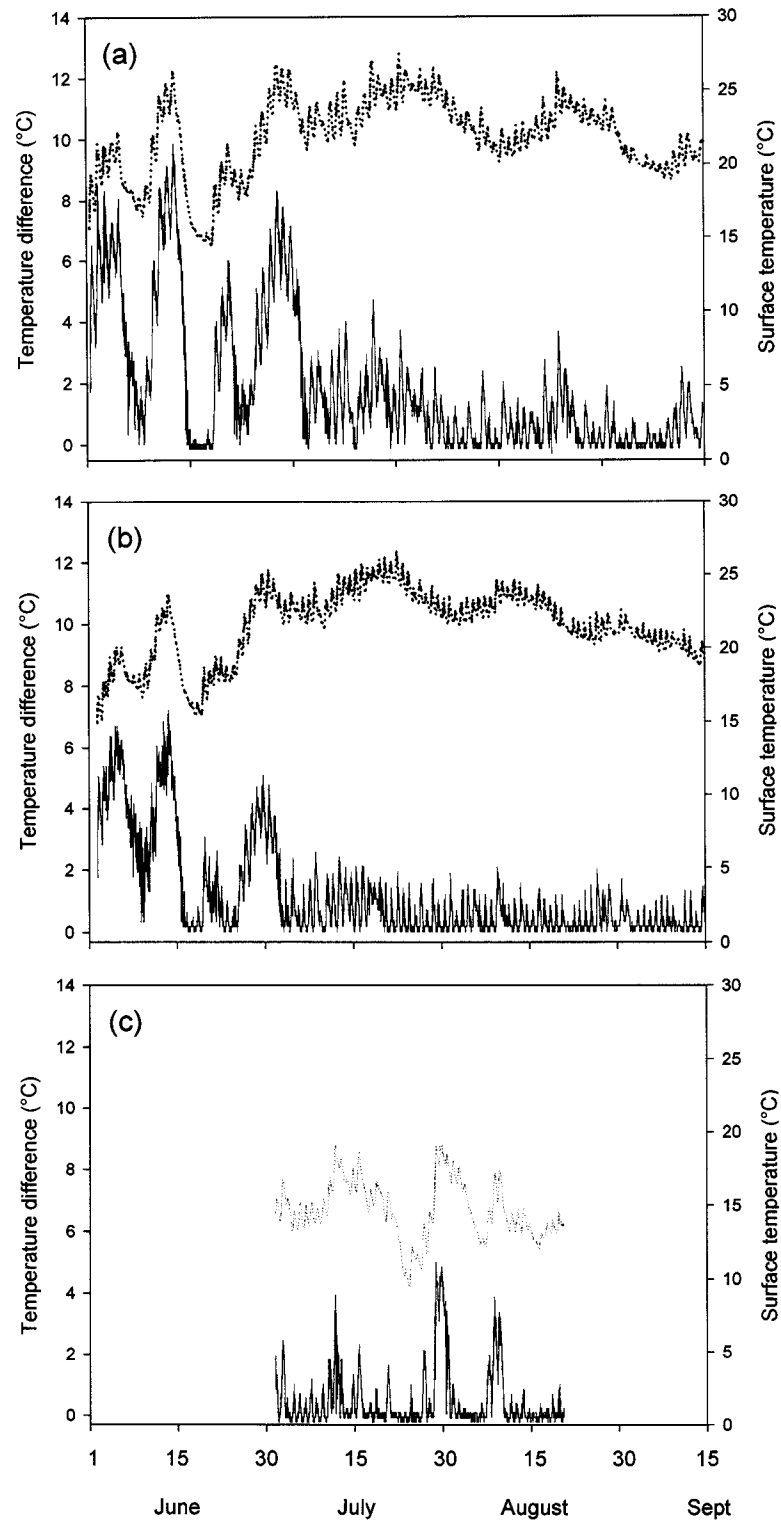
**Figure 2:** Modeled warming as a function of absorption coefficients at 320 nm ( $a_{320}$ ) for boxes 0-0.5 m, 0.5-1 m and 4.5-5 m. The trend is logarithmic at the surface, but at greater depths the increase in temperature decreases above a threshold value.



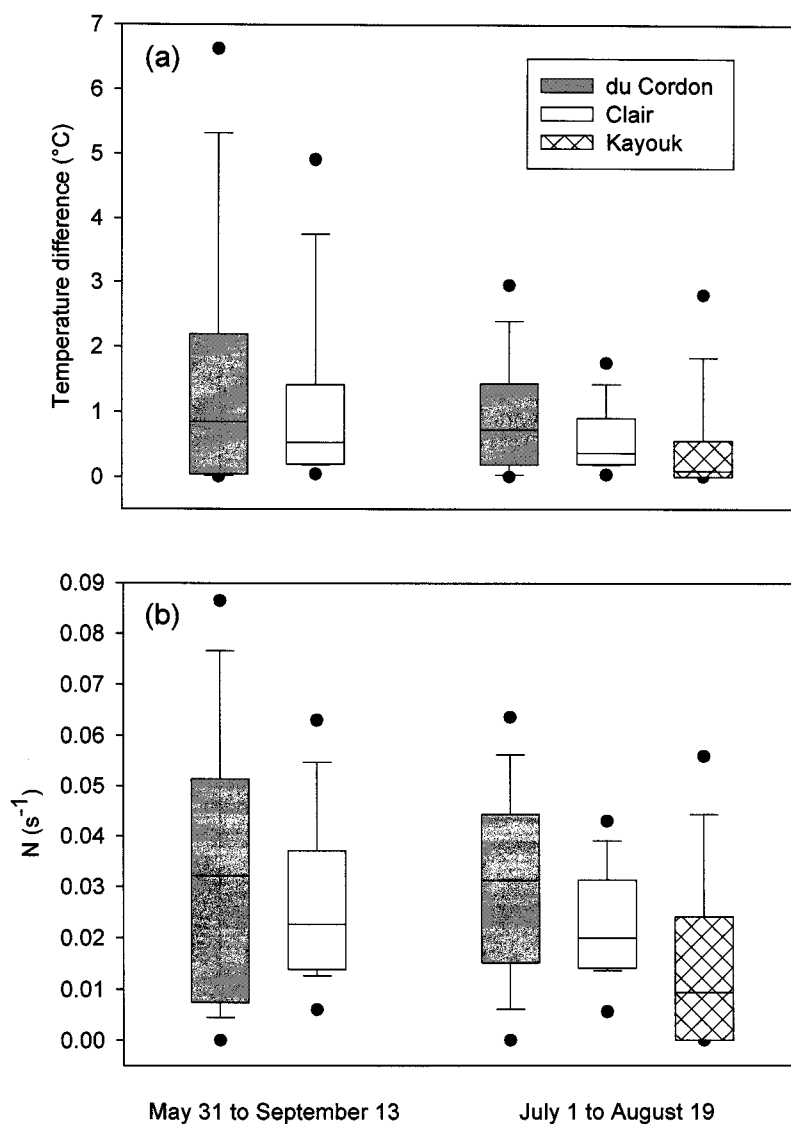
**Figure 3:** Modeled warming in the first meter of the water column (boxes 0-0.5 m and 0.5-1 m averaged). Warming was computed separately for UV, visible light and IR after one hour of solar exposure. Warming by all wavebands is also given.



**Figure 4:** Relative importance of UV (circles), visible light (triangles) and IR (squares) wavebands in modeled warming of pure water ( $a_{320} = 0 \text{ m}^{-1}$ ; open symbols) and strongly humic water ( $a_{320} = 150 \text{ m}^{-1}$ ; closed symbols) as a function of depth.



**Figure 5:** Water temperature at 0.3 m (dotted line) and the difference between temperature at 0.3 m and (a) at 2 m for du Cordon Lake in summer 2005, (b) at 2.5 m for Clair Lake in summer 2005, and (c) at 1.6 m for Kayouk Lake in summer 2004.



**Figure 6:** (a) Box plot of the difference between the temperature at the surface (0.3 m) and at 2 m for du Cordon, at 2.5 m for Clair, and at 1.6 m for Kayouk lakes, for both sampling periods. (b) Box plot of the Brünt Väisälä frequencies ( $N$ ) for du Cordon, Clair and Kayouk lakes, for both sampling periods. The boundary of the box indicates the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles, the line within the box marks the median, the whiskers indicate the 90<sup>th</sup> and 10<sup>th</sup> percentiles, and black points the 5<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentiles.



## Article 2

# **Biooptical characteristics of two temperate lakes and consequences for dissolved organic matter photodegradation**

*Sophie Caplanne, and Isabelle Laurion\**

Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement,  
490, rue de la Couronne, Québec, Québec, G1K 9A9, Canada.

Soumis à Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences le 12 mars 2008.

**ABSTRACT**

Photodegradation is important to the mineralization of dissolved organic matter (DOM) in marine and freshwater ecosystems. The influence of light regime and DOM optical characteristics on photolysis were investigated in two temperate lakes (du Cordon and Clair). The transparency of lake water to ultraviolet radiation was 6 times greater in Clair lake, which has a lower dissolved organic carbon concentration ( $1.6 \text{ mg L}^{-1}$ ) than du Cordon lake ( $4.6 \text{ mg L}^{-1}$ ). The lakes present distinct spectral absorption shape and synchronous fluorescence spectra (65, 22 and 13 % of the fluorescence represented respectively by low, medium and high molecular weight compounds in Clair, compared to 25, 45 and 30 % in du Cordon). Over the summer, water column transparency increased and chromophoric DOM content decrease in both lakes, with the greatest changes occurring in du Cordon. Accordingly, photodegradation experiments showed that CDOM loss rate was greater in du Cordon ( $0.28 \text{ d}^{-1}$ ) than in Clair ( $0.08 \text{ d}^{-1}$ ). Du Cordon, with its higher content of medium and high molecular weight compounds, presents a more photoreactive DOM pool than Clair. However, relative losses in DOM were significantly higher in Clair, both over the summer and during the experiments, suggesting that photodegradation has greater consequences on the light environment of more transparent lakes.

## RÉSUMÉ

Dans les écosystèmes aquatiques, le processus de photo-dégradation est fondamental pour la minéralisation de la matière organique dissoute (MOD). L'influence du régime lumineux et des propriétés optiques de la MOD ont été examinés dans deux lacs tempérés (du Cordon et Clair). La colonne d'eau du lac Clair, dont la concentration en carbone organique dissous ( $1.6 \text{ mg L}^{-1}$ ) est plus faible que celle du lac du Cordon ( $4.6 \text{ mg L}^{-1}$ ), était 6 fois plus transparente aux ultraviolets. Tel qu'indiqué par les pentes d'absorption spectrale et les spectres de fluorescence synchrone (65, 22 et 13 % de la fluorescence correspondant respectivement aux composés de poids moléculaire faible, moyen et élevé dans le lac Clair, comparé à 25, 45 et 30 % dans le lac du Cordon), les deux lacs présentaient différentes qualités de MOD. A la fin de l'été, les colonnes d'eau des deux lacs étaient devenues plus transparentes et les teneurs en MOD chromophorique avaient diminué, ces changements étaient plus marqués dans du Cordon. De même, les expériences de photo-dégradation montrent que du Cordon présente un taux de dégradation plus élevé ( $0.28 \text{ j}^{-1}$ ) que celui de Clair ( $0.08 \text{ j}^{-1}$ ). La MOD de du Cordon, majoritairement constituée de composés de poids moléculaire moyen et élevé, est plus photo-réactive que celle de Clair. Cependant, durant l'été et les expériences, les pertes relatives de MOD étaient plus grandes dans Clair, indiquant que la photo-dégradation a des conséquences plus importantes sur l'environnement lumineux des lacs transparents.

## INTRODUCTION

Dissolved organic matter (DOM) plays multiple roles in lake ecosystems (Williamson et al. 1999). By absorbing solar radiation, the chromophoric fraction of DOM (CDOM) influences the light regime, photosynthesis (Häder et al. 1998; Lehmann et al. 2004) and thermal stratification (Caplanne and Laurion 2008). DOM also constitutes a source of carbon for microbial organisms (Cole 1999; Hansell 2002). In recent years, there has been important progress on DOM characterisation through the study of its fluorescence and absorbance properties (e.g., McKnight et al. 2001; Chen et al. 2003; Stedmon and Markager 2005; Belzile and Guo 2006; Retamal et al. 2007).

The nature of CDOM is complex and varies markedly within aquatic systems (Green and Blough 1994; Stedmon et al. 2000). In a lake, DOM composition depends on the relative proportion of allochthonous inputs, which are rich in humic substances and derived from terrestrial environments, to autochthonous production, which is derived from *in situ* photosynthesis and grazing. It also depends on alteration processes within the lake, such as photolysis and bacterial decomposition, and the time frame of these processes (Bertilsson and Tranvik 2000; Obernosterer and Benner 2004). Because of its high aromatic carbon content and since soil microbes typically have consumed its labile fraction (Qualls and Haines 1992), allochthonous DOM is generally considered recalcitrant to microbial degradation (Hobbie 1988). On the contrary, autochthonous DOM, less aromatic but rich in dissolved proteins, is usually considered to be more labile as well as a high-quality substrate for heterotrophic bacteria (Kritzberg et al. 2005). However, recently, other studies have demonstrated the significant role of terrestrial DOM as a source of carbon for bacteria and the microbial food web (Pace et al. 2004).

Light absorption and photochemical reactivity of DOM molecules are positively related to their aromaticity. The high aromaticity of humic acids (HA) and terrestrially derived fulvic acids (FA) renders them particularly light absorbent. However, microbial and algal FA have been shown to contain fewer chromophores than terrestrial FA (Thurman 1985; McKnight et al. 1994). Hence, the light reactivity of CDOM is a function both of its origin and its chemical composition (Kieber et al. 1990). When CDOM absorbs sunlight, dissolved inorganic carbon (DIC) and a

variety of organic photoproducts smaller in size than the parent molecules are formed (e.g., peptides, formaldehydes, carbohydrates). These smaller molecules become available to microbes, thus photodegradation is generally considered to enhance microbial activity (Moran and Zepp 1997; Bertilsson and Tranvik 1998). For example, in a study by Obernosterer and Benner (2004), at least 31 % of terrigenous dissolved organic carbon (DOC) was photomineralized and 22 % biomineralized due to previous phototransformations. Consequently, photochemical processes may significantly increase carbon flow in aquatic systems (De Lange et al. 2003). DOM loss through photolysis occurs relatively quickly, often at higher rates than loss through microbial consumption. For example, Vähätalo and Wetzel (2004) showed that solar radiation decomposed CDOM ~70 times faster than plankton.

The majority of lakes are a source of CO<sub>2</sub> for the atmosphere (Kling et al. 1991; Cole et al. 1994; Sobek et al. 2003). Even extremely clear lakes have been found to be supersaturated in CO<sub>2</sub>, where bacterial respiration often exceeds primary production (Karlsson et al. 2002) and photodegradation occurs deeper in the water column (Granéli et al. 1996). Photodegradation and bacterial respiration of organic carbon are the two major causes of DIC production in lakes (Granéli et al. 1996; Vähätalo and Wetzel 2004). A relatively strong correlation has been observed between surface concentrations of DOC and dissolved CO<sub>2</sub> in a series of 33 boreal lakes (Sobek et al. 2003). The metabolic balance between heterotrophy and autotrophy, and thereby lake water pCO<sub>2</sub>, has been found to depend on DOC (Hope et al. 1996; Del Giorgio et al. 1997; Prairie et al. 2002; Jonsson et al. 2003). However, DOM is possibly having an indirect effect on respiration through its control on temperature and light regimes, especially when the main contributor to lake respiration is benthic (Kortelainen et al. 2006). This relationship could also be partly the result of DOC photolysis.

The objective of the present study was to identify the influence of DOM quality on its degradation processes. We measured the reactivity of distinct DOM pools from the epilimnion of two lakes exposed to their respective natural optical conditions. We compared optical changes observed during the summer and during the photodegradation and the photo+microbial degradation experiments (with filtered and unfiltered water respectively), and we used

spectrophotometry and spectrofluorometry (synchronous fluorescence) to characterize DOM and identify changes in groups of chromophores.

## MATERIAL AND METHODS

**Study sites.** Clair and du Cordon are two typical oligotrophic ( $1.2$  and  $1.8 \mu\text{g Chla L}^{-1}$  respectively) and dimictic temperate lakes situated near Québec City, Canada, with average epilimnion depths of  $3$  and  $2.5$  m respectively. Clair is a headwater lake, whereas du Cordon has a small inflow. Epilimnia of both lakes were sampled two times in 2005 (June 20 and August 7 for du Cordon; June 22 and August 9 for Clair) to follow *in situ* changes in DOM optical characteristics and other associated variables (see below). Water samples were taken from the deepest part of lakes, at the subsurface ( $0.2$  m) and in the middle of the epilimnion ( $2$  m). Lake characteristics were obtained by averaging all data, while changes in optical properties over the summer were analyzed by averaging both depths.

**Experiments on photochemical and microbial DOM degradation.** Experiments were performed in 2005 from July 24 to August 1 in du Cordon lake and from July 25 to August 2 in Clair lake. During this period, the weather was sunny for 5 days and cloudy for the other 3 days. Water was taken at the surface ( $0.2$  m) and was either filtered through  $0.22 \mu\text{m}$  membrane filters (Acropack 500 capsule, Gelman) for «group 1», or filtered through  $100 \mu\text{m}$  to remove large grazers for «group 2». The water was incubated in triplicate  $630$  mL acid washed quartz tubes closed with silicone stoppers (covered with commercial Teflon tape), while duplicate Pyrex bottles wrapped in aluminium foil were used for dark controls. Tubes and bottles were immersed horizontally on net platforms at  $20$  cm depth to ensure that no shading occurred. Group 1 was used to estimate DOM photodegradation alone, whereas group 2 represented natural lake water with both light and microbial degradation processes acting concurrently.

**Light and temperature.** Vertical light and temperature profiles were performed (July 8 and August 7 in du Cordon and June 30 and August 9 in Clair) using a Satlantic Micropro profiler equipped with  $2\pi$  sensors measuring spectral downward scalar irradiance ( $305$ ,  $325$ ,  $340$ ,  $380$ ,  $443$ ,  $491$ ,  $555$  and  $670$  nm). The instrument was deployed from the surface, horizontally (tilt

near 0°), and far from the shade of the boat. Temperature measurements from the deepest part of the lake were also monitored continuously from June to September by two thermistors (Tidbit TBI32-05+37, Onset) installed at the subsurface (0.3 m) and in the stable part of the epilimnion (i.e., not influenced by diurnal variations; 2 m in du Cordon and 2.5 m in Clair). We used temperature gradients and Brünt Väisälä frequencies as indicators of diurnal stratification and epilimnetic stability (for details, see Caplanne and Laurion 2008).

**Dissolved organic matter.** Several optical indicators were used in this study to examine summer DOM dynamics. Absorption spectra and  $F_{\text{DOM}}$  were employed to follow changes in CDOM quantity, with some indications of DOM quality with the spectral slope  $S$ . DOM synchronous fluorescence (SF) was used to follow changes in DOM quality with indications on molecule types (i.e., low, medium and high molecular weights correspond roughly to proteins-like compounds, fulvic acids and humic acids).

For DOM characterisation, water was filtered through 0.22  $\mu\text{m}$  sterile cellulose acetate filters pre-rinsed with ultrapure water and lake water. Samples were stored at 4°C in the dark, and analyzed within three months of collection. DOC concentrations were measured by high temperature oxidation using a Shimadzu TOC-5000A calibrated with potassium biphtalate, with a detection limit of 0.05  $\text{mg L}^{-1}$ . Spectroscopic measurements were run at natural pH and room temperature. Absorbance scans from 200 to 800 nm were performed with a spectrophotometer (Cary 100, Varian) using 1 cm (du Cordon) and 10 cm (Clair) acid-cleaned quartz cuvettes in dual beam mode, at a speed of 240  $\text{nm min}^{-1}$  with slit width of 2 nm. Absorbance was measured against ultrapure water, which was changed every 10 scans. The exponential regression model  $a_{\lambda} = a_{320} e^{-S(\lambda - 320)}$  was applied on absorption coefficients from 320 to 460 nm to obtain the absorption coefficient at 320 nm ( $a_{320}$ ; a proxy for CDOM concentration) and the slope parameter  $S$  (a proxy for CDOM quality).

Fluorometric analyses were performed on a spectrofluorometer (Cary Eclipse, Varian) using a 1 cm acid-cleaned quartz cuvette. The fluorescence emission over the 400-700 nm range was measured using an excitation wavelength at 370 nm with a slit width of 5 nm for both excitation and emission (McKnight et al. 2001). Data were corrected for the inner-filter effect

according to Mobed et al. (1996) and the ultrapure water spectrum subsequently subtracted from the corrected data. Intensities were normalized to the area under the water Raman peak (excitation at 350 nm) and expressed in Raman units (RU). The maximum intensity of emission ( $F_{\text{DOM}}$ ; occurring around 465 nm) was used as a proxy of the quantity of fluorescent material (although it only accounts for molecules excited by 370 nm photons). In addition, synchronous fluorescence spectra (SF) were recorded over the excitation wavelength range 200 to 700 nm with a slit width of 5 nm on both sides and with a constant difference of 14 nm between excitation and emission wavelengths (Belzile et al. 2002). The choice of this  $\Delta\lambda$  helps to better define the fluorescence signal of smaller chromophores and keeps the Raman peak separated from the fluorescence of these chromophores (zone A; Belzile et al. 2002), but possibly does not optimize the fluorescence of fulvic acids (zone B) and humic acids (zone C), which are better defined using larger  $\Delta\lambda$  (Sierra et al. 2005). Raw data were corrected as above and also expressed in Raman units. Peaks and zones of SF spectra were identified based on the literature. Peak I (280-315 nm), identified as aromatic amino acids (tryptophan or tyrosine-like; Coble 1996) and proteins-like compounds (Coble et al. 1990; Peuravuori et al. 2002) was named «zone A» and represents low molecular weight DOM molecules produced by biological activities such as photosynthesis, degradation of detritic matter and sloppy feeding. Peaks II (350-374 nm) and III (410-434 nm) are both identified by Peuravuori et al. (2002) as polycyclic aromatics with 3, 4 or 5 fused benzene rings and are typically indicative of fulvic acids (FA; Miano and Senesi 1992). They were grouped in «zone B» (350-434 nm), representing DOM molecules of medium molecular weight coming from the transformation of both autochthonous and allochthonous DOM (Retamal et al. 2007). Finally, humic acids (HA), which have a high molecular weight or a high degree of polycondensation and fluoresce at higher wavelengths, are represented by «zone C» (435-580 nm; Miano and Senesi 1992, Chen et al. 2003; Retamal et al. 2007). Integrated fluorescence intensities for each zone were used to examine changes in the quality of DOM. The gap of 35 nm between the end of zone A (315 nm) and the beginning of zone B (350 nm) was not included in calculations because an unidentified peak of variable intensity occurred erratically in the SF spectra.

**Chlorophyll *a*.** Water samples for chlorophyll *a* (Chla) were filtered through glass fiber filters (0.7  $\mu\text{m}$  MFS Advantec) which were kept frozen at -80 °C. Chla was extracted in boiling



95 % ethanol for 5 min followed by one hour of extraction at 4 °C. Fluorescence was measured before and after acidification (Nusch 1980) and Chla concentration estimated using the equation of Jeffrey and Welschmeyer (1997).

**Total and active pelagic bacteria enumeration.** Total bacterial abundance was estimated from unfiltered lake water preserved at 4 °C in glutaraldehyde (2 % final concentration). A volume of 2 mL was filtered onto black polycarbonate filter (0.22 µm, Nuclepore) stained with DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole, DNA probe, Sigma), and bacteria were counted under inverse microscopy (Zeiss Axiovert). The CTC (5-cyano-2,3-ditolyl tetrazolium chloride, Sigma-Aldrich) method was used to estimate the proportion of active bacteria, defined as cells having an active electron transport system with the capacity to reduce tetrazolium salt (Rodriguez et al. 1992). These trials were performed in June on surface and epilimnetic waters. A final concentration of 5 mM of CTC was used as in Del Giorgio and Scarborough (1995), and an incubation time of 6 h was found to be optimal for the bacterial communities of our lakes. Triplicate samples were incubated in the dark at *in situ* temperature (18 °C) and the incubation ended with the addition of glutaraldehyde (2 % final concentration). Active bacteria were filtered onto black polycarbonate filters (0.22 µm, Nuclepore) and counted within one week as cells fluorescing under green excitation using epifluorescence microscopy.

**Pelagic bacterial production.** Bacterial production was estimated using the <sup>3</sup>H-leucine method (Kirchman et al. 1985) as modified by Smith and Azam (1992). Briefly, water samples (1.25 mL) were dispensed into microcentrifuge tubes containing <sup>3</sup>H-leucine (specific activity 168 Ci mmol<sup>-1</sup>, Amersham Biosciences). Optimal leucine concentration (final concentration of 10 nM) and incubation time (1.5 h) were previously determined. Triplicate samples and duplicate killed controls (adding trichloroacetic acid (TCA) at 5 % final concentration) were incubated in the dark at *in situ* temperatures (18 °C in June and 23 °C in August). Protein synthesis was stopped by adding TCA. Pellets obtained after 12 min of centrifugation at 20,000 × g were rinsed 2 times with 5 % TCA to eliminate unlabelled <sup>3</sup>H-leucine and stored at -20 °C until analysis. A volume of 1 ml scintillation liquid (OptiPhase HiSafe 2, Wallac Scintillation products) was added and samples radio-assayed in a scintillation counter (Wallac 1414).

**Statistical analysis.** Changes in DOM characteristics (DOC,  $a_{320}$ , S,  $F_{\text{DOM}}$ , SF zones) occurring during experiments were analysed with paired t-tests. Statistical analyses were performed with SigmaStat and differences were considered to be significant at  $p < 0.05$ .

## RESULTS

**Lake optical properties.** Both lakes presented frequent epilimnetic diurnal stratification, with signs of stability (based on a temperature-stability criterion of  $0.2 \text{ }^{\circ}\text{C m}^{-1}$ ) 79 and 57 % of the time, respectively in du Cordon and Clair, during the sampling period (June 20 to August 10, 2005).

The two lakes presented several differences in water optical properties. Diffuse attenuation coefficients ( $K_d$ ) for short UVA (325 nm) and blue light (443 nm) were respectively  $15 \pm 0.6$  and  $2.3 \pm 0.2 \text{ m}^{-1}$  in du Cordon, compared to  $2.8 \pm 0.3$  and  $0.5 \pm 0.0 \text{ m}^{-1}$  in Clair. DOC concentration was almost 3 times higher in du Cordon ( $4.6 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ) than in Clair ( $1.6 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ). DOM was almost 6 times more light absorbent and fluorescent in du Cordon, with an average  $a_{320}$  of  $15.2 \pm 2.1 \text{ m}^{-1}$  and  $F_{\text{DOM}}$  of  $0.26 \pm 0.04 \text{ RU}$ , as compared to  $2.5 \pm 0.5 \text{ m}^{-1}$  and  $0.04 \pm 0.01 \text{ RU}$  in Clair. Moreover, the average spectral slope S was higher in Clair ( $0.0196 \pm 0.0011 \text{ nm}^{-1}$ ) than in du Cordon ( $0.0177 \pm 0.0002 \text{ nm}^{-1}$ ).

Typical synchronous fluorescence spectra (SF) of both lakes are illustrated in Figure 1. Du Cordon presented higher fluorescence intensities than Clair from 350 nm to 600 nm, but lower intensities at shorter wavelengths. A large contribution from protein-like compounds (zone A) occurred in both lakes with a preponderance in Clair, the proxy for FA (zone B) was well represented in du Cordon and reduced in Clair, and the proxy for HA (zone C) was dominant in du Cordon and almost absent in Clair. However, we acknowledge that because of the small  $\Delta\lambda$  used, fulvic and humic acids fluorescence is less detectable than the signal from protein-like compounds. Hence, zones A, B and C represented on average 25, 45 and 30 % of total fluorescence in du Cordon, and 65, 22 and 13 % in Clair. Relative proportions of SF zones were similar at both sampled depths.

**Changes in optical properties along the summer.** Optical properties of du Cordon and Clair lakes evolved differently over the summer (Table 1). Both lakes showed a decline in light attenuation between July and August. DOC concentration did not vary greatly (changes were not significant), but  $a_{320}$ ,  $F_{\text{DOM}}$  and SF zones decreased in both lakes. Losses were larger for all variables in du Cordon, except for SF zone A loss which was about 3 times larger in Clair. The spectral slope  $S$  increased in both lakes, but more markedly in Clair. However, relative losses (%) were higher in Clair than in du Cordon for all DOM variables measured.

**Degradation experiments.** During the experiment, incident short UVA and blue light percentages at the incubation depth (20 cm) were respectively about 5 and 65 % in du Cordon, compared to 60 and 91 % in Clair. Moreover, the energy absorbed by the water (Quanta absorbed in watts as in Hu et al. 2002) was  $2.7 \times 10^{-4}$  and  $1.7 \times 10^{-3}$  W respectively for 325 and 443 nm in du Cordon, and  $7.5 \times 10^{-4}$  and  $4.1 \times 10^{-4}$  W in Clair.

**Group 1- Abiotic losses.** Table 2 and Figures 2 and 3 summarize the changes in optical properties over the course of the experiment. Significant losses in  $a_{320}$  and  $F_{\text{DOM}}$  occurred in du Cordon and Clair ( $p \leq 0.002$ ), while  $S$  (not shown) did not change significantly ( $p \geq 0.093$ ). Zones B and C decreased significantly in du Cordon ( $p \leq 0.017$ ), while Clair had only a significant loss of zone B ( $p = 0.044$ ). Losses in  $a_{320}$ ,  $F_{\text{DOM}}$  and SF zone B were significantly different between lakes (t-test;  $p \leq 0.017$ ) and superior for du Cordon. However, relative losses were larger in Clair for  $a_{320}$  and zone B. Zone A of both lakes did not change significantly, but these results should be interpreted cautiously since silicone stoppers appeared to release a fluorescent signal between 280 and 320 nm (even though this signal was corrected by subtracting water plus silicone blanks). In addition, it should be noted that in spite of filtering the water through 0.22  $\mu\text{m}$  to remove bacteria prior to photodegradation experiments, samples still contained  $0.2$  and  $0.3 \times 10^6$  bacteria  $\text{mL}^{-1}$  respectively in du Cordon and Clair, compared to  $1.5$  and  $1.1 \times 10^6$  bacteria  $\text{mL}^{-1}$  in natural waters. However, there was no significant bacterial growth over the course of the experiment. Hence, the observed changes are considered to be mostly attributable to photolysis, especially in an experiment of such short term duration.

**Group 2- Abiotic plus biotic losses.** Table 2 and Figures 3 and 4 present changes in optical properties over the course of the experiment. Significant losses in  $a_{320}$  and  $F_{\text{DOM}}$  occurred in du

Cordon and Clair ( $p \leq 0.002$ ), while S (not shown) remained stable ( $p \geq 0.078$ ). As in the case of group 1, zones B and C decreased significantly in du Cordon ( $p \leq 0.001$ ), whereas Clair showed only a significant loss of zone B ( $p = 0.033$ ), with large but not significant loss of zone C ( $p = 0.154$ ). Losses in  $a_{320}$ ,  $F_{DOM}$  and SF zone B were significantly different between lakes (t-test;  $p \leq 0.002$ ) and superior for du Cordon. However, relative losses were again larger in Clair for  $a_{320}$  and zone B, similar to group 1.

**Comparison of groups 1 and 2.** At the end of the experiments, differences were observed between both treatments (groups 1 and 2; Table 3). Values of  $a_{320}$  and  $F_{DOM}$  were lower in group 2 compared to group 1 in du Cordon (t-test,  $p \leq 0.001$ ), which was not the case in Clair where the two treatments generated the same changes in both variables. However, zone B fluorescence was significantly lower in group 2 than in group 1 in both lakes ( $p \geq 0.011$ ).

**Bacterioplankton.** Total bacterial abundance (TB) was equivalent in both lakes (varying from  $1.1$  to  $1.5 \times 10^6$  bacteria  $mL^{-1}$ ). However, active bacterial abundance (AB), as estimated from CTC incorporation trials, was higher in du Cordon ( $128 \times 10^3 \pm 6.10^3$  AB  $mL^{-1}$ ) than in Clair ( $35 \times 10^3 \pm 8.10^3$  AB  $mL^{-1}$ ) (t-test,  $p \leq 0.001$ ). Moreover, bacterial production rates were also higher in du Cordon ( $31$  picomol Leu  $L^{-1} h^{-1}$ ) than in Clair ( $10$  picomol Leu  $L^{-1} h^{-1}$ ) (t-test,  $p = 0.03$ ), especially at the surface ( $31$  and  $5$  picomol Leu  $L^{-1} h^{-1}$  for du Cordon and Clair respectively).

## DISCUSSION

In contrast to autochthonous organic matter, allochthonous DOM is generally assumed to be recalcitrant for bacteria. However, in this study, we demonstrated that in the presence of photodegradation, large fulvic and humic acid molecules were consumed by bacteria. These results indicate that aromatic molecules of DOM are not only strongly photodegradable but also available for bacteria and possibly a good source of nutrient for the microbial food web (Pace et al. 2004).

**Changes in optical properties during the summer.** DOC concentration did not change to a great extent over the summer, possibly because optical effects observed on the colored fraction of DOM were obscured by the non-chromophoric fraction at this time scale or simply because this DOM descriptor is not sufficiently precise. However, significant DOM changes were revealed by examining its absorption and fluorescence properties.

Losses in  $a_{320}$ ,  $F_{\text{DOM}}$  and SF zones B and C were higher in du Cordon than in Clair, with CDOM ( $a_{320}$ ) loss rates 3.5 times greater in du Cordon ( $0.07 \text{ d}^{-1}$ ) than in Clair ( $0.02 \text{ d}^{-1}$ ). These results suggest, like those of Dittmar et al. 2007 for example, that du Cordon DOM, with its higher aromaticity (richer in fulvic and humic acids), was more reactive than Clair DOM. Also, du Cordon showed greater reduction in light attenuation coefficients compared to the more transparent lake Clair. The model developed by Vähätalo et al. (2000) showed that for a typical humic lake in Finland, half of total photochemical DOM mineralization was caused by wavelengths below 360 nm, with the maximum around 355 nm (irradiance  $\times$  efficiency). Interestingly, in comparison to du Cordon lake, the transparency of Clair exposed a greater part of its DOM to the most effective photodegradation wavelengths (e.g., 1.4 and 2.6 g of C are exposed to UV ( $Z_{1\%}$  at 325 nm)) in du Cordon and Clair respectively); however, du Cordon still demonstrated the greatest CDOM loss and loss rate.

Over the course of the summer, the transparency of Clair was especially increasing in the UV range. This distinction supports the observed changes in the quality of DOM in this lake, with increased loss of smaller DOM molecules (SF zone A), which absorb light preferentially at shorter wavelengths. It is important to note that although zone A loss was higher in Clair than in du Cordon, its relative proportion increased slightly over the summer (in June, 63, 23 and 13 % for zones A, B and C respectively, compared to 67, 21 and 11 % in August). Therefore, the greater increase of S in Clair may suggest that the production of small and/or the consumption of large DOM molecules were more elevated than in du Cordon, where S remained unchanged. Some authors have suggested that the photoproduction of low molecular weight molecules from the pool of high molecular weight molecules leads to an increase in S or  $a_{250}/a_{365}$  values (e.g., Whitehead et al. 2000, Osburn et al. 2001). On the other hand, the active bacterial population of du Cordon may rapidly consume these more labile molecules as they are produced by DOM

photodegradation, counteracting an observable increase in S. In summary, over the summer in Clair, the loss in chromophoric material, particularly of zone A, would lead to lower absorption of UV photons, whereas small changes in proportions of zones A, B and C would explain the increase in S.

**Degradation experiments.** Diurnal stratification occurred frequently in the epilimnion of both lakes. In a stratified epilimnion, dissolved organic molecules, bacteria and phytoplankton are regularly exposed to high solar irradiance when trapped at the surface. Therefore, our experiments incubating water for 8 days at the surface can be considered as reflective of natural conditions, although in the natural environment, surface waters normally mix with the rest of the epilimnion at night.

DOM losses, caused by photochemical (group 1) or by both photochemical and microbial processes acting concurrently (group 2), occurred faster in du Cordon than in Clair. For example, degradation rates of CDOM ( $a_{320}$ ) were stronger in du Cordon ( $0.28 \pm 0.01$  and  $0.43 \pm 0.02$   $d^{-1}$  for groups 1 and 2 respectively) than in Clair ( $0.08 \pm 0.005$   $d^{-1}$  for both treatments), demonstrating the higher reactivity of du Cordon DOM. This result corroborates what was found *in situ*.

Changes in DOM quality were not reflected in S, which did not increase significantly over the course of the experiments, possibly because 8 days was too short considering the sensitivity of this variable. However, zones B and C fluorescence decreased in both treatments and for both lakes, suggesting that synchronous fluorescence measurements provide additional information on DOM quality and allow more sophisticated interpretations of its dynamics. During the experiments, zone B and C fluorescence losses were more elevated in du Cordon than in Clair, similar to  $a_{320}$ . Different proportions of low, medium and high molecular weight compounds in these lakes are certainly linked to photodegradation rates, since FA and HA are known to be more light absorbant than smaller molecules such as dissolved proteins (Miller and Zepp 1995; Dittmar et al. 2007). Moreover, as indicated by  $Q_a$ , solar energy was more absorbed in the UV range than in the visible spectrum in Lake Clair; the opposite trend was observed in Lake du Cordon. These results suggest that SF zone A compounds and smallest fulvic acids of zone B would be more photodegraded in Clair, whereas in du Cordon, photodegradation would act more efficiently on larger molecules like humic and complex fulvic acids. It is important to note that for both

treatments, decreases in zone C fluorescence were not significant in Clair, in spite of the elevated losses measured. The low contribution of zone C in Clair (e.g., 0.25 RU compared to 1.12 RU in du Cordon at T0) is about the same order of magnitude as the standard deviation among triplicates, lowering the power of statistical tests.

A comparison of both treatments revealed that only du Cordon lost more CDOM in group 2 than in group 1 ( $a_{320}$  and  $F_{\text{DOM}}$  significantly lower in group 2; Table 3). The higher abundance of active bacteria and higher bacterial productivity measured in du Cordon support the observed differences between groups 1 and 2. Several studies have demonstrated the marked differences in the length of time used by light or microbes to degrade DOM (Miller and Zepp 1995; Amon and Benner 1996; Vähätalo & Wetzel 2004). For example, DOM degradation experiments made by Obernosterer and Benner (2004) in a meso-humic lake ( $3.8 \text{ mg L}^{-1}$ ) showed a photodegradation rate of DOC ( $1.4 \% \text{ d}^{-1}$ ) 11 times faster than the microbial degradation rate on previously photolysed DOC ( $0.12 \% \text{ d}^{-1}$ ). In du Cordon ( $4.6 \text{ mg L}^{-1}$ ), photodegradation rate of CDOM ( $1.9 \% \text{ d}^{-1}$ ) was about 2 times faster than microbial degradation rate ( $1 \% \text{ d}^{-1}$ , obtained by subtracting group 1 from group 2 losses). It is worth mentioning that in our case, light and microbial degradation were simultaneous, with direct stimulation of microbial activity by the photoproduction of labile molecules and a possible concurrent photoinhibition of microbial activity at the very surface, whereas in Obernosterer and Benner (2004), microbial degradation was performed after a previous photodegradation. Overall, even with such short term incubation, and although photochemical decomposition remained the main cause of DOM loss, microbial decomposition of DOM appears to be a significant process in du Cordon. The absence of difference between groups 1 and 2 in Clair may be explained by the lower microbial activity measured in this lake, especially at the very surface. Nonetheless, in both lakes, a significantly higher loss of zone B fluorescence appeared in group 2 compared to group 1, suggesting that bacteria may preferentially use FA. McKnight et al. (1994) showed that autochthonous FA could be rich in carbohydrates which may be readily used as substrates by bacteria.

**Comparison between lakes and between *in situ* and experimental results.** Owing to its longer residence time (2 times longer in Clair than in du Cordon; D'Arcy 1993), its absence of inflow, the lower quantity of coniferous trees in its drainage basin (17% compared to 46% in du

Cordon; Mulholland 2003), and possibly since twice of its DOM is exposed to short irradiances (325 nm) than is the case in du Cordon, Clair contains less DOM. Moreover, since its CDOM content appeared mainly composed of small molecules, known to be less photoreactive than larger polycyclic aromatic molecules (Stewart and Wetzel 1980; McKnight et al. 1994; Obernosterer and Benner 2004), the smaller CDOM losses observed *in situ* and during experiments in Clair were not surprising. On the other hand, relative losses in light attenuation and DOM characteristics over the summer were all higher in Clair (except for  $K_d$  at 443 nm). For example, a higher decline in UV attenuation was observed in Clair as compared to du Cordon, similar to findings by Morris and Hargreaves (1997) in a series of temperate lakes with a comparable DOC range. During the experiments, relative losses in  $a_{320}$  were also more pronounced in Clair, with more than half of the initial FA and HA pool removed in Clair after 8 days of incubation. However, relative  $F_{DOM}$  losses remained higher in du Cordon than in Clair in both treatments. In fact, since DOM in Clair was mainly composed of small molecules (higher S and dominance of SF zone A),  $F_{DOM}$ , reflecting changes in medium and high molecular weight compounds (zones B and C), was less affected.

Notable differences are apparent between *in situ* and experimental results. CDOM degradation rates were 6 and 4 times faster, respectively in du Cordon and Clair lakes, during the experiments (group 2) compared to rates measured over the summer. This can partly be explained by the overexposure of surface water in short term experiments, or by losses that could have been compensated by gains *in situ*. Moreover, during the photodegradation experiment, relative losses were similar for zones B and C in both lakes, suggesting that photochemical decomposition acted equally on both zones. However, over the summer in du Cordon, zones B and C did not decrease to the same extent. Experiments were performed in closed systems without any DOM inputs. Two hypotheses could explain the differences observed over the summer: 1- processes other than photodegradation were acting on large molecular weight DOM to reduce this pool, 2- medium molecular weight DOM inputs from allochthonous or autochthonous sources were counteracting losses. In the first case, bacteria would possibly cleave macromolecules into smaller molecules using extracellular enzymes (Arnosti 2003; Jansson et al. 2000), a process only apparent over longer time scales. In the second, medium size molecules like FA were possibly produced *in situ* by primary producers (McKnight et al. 1994) or brought into the lake by runoff.



**Conclusions.** The higher quantity and aromaticity of CDOM in du Cordon is apparently responsible for the higher degradation rates observed in this lake. Microbial degradation could also play a significant role in DOM mineralization of such humic lakes, as indicated by the difference obtained between experimental treatments. The CDOM pool of du Cordon appeared more efficient in supporting its microbial production compared to the CDOM pool of Clair (lower bacterial production *in situ* and microbial degradation not detectable during experiments). Hence, in contrast to the widespread idea that allochthonous DOM is recalcitrant for microbial degradation, but in agreement with recent papers (e.g., Pace et al. 2004), our study showed that aromatic DOM molecules (like fulvic and humic acids), influenced by photodegradation, support bacterial production and the microbial food web. Chemical analyses of DOM (and on its non-chromophoric fraction) and additional experiments testing nutrient limitation of microbial assemblages in each lake would be required to ascertain why these small CDOM molecules are not associated with higher production rates in this lake. Photoinhibition is likely an important factor to consider in such transparent lakes.

On the other hand, the higher relative changes in several optical characteristics observed in Clair may involve more important consequences for optical, thermal and chemical properties of Clair lake and on its biota. Clear lakes are more susceptible to undergo major changes in their underwater light climate following small changes in DOM (Laurion et al. 1997). In this study, a small decrease in DOM occurring in lakes with DOC below  $\sim 4 \text{ mg L}^{-1}$  would lead to major changes in the biologically important spectral balance between UV and visible wavelengths. In the same way, Williamson et al. (1996) demonstrated that lakes with low levels of DOC will be more sensitive to changes in DOM because of the more pronounced increase in attenuation depths at DOC below  $1\text{-}2 \text{ mg L}^{-1}$ . Several environmental factors can influence DOC concentrations in lakes, such as changes in precipitation and lake hydrology (Schindler et al. 1997), lake water pH (Schindler and Curtis 1997), terrestrial vegetation (Sommaruga et al. 1999) and soil microbial activity (Freeman et al. 2001). Hence, in a climate change perspective, modifications in DOM should have more important consequences in clear than in humic lakes, modifying thermal stratification, light availability, photoinhibition and carbon cycling.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We thank J.-C. Auclair, J. Breton and L. Retamal for helpful discussions and D. Lemelin for field support. We also thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) and INRS for financial support.

**Table 1:** Absolute and relative (% , in parentheses) changes in optical characteristics of du Cordon and Clair lake waters occurring between June and August 2005 (48 days). Negative and positive numbers correspond respectively to losses and gains. (n.a. = not available). RU means Raman units.

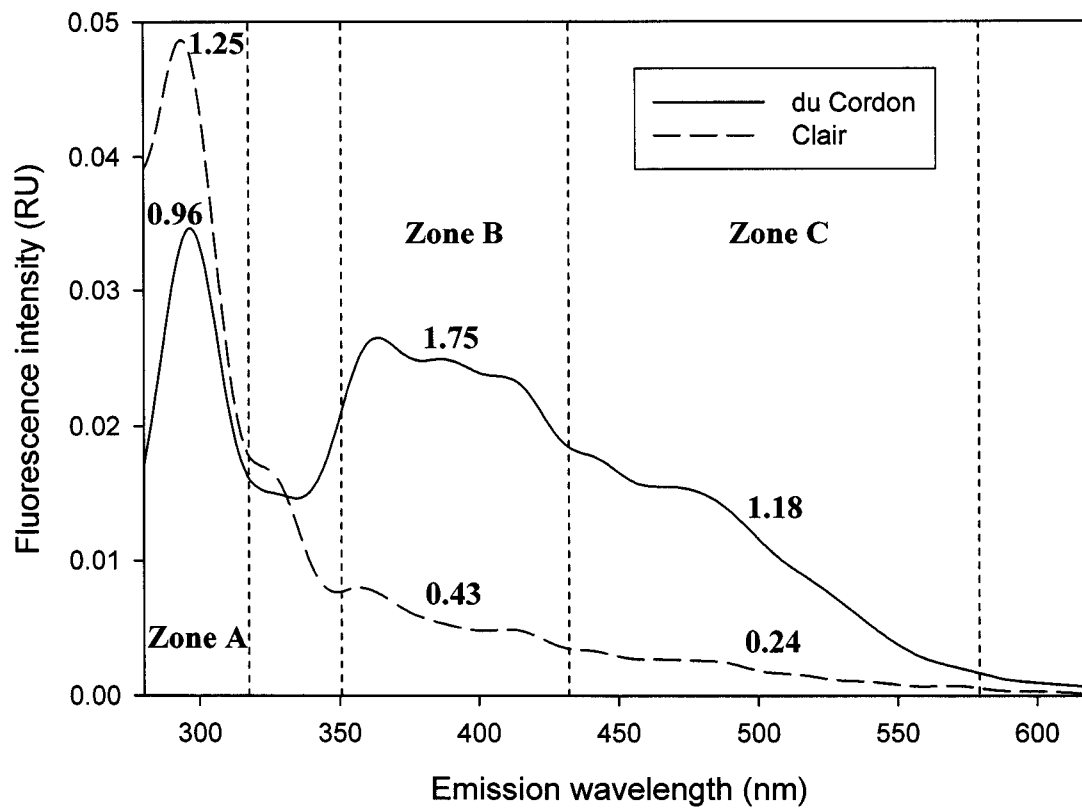
<b>Variable</b>	<b>Units</b>	<b>du Cordon</b>	<b>Clair</b>
$K_d$ at 305 nm	$m^{-1}$	n.a.	-1.00 (-24)
$K_d$ at 325 nm	$m^{-1}$	-0.83 (-5)	-0.47 (-16)
$K_d$ at 380 nm	$m^{-1}$	-0.25 (-4)	-0.16 (-13)
$K_d$ at 443 nm	$m^{-1}$	-0.33 (-13)	-0.01 (-1)
$K_d$ at 491 nm	$m^{-1}$	-0.11 (-7)	-0.06 (-17)
DOC	$mg L^{-1}$	-0.08 (-2)	0.19 (12)
$a_{320}$	$m^{-1}$	-3.4 (-20)	-0.9 (-31)
S	$nm^{-1}$	0.0003 (2)	0.0018 (10)
$F_{DOM}$	RU	-0.06 (-20)	-0.02 (-42)
SF zone A	RU	-0.17 (-16)	-0.48 (-32)
SF zone B	RU	-0.50 (-24)	-0.23 (-42)
SF zone C	RU	-0.60 (-40)	-0.14 (-46)

Table 2: Absolute and relative (% , in parentheses) changes in optical characteristics of du Cordon and Clair lake waters during degradation experiments (8 days). Negative and positive numbers correspond respectively to losses and gains. Numbers in bold indicate statistically significant differences ( $p < 0.05$ ). RU means Raman units.

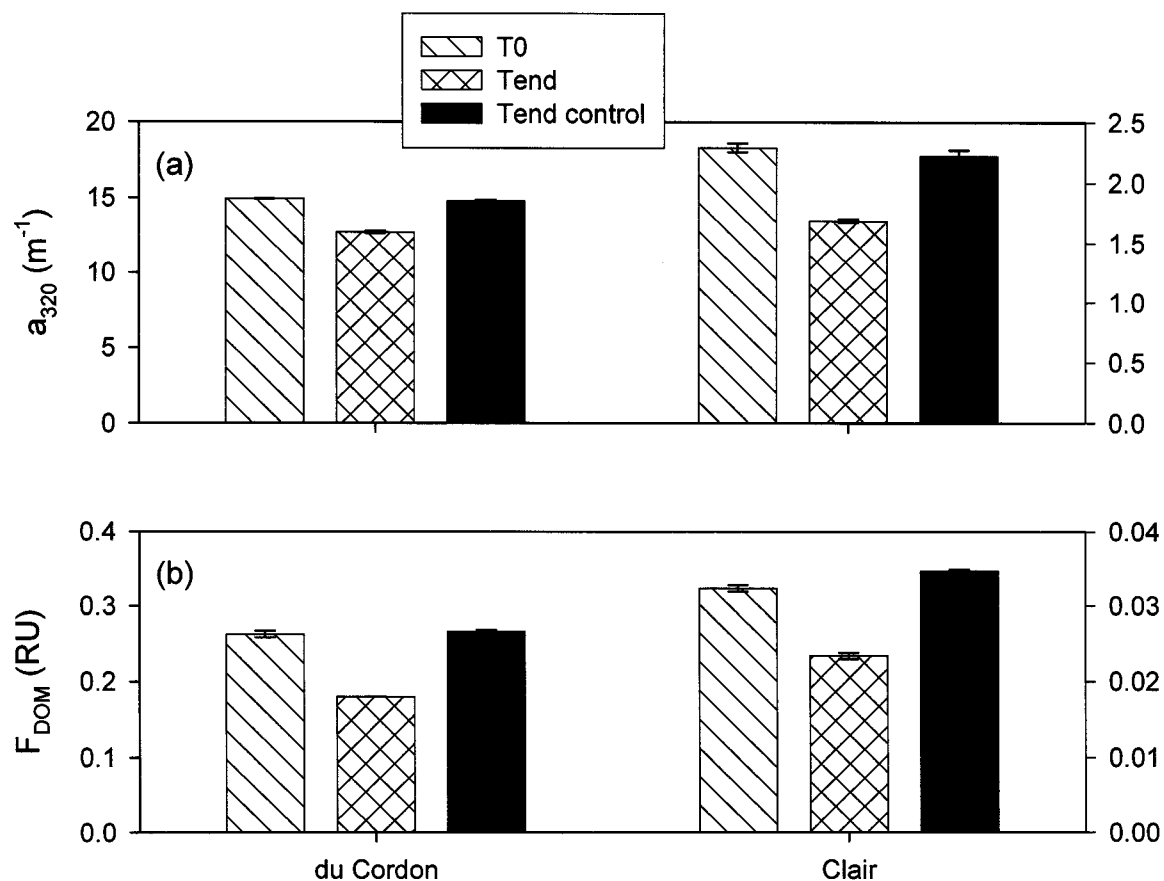
Variable	Units	Du Cordon		Clair	
		Group 1	Group 2	Group 1	Group 2
$a_{320}$	$m^{-1}$	<b>-2.2 (-15)</b>	<b>-3.4 (-23)</b>	<b>-0.6 (-26)</b>	<b>-0.6 (-26)</b>
S	$nm^{-1}$	0.0007 (4)	0.0004 (2)	-0.0005 (-3)	-0.0003 (-2)
$F_{DOM}$	RU	<b>-0.08 (-31)</b>	<b>-0.10 (-37)</b>	<b>-0.01 (-28)</b>	<b>-0.01 (-29)</b>
SF zone A	RU	0.09 (9)	0.23 (23)	0.01 (1)	-0.09 (-8)
SF zone B	RU	<b>-0.54 (-31)</b>	<b>-0.67 (-39)</b>	<b>-0.24 (-51)</b>	<b>-0.27 (-58)</b>
SF zone C	RU	<b>-0.35 (-31)</b>	<b>-0.41 (-36)</b>	-0.12 (-49)	-0.14 (-55)

**Table 3:** Absolute and relative (in parentheses) differences between group1 and group 2 at the end of experiments. Negative numbers correspond to larger losses in group 2 as compared to group 1 and vice versa. For example,  $a_{320}$  was 10 % lower in group 2 than in group 1 at the end of experiment in du Cordon. Numbers in bold indicate statistically significant differences ( $p < 0.05$ ). RU means Raman units.

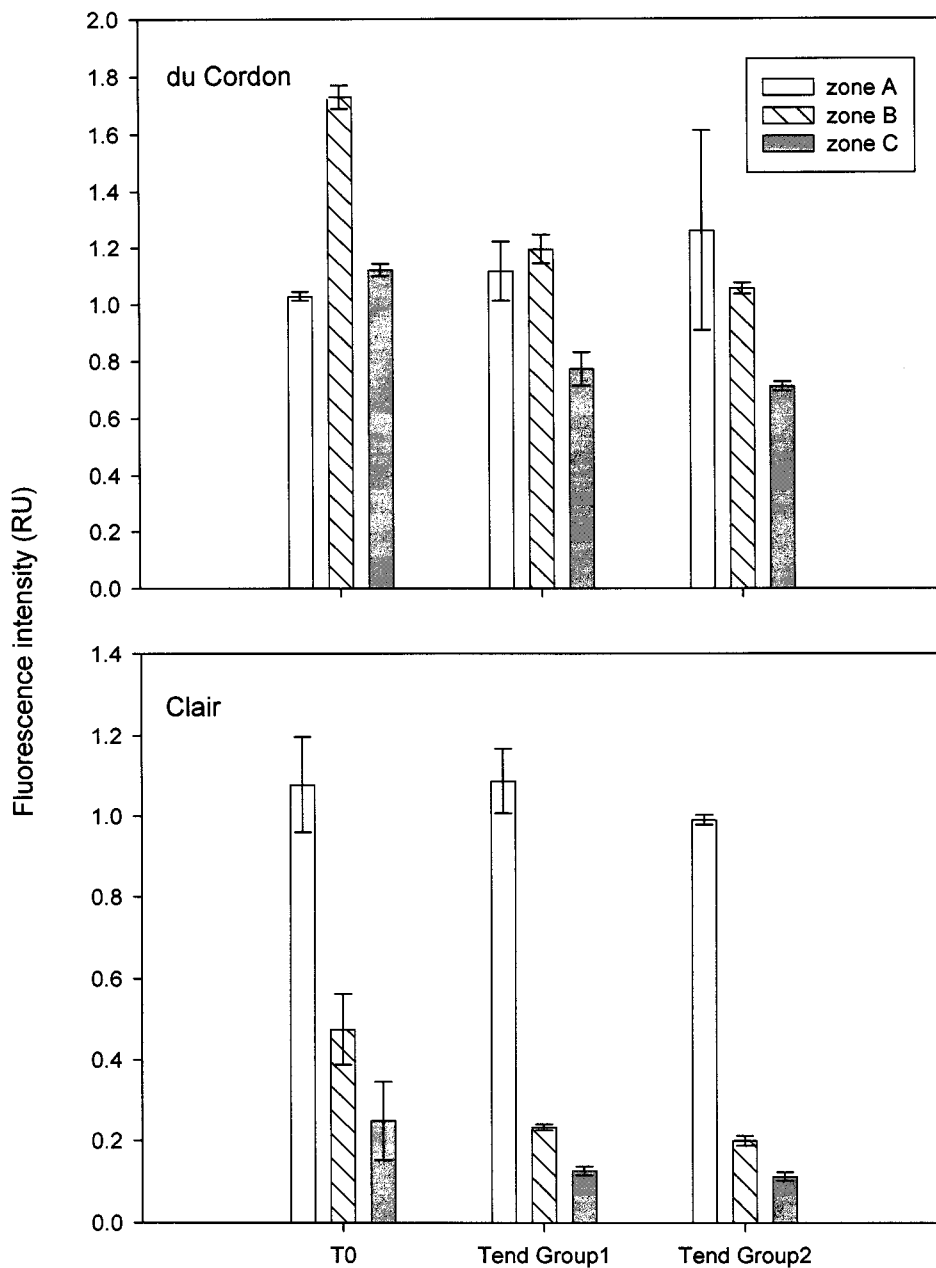
<b>Variable</b>	<b>Units</b>	<b>du Cordon</b>	<b>Clair</b>
$a_{320}$	$m^{-1}$	<b>-1.2 (-10)</b>	0.0 (0)
S	$nm^{-1}$	-0.0004 (-2)	0.0002 (1)
$F_{DOM}$	RU	<b>-0.01 (-8)</b>	0.0 (0)
SF Zone A	RU	0.14 (13)	-0.10 (-9)
SF Zone B	RU	<b>-0.14 (-12)</b>	<b>-0.03 (-14)</b>
SF Zone C	RU	-0.06 (-8)	-0.01 (-11)



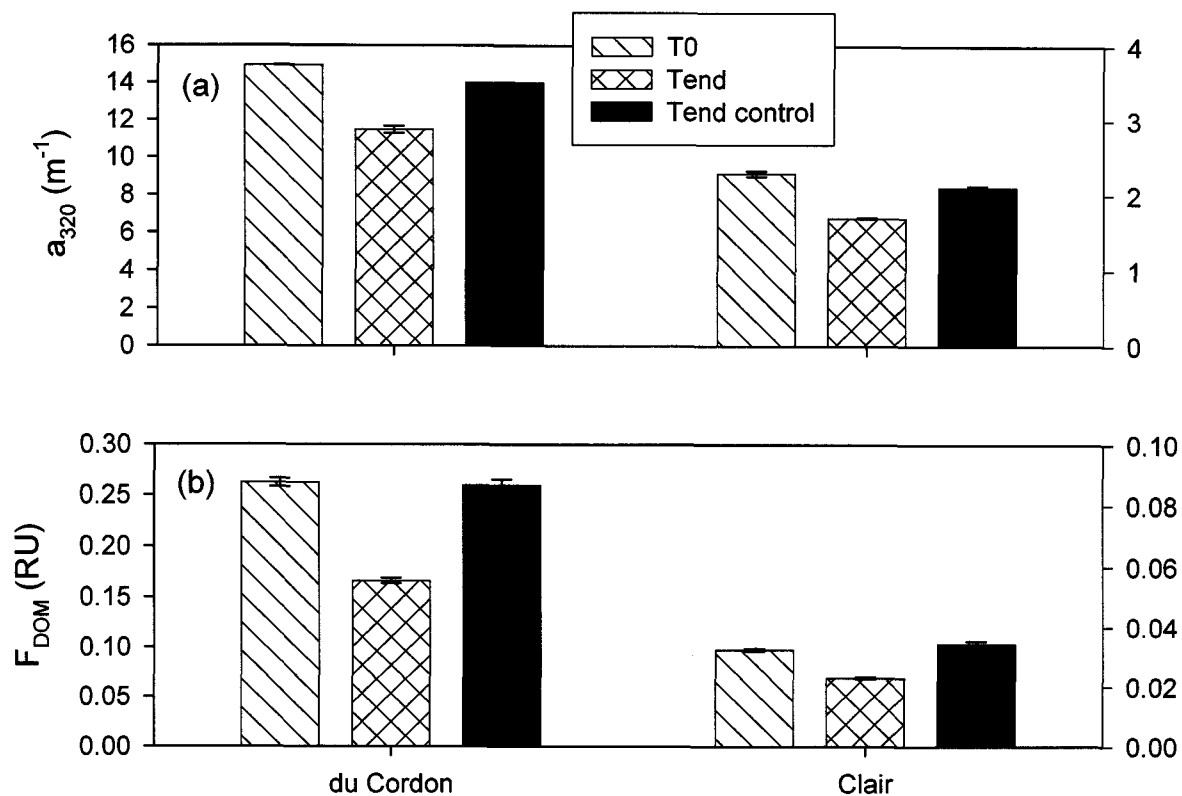
**Figure 1:** Typical synchronous fluorescence spectra of du Cordon (June 20) and Clair (June 22) with zones A, B and C delimited. Averaged absolute values of each zone are also given.



**Figure 2:** Group 1 optical characteristics at the beginning (T0) and end (Tend) of experiment. (a) Absorption coefficients of CDOM at 320 nm ( $a_{320}$ ). (b) Maximum CDOM fluorescence intensity after an excitation at 370 nm ( $F_{DOM}$ ). Error bars represent standard deviations of triplicate samples or duplicate controls.



**Figure 3:** Synchronous fluorescence integrated over zones A, B and C at the beginning (T0) and end (Tend) of degradation experiments (groups 1 and 2) for du Cordon and Clair. Error bars represent standard deviations of triplicate samples.



**Figure 4:** Group 2 optical characteristics at the beginning (T0) and end (Tend) of experiment. (a) Absorption coefficients of CDOM at 320 nm ( $a_{320}$ ). (b) Maximum CDOM fluorescence intensity after an excitation at 370 nm ( $F_{DOM}$ ). Error bars represent standard deviations of triplicate samples or duplicate controls.



### Article 3

## **Spatiotemporal heterogeneity in lake optical and chemical characteristics and its implications**

*Sophie Caplanne, and Isabelle Laurion\**

Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement,  
490, rue de la Couronne, Québec, Québec, G1K 9A9, Canada.

En préparation pour la Revue des Sciences de l'Eau.

**ABSTRACT**

Limnological studies are often carried out by sampling one station, generally localised at the middle of the lake. Some studies include several sampling dates, generally during the summer, whereas several others only comprise sampling over a short period. Few studies have considered lake spatial heterogeneity. In the present study, we investigated the horizontal (littoral versus pelagic), vertical and temporal heterogeneity of bio-optical properties in the water column of two temperate lakes (du Cordon and Clair). We sampled three stations in the pelagic and littoral zones at two or three depths (sub-surface, stable epilimnion and metalimnion), three times during the summer. Additionally, we compared dissolved organic matter (DOM) photoreactivity between the pelagic and littoral zones, performing photodegradation experiments at both sites. Statistical analyses showed that light penetration and DOM optical characteristics varied temporally in both lakes but spatially only in the humic lake. Also, CDOM loss rates occurring during the photodegradation experiments performed in du Cordon lake were statistically different between pelagic and littoral zones, and indicated a higher photoreactivity in the littoral region. Spatial and temporal variability in light and DOM quantity and quality could induce unequal distribution of photosynthesis and bacterial growth. In spite of the spatial heterogeneity observed in the humic lake, temporal variations appear as the most important factor to consider in lacustrine studies.

## RÉSUMÉ

Les études limnologiques sont généralement réalisées en échantillonnant une seule station, le plus souvent située au milieu du lac. Quelques études incluent plusieurs dates d'échantillonnage, généralement au cours de l'été, alors que d'autres n'en comprennent qu'une ou ne se déroulent que sur quelques jours consécutifs. Peu d'études traitent de l'hétérogénéité spatio-temporelle en général et particulièrement de celle qui concerne l'environnement optique. Dans la présente étude, nous avons examiné l'hétérogénéité horizontale (littoral - pélagique), verticale et temporelle des propriétés bio-optiques de deux lacs tempérés (du Cordon et Clair), durant l'été. Nous avons échantillonné trois stations situées dans les régions pélagique et littorale, à deux ou trois profondeurs (surface, épilimnion et métalimnion) et à trois reprises au cours de l'été. De plus, nous avons comparé la photo-réactivité de la MOD littorale et pélagique en réalisant des expériences de photo-dégradation aux deux sites. Des analyses statistiques ont montré que la pénétration lumineuse et les propriétés optiques de la MOD variaient temporellement dans les deux lacs mais qu'elles variaient spatialement uniquement dans le lac humique. Aussi, durant les expériences de photo-dégradation effectuées dans le lac du Cordon, les taux de perte de MODC étaient statistiquement différents entre les zones littorale et pélagique. La variabilité spatio-temporelle de l'éclairement, de la quantité et de la qualité de la MOD observée dans les lacs peut donner lieu à une répartition inégale de la photosynthèse et de la croissance bactérienne. Malgré la présence d'une hétérogénéité spatiale dans le lac humique, les variations temporelles apparaissent plus importantes à considérer dans le cadre d'études lacustres.

## INTRODUCTION

Chromophoric dissolved organic matter (CDOM), the fraction of dissolved organic matter (DOM) that absorbs light, has been shown to affect underwater light regimes, thermal stratification and the productivity of lake ecosystems (Reche et al. 1998; Cole 1999; Caplanne and Laurion 2008). Since DOM can greatly influence the functioning of aquatic ecosystems (Williamson et al. 1999), its variability in quantity and quality appears as an important factor to consider.

In a lake, DOM can be allochthonous, rich in humic substances and largely derived from terrestrial environments, or it can be autochthonous, derived from *in situ* photosynthesis and grazing. Since soil microbes typically consumed most of its labile fraction, leaving only highly aromatic moieties streaming to the lake (Qualls and Haines 1992), allochthonous DOM is generally considered recalcitrant to microbial degradation (Hobbie 1988). In contrast, autochthonous DOM, which is less aromatic but richer in dissolved proteins molecules, constitutes a high-quality substrate for bacteria (Kritzberg et al. 2005). However, others studies have also showed the significant role of the terrestrial DOM as source of carbon for bacteria and the microbial food web (Pace et al. 2004).

Photodegradation of DOM will vary according to solar spectral irradiance and CDOM quantity and quality (Moran and Zepp 1997; Bertilsson and Tranvik 2000). The high aromaticity of humic acids (HA) and terrestrially derived fulvic acids (FA) renders them particularly light absorbent. However, microbial and algal FA have been shown to contain fewer chromophores than terrestrial FA (Thurman 1985; McKnight 1994). Hence, origin and aromaticity of dissolved organic molecules influence their photochemical reactivity (Kieber et al. 1990). Reciprocally, photodegradation, in addition to produce dissolved inorganic carbon (DIC), may change CDOM optical properties, splitting its molecules into a variety of photoproducts smaller in size than the parent ones (e.g., amino acids, peptides, formaldehyde, carbohydrates).

The nature of CDOM is recognized to be complex and to vary markedly in aquatic systems (Green and Blough 1994; Stedmon et al. 2000). However, spatial and temporal

heterogeneity of DOM occurring within a lake has rarely been investigated. Rivers are commonly recognized to present spatial heterogeneity that can occur vertically and horizontally on both lateral and longitudinal axes. For example, Frenette et al. (2003) showed significant bio-optical differences along the lateral transect of the fluvial lake Saint-Pierre (Canada). Also, Sabater et al. (1993) observed longitudinal variations in the bioavailability of DOC in the Ogeechee river (USA). In lakes, the majority of studies have involved sampling on one single station, typically situated in the pelagic zone, considering this area as the most representative portion of the lake. Yet, littoral zones are recognized as the most productive regions in lakes (Wetzel 2001) and sites of terrestrial inputs of nutrients and organic and inorganic materials. Some studies have considered temporal and/or spatial variability across lakes. For example, Effler et al. (1991), Gibson et al. (2001), Frenette & Vincent (2003) and Zhang et al. (2007) demonstrated significant differences in lake optical characteristics (DOC, CDOM, light attenuation), MacIntyre et al. 2002 showed spatial heterogeneity in thermal structures of lake Victoria and Kelly et al. 2001 found a significant temporal variability of the pCO<sub>2</sub> in NOLSS lakes.

In the present study, we have inspected the water column of two temperate lakes at several sites over the lakes during the summer 2005. Our objectives were to examine the spatial and temporal variability of light and CDOM quantity and quality and to determine the importance of considering this variability in limnological studies. Additionally, in the most heterogeneous lake, photodegradation experiments were performed simultaneously at two sites (littoral and pelagic), to determine if differences in CDOM reactivity could be observed. We used spectrophotometry and spectrofluorometry (synchronous fluorescence) to characterize DOM and identify changes that occurred along the summer and during experimental incubations.

## MATERIAL AND METHODS

**Study sites.** Clair and du Cordon are two typical oligotrophic (chlorophyll *a* 1.2 and 1.8 µgL<sup>-1</sup> respectively) and dimictic temperate lakes situated near Québec City (Québec, Canada). Clair is a headwater lake whereas du Cordon has an inflow and is regularly visited by fisherman. The study was undertaken from May to August 2005 at three sampling dates (May 31, June 20, August 7 for du Cordon and June 1 and 22 and August 9 for Clair). Water samples were taken in

the deepest part of lakes (site A) and on two littoral zones in each lakes (sites C and D), at the subsurface (0.2 m), in the epilimnion (2 m) and in the metalimnion (only for site A: 3.5 m for du Cordon; 3.5 m in June and 6 m in August for Clair). An overall description of lake optical properties was done by averaging all depths at sites A, C and D for all sampling dates (for this reason the standard deviation values presented could be important).

**Light and temperature.** Vertical light and temperature profiles were additionally performed twice in each lake (July 8 and August 7 in du Cordon and June 30 and August 9 in Clair) with a Satlantic Micropro profiler equipped with eight  $2\pi$  sensors measuring spectral downward scalar irradiance (305, 325, 340, 380, 443, 491, 555 and 670 nm). The instrument was deployed from the surface, horizontally (tilt near  $0^\circ$ ), and far from the shade of the boat. Profiles were done at several pelagic and littoral sites, named from A to J in Clair and from A to M in du Cordon (Fig. 1). Moreover, temperature measurements were provided continuously from June to September (nights and days) by two thermistors (Tidbit TBI32-05+37, Onset) installed at the surface and in the “stable” epilimnion (not influenced by diurnal stratification) at sites A, C and D. We used temperature gradients (between 0.3 m and 2 m in du Cordon or 0.3 and 2.5 m in site A of Clair) as indicators of surface warming and diurnal stratification (Caplanne and Laurion 2008).

**Dissolved organic matter.** DOC quantity and quality were determined at sites A, C and D of each lake. For DOM characterisation, water was filtered through 0.22  $\mu\text{m}$  sterile cellulose acetate filters (MFS) pre-rinsed with ultrapure water and lake water. Samples were stored at  $4^\circ\text{C}$  in the dark until analyzed within three months of collection. DOC concentration was measured by high temperature oxidation using a Shimadzu TOC-5000A calibrated with potassium biphtalate and with a detection limit of  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ . Spectroscopic measurements were run at natural pH and room temperature. To determine the chromophoric fraction of DOM (CDOM), absorbance scans over the wavelength range 200-800 nm were performed with a spectrophotometer (Cary 100, Varian) using 1 cm (du Cordon) and 10 cm (Clair) acid-cleaned quartz cuvettes on dual beam mode, at a speed of  $240 \text{ nm min}^{-1}$  with a slit width of 2 nm. Absorbance was measured at room temperature against ultrapure water that was changed every 10 scans. The exponential regression model  $a_\lambda = a_{320} e^{-S(\lambda - 320)}$  was applied to absorption coefficients from 320 to 460 nm to

obtain the absorption coefficient at 320 nm ( $a_{320}$ ) and the slope parameter  $S$ . The absorption coefficient  $a_{320}$  was used as an index of colored dissolved organic matter (CDOM) concentration and  $S$  was used to estimate changes in DOM quality.

Fluorometric analyses were performed on a spectrofluorometer (Cary Eclipse, Varian). The fluorescence emission over the range 400-700 nm was measured using an excitation wavelength at 370 nm with a slit width of 5 nm for both excitation and emission (McKnight et al. 2001). Data were corrected for the inner-filter effect according to Mobed et al. (1996) and the ultrapure water spectrum subsequently subtracted from the corrected data. Intensities were normalized to the area under the water Raman peak (excitation at 350 nm) and expressed in Raman units (RU). In this study, we used the maximum intensity of emission spectra ( $F_{\text{DOM}}$ , occurring around 465 nm) as a proxy for the quantity of fluorescent material. Synchronous fluorescence spectra (SF) were recorded over the excitation range 200-700 nm. Scans were acquired in synchronous mode with a slit width of 5 nm for both excitation and emission and with a constant difference between excitation and emission wavelengths of 14 nm (Belzile et al. 2002). The choice of this  $\Delta\lambda$  helps to better define the fluorescence signal of smaller chromophores and keeps the Raman peak separated from the fluorescence of these chromophores (zone A; Belzile et al. 2002), but possibly does not optimize the fluorescence of fulvic acids (zone B) and humic acids (zone C), which are better defined using larger  $\Delta\lambda$  (Sierra et al. 2005). Raw data were corrected as above and also expressed in Raman units. Peaks and zones of SF spectra were identified based on the literature. Peak I (280-315 nm), identified as aromatic amino acids (tryptophan or tyrosine-like; Coble 1996) and proteins-like compounds (Coble et al. 1990; Peuravuori et al. 2002) was named zone A and represents low molecular weight molecules related to biological activity like photosynthesis, detritic products and sloppy feeding. Peaks II (350-374 nm) and III (410-434 nm) are both identified by Peuravuori et al. (2002) as polycyclic aromatics with 3, 4 or 5 fused benzene rings and are typically indicative of fulvic acids (FA; Miano and Senesi 1992). They were grouped in zone B (350-434 nm), representing molecules of medium molecular weight coming from both autochthonous and allochthonous processes (Retamal et al. 2007). Finally, humic acids (HA), which have higher molecular weight and fluorescing at higher wavelengths, are represented by zone C (435-580 nm; Miano and Senesi 1992, Retamal et al. 2007; Chen et al. 2003). Integrated fluorescence intensities in each zone

were used to examine changes in the quality of DOM during photolysis. The gap of 35 nm between end of zone A (315 nm) and beginning of zone B (350 nm) was not considered because an unidentified peak of varying intensity occurred erratically in the SF spectra.

**Photodegradation experiments.** DOM photodegradation experiments were performed simultaneously at sites A and D in du Cordon lake, from July 14 to 19, 2005 with sub sampling on July 16. Over this period, the weather was sunny about half of the time. Water was taken from the surface (0.2 m depth) and sterilised through 0.22  $\mu\text{m}$  membrane filters (pre-rinsed Acropack 500 capsule, Gelman) to remove particles. Filtered water was incubated in 630 mL, acid-washed quartz tubes closed with a silicone stopper (covered with commercial teflon tape), and in Pyrex bottles for dark controls. Tubes were immersed horizontally on net platforms at 20 cm depth ensuring that no shading occurred. Three replicate quartz tubes were exposed to natural solar radiation and two replicate Pyrex bottles (wrapped into aluminium foil) were used for dark controls.

**Statistical analysis.** We analysed temporal and spatial heterogeneity of water temperature and light penetration using one and two way ANOVA, respectively. Temporal and spatial heterogeneity of DOC concentration,  $a_{320}$ , S,  $F_{\text{DOM}}$  and SF zones was analysed using two and three way ANOVA. The evolution of DOM parameters during photodegradation experiments performed at sites A and D was analysed using one way ANOVA, while t-test were used to examine changes between both sites. All statistics were conducted using SigmaStat version 3.1.

## RESULTS

**Lake optical properties.** Both lakes are dimictic, with an average seasonal epilimnion depth of 2.5 m in du Cordon and 3 m in Clair in 2005. In addition, they presented frequent diurnal stratification in the epilimnion, with signs of stability (i.e. with a temperature-stability criterion of  $0.2\text{ }^{\circ}\text{C m}^{-1}$ ) 80 and 64 % of the time during the sampling period respectively in du Cordon and Clair.



Water optical properties presented many differences between the two lakes. Diffuse attenuation coefficients ( $K_d$ ) for short UVA (325 nm) and blue light (443 nm) were respectively  $16 \pm 1$  and  $2.3 \pm 0.2 \text{ m}^{-1}$  in du Cordon and  $2.6 \pm 0.3$  and  $0.5 \pm 0.0 \text{ m}^{-1}$  in Clair (means values are from sites A to M in du Cordon A to J in Clair; Fig. 1). The corresponding 1 % irradiance depths ( $Z_{1\%}$ ) were  $0.3 \pm 0.0$  and  $2 \pm 0.1 \text{ m}$  in du Cordon and  $1.8 \pm 0.2$  and  $9 \pm 0.9 \text{ m}$  in Clair. DOC concentration was almost 3 times higher in du Cordon ( $4.6 \pm 0.3 \text{ mg L}^{-1}$ ) compared to Clair ( $1.6 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ ). DOM was almost 6 times more light absorbent and fluorescent in du Cordon with an average  $a_{320}$  of  $15.7 \pm 0.2 \text{ m}^{-1}$  and maximal fluorescence intensity ( $F_{\text{DOM}}$ ) of  $0.29 \pm 0.04 \text{ RU}$ , as compared to  $2.7 \pm 0.5 \text{ m}^{-1}$  and  $0.05 \pm 0.01 \text{ RU}$  in Clair. The spectral slope  $S$  was higher in Clair ( $0.0193 \pm 0.0012 \text{ nm}^{-1}$ ) than in du Cordon ( $0.0176 \pm 0.0002 \text{ nm}^{-1}$ ). Finally, synchronous fluorescence spectra (SF) showed that zones A, B and C represented 22, 45 and 33 % in du Cordon, and 63, 24 and 13 % of total fluorescence in Clair. These results showed that a large contribution from protein-like compounds (zone A) occurred in both lakes with a preponderance in Clair, the proxy for FA (zone B) was well represented in du Cordon and reduced in Clair, and the proxy for HA (zone C) was dominant in du Cordon and almost absent in Clair. However, we acknowledge that because of the small  $\Delta\lambda$  used, fulvic and humic acids fluorescence is less detectable than the signal from protein-like compounds. For all that, the lakes present two different optical environments in which to investigate temporal and spatial heterogeneity.

**Spatial and temporal heterogeneity in lakes.** Temperature measurements made during the summer showed that, in both lakes, temperature gradients between the surface and the “stable” epilimnion were significantly different among sites A, C and D ( $p < 0.05$ ), indicating a spatial heterogeneity in vertical thermal structure. The strongest temperature difference occurred in the littoral zone in du Cordon (mean  $\Delta T$  at sites A, C and D = 1.8, 1.8 and 2.1 °C, respectively) and in the pelagic zone in Clair (mean  $\Delta T$  at sites A, C and D = 1.2, 0.9 and 0.9 °C, respectively).

During the summer and among all sites,  $K_d$  values tend to decrease in both lakes, but differences were only significant for 380, 443 and 490 nm in du Cordon ( $p \leq 0.001$ ) and for 305, 325, 340 and 380 nm in Clair ( $p \leq 0.037$ ). For example, the highest differences between deepest and shallowest 1 % irradiance depth ( $Z_{1\%}$ ) were 0.08 m (325 nm) and 0.15 m (443 nm) in du Cordon (Fig. 2), whereas they were 0.04 and 0.33 m respectively in Clair (Fig. 3). Moreover,

statistical analysis showed that  $K_d(\lambda)$  at site C (littoral zone) of du Cordon was significantly lower than at sites M and L (for  $\lambda = 443$  nm;  $p \leq 0.0004$ ), and at sites A, B and L (for  $\lambda = 490$  nm;  $p \leq 0.0006$ ). That was not the case for any wavelength in Clair lake.

Temporal and spatial (vertical and horizontal) heterogeneity of DOM quantity (DOC) and quality ( $a_{320}$ , S,  $F_{\text{DOM}}$ , SF zones A, B and C) was observed in both lakes. We first calculated coefficients of variation (CV) for each variable (CV were computed from all data recorded at all depths of the 3 sites and for the 3 sampling dates). Results showed more elevated CV in Clair than in du Cordon for all DOM parameters (Table 1), indicating a higher variability in Clair. Statistical analyses were used to determine if the observed variability was temporal or spatial. Results showed that all of DOM variables changed temporally in both lakes, except for SF zones B and C in Clair (Table 2); moreover, chlorophyll *a* did not change temporally in either lake (Table 2). Between the first and the last sampling dates, decreases in colored ( $1 \text{ m}^{-1}$ ) and fluorescent (0.03 RU) material in Clair were half those in du Cordon ( $2.3 \text{ m}^{-1}$  and 0.06 RU respectively) (Table 3). However, on a relative scale, losses of  $a_{320}$  and  $F_{\text{DOM}}$  were smaller in du Cordon (in average 15 and 21 %) than in Clair (32 and 49 %). The spectral slope increased significantly in both lakes but more in Clair (11 % compared to 2 % in du Cordon). The highest significant losses in SF were in zone A in Clair (0.71 RU corresponding to 40 %) and in zone C in du Cordon (0.76 RU corresponding to 46 %) (Table 3).

Spatial variability was also observed in du Cordon (Tables 2 and 4). Vertically, DOM was on average 6 % more fluorescent ( $F_{\text{DOM}}$ ) and 12 % more humic rich (SF zone C) in the epilimnion than at the surface (or respectively 22 and 40 % in the metalimnion than at the surface). Horizontally, site A presented more protein-like compounds (zone A) than sites C and D. No spatial heterogeneity was statistically observed in Clair.

**Photodegradation experiments.** When the experiments were carried out, the percentages of incident short UVA and blue light at the incubation depth (20 cm) were respectively 5 and 61 % at both sites A and D. Figures 4 and 5 illustrate changes in optical properties during the experiments. Significant loss in  $a_{320}$  occurred at both sites ( $p \leq 0.001$ ) at rates of 0.34 and 0.43  $\text{d}^{-1}$  for sites A and D respectively (exponential decay model; Fig 4). Moreover, site D lost

statistically more colored material (18 %) than site A (12 %; t-test,  $p = 0.005$ ). The spectral slope increased at both sites (by about 3 and 4 % at sites A and D) but differences were only significant for site D between 16 and 19 July ( $p = 0.039$ ; Fig 5).  $F_{\text{DOM}}$  decreased significantly over the experiment by 26 and 23 % at sites A and D respectively ( $p \leq 0.006$ ), but these losses were similar between sites ( $p = 0.746$ ; Fig 5). Exposure to sunlight transformed the SF signal with decreases at all wavelengths but in different proportions for each zone (Fig. 6). Losses were significant ( $p \leq 0.001$ ) for zones B (37 %) and C (40 %) and similar between both sites ( $p \geq 0.323$ ). However, zone A increased by 17 and 11 % at sites A and D respectively (Fig 5), but changes were not significant ( $p \geq 0.072$ ). Results for zone A should be considered with caution, since this part of the SF spectra may have been affected by a signal coming from the silicone stoppers, even though spectra were corrected by silicone blanks performed a posteriori. In addition, it should be noted that although that water was filtered through 0.22  $\mu\text{m}$  filters to remove bacteria prior to the photodegradation experiments, samples contained on average  $0.18 \times 10^6$  bacteria  $\text{mL}^{-1}$  at both sites (compared to  $1.5 \times 10^6$   $\text{mL}^{-1}$  in natural unfiltered waters).

## DISCUSSION

Measurements of spatial variability in optical and chemical properties in lakes are relatively rare. The majority of limnological studies are carried out by sampling at one station, generally localised in the middle of the lake, and are undertaken during one or a few days in summer. In the present study, we investigated, between June and August, the horizontal (littoral versus pelagic), vertical and temporal heterogeneity of the water columns of two temperate lakes presenting distinct optical and chemical environments. We found that temporal and spatial variability was important in lakes and could have implications for DOM photochemistry and light exposure of the biota.

Both du Cordon and Clair lakes presented significant temporal variability in light attenuation during the summer. Interestingly, significant changes in transparency were observed at different wavelengths in du Cordon (blue region) than in Clair (UV region). As  $K_d$  is largely influenced by CDOM absorption (Laurion et al. 1997), these changes can be explained by looking at changes in DOM quality of both lakes. The higher increase in spectral slope and

decrease in zone A fluorescence along the summer observed in Clair indicate that most important losses in this lake were of smaller molecules absorbing at shorter wavelengths (Osburn et al 2001). Conversely, the higher decrease in zone C fluorescence (and  $F_{\text{DOM}}$ ) in du Cordon indicates more important losses in larger molecules absorbing at longer wavelengths. The higher transparency of Clair at the most effective DOM degradation wavelengths (around 350 nm as demonstrated in Vähätalo et al. 2000) leads to larger losses of DOM that is reactive to those shorter wavelengths, hence possibly more important increase in transparency (acting as a positive feedback).

In addition to the temporal variability in light transparency and DOM quantity and quality observed in both lakes, a small spatial heterogeneity was observed and maintained during the summer, especially in du Cordon. Temperature monitoring at sites A, C and D revealed a spatial heterogeneity in epilimnetic thermal gradients in both lakes, with a more stratified epilimnion at the center of Clair and in the littoral zone of du Cordon. The more abrupt slopes of littoral zones combined with more windy conditions occurring in Clair can explain why this lake was more stratified in its center, in contrast to du Cordon which presents more gentle slopes and less windy conditions at site D. This spatial heterogeneity in temperature was the only one observed in Clair, whereas spatial variations in light transparency and DOM characteristics were additionally observed in du Cordon (see Tables 2 and 4). On one hand, the pelagic zone (site A) presented more fluorescent material ( $F_{\text{DOM}}$ ) and particularly more protein-like compounds (SF zone A) than littoral zones (sites C and D), indicating a higher autochthonous production (photosynthesis, senescence and grazing) at the center of du Cordon. Chlorophyll *a* measured during the summer indeed showed higher values in the pelagic ( $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) than in the littoral zones ( $1.4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) of du Cordon. On the other hand, the middle of the epilimnion and the metalimnion of du Cordon contained more fluorescent material ( $F_{\text{DOM}}$ ), especially large molecules of humic acids (SF zone C), than did the surface water. Lower fluorescent DOM at the surface can be explained by its photodegradation in a relatively stable water column such as in du Cordon. Since short wavelengths are quickly absorbed in the water column of this lake, where for example UVA was attenuated by 99 % at 0.3 m depth, and since UV radiation is known to be most efficient in decomposing CDOM molecules, photodegradation processes should be reflected by CDOM profiles in a stratified water column. A possible explanation of the smaller spatial heterogeneity

of Clair lake is that it is more exposed to wind and probably more mixed, homogenizing water masses, temperature and bio-chemical variables.

In order to compare DOM reactivity between pelagic and littoral sites, DOM photodegradation experiments were performed in du Cordon lake where the most pronounced spatial heterogeneity in optical characteristics was observed. Significant changes occurred during the experiments at both sites for the majority of DOM descriptors ( $a_{320}$ ,  $S$ ,  $F_{\text{DOM}}$ , SF zones B and C). Despite the decrease of fluorescence in dark controls of SF zone A (10 and 14 % for sites A and D respectively; Fig 5), possibly due to a bacterial consumption of small and labile molecules (even though water was filtered on  $0.22 \mu\text{m}$ , smallest bacteria can pass through the filter), a small but notable increase was observed in exposed quartz tubes for sites A (17 %) and D (11 %). This result suggests, as does the increase in the spectral slope  $S$ , a cleavage of larger into smaller DOM molecules by solar radiation. Even if changes in the quality of DOM (SF zones) were not significantly different between sites, the higher loss in CDOM ( $a_{320}$ ) and increase in spectral slope  $S$  at site D compared to site A suggests a higher efficiency of photodegradation in the littoral zone. In our study, since the incident light exposure was similar at both sites, differences in photoreactivity observed between littoral and pelagic regions is likely due to their different CDOM nature.

Field data indicate that in both lakes, temporal variability is more important than spatial heterogeneity, especially in the clearer lake Clair. Because many environmental and biological factors change during the summer, like solar irradiance, precipitation, temperature, drainage basin vegetation, phytoplankton assemblages and primary production (Wetzel 2001), temporal variability of optical properties, like DOM quantity and quality, was expected. However, as in studies by Effler et al. (1991) in lake Champlain (USA) and Zhang et al. (2007) in lake Taihu (China), we also observed substantial spatial differences in light attenuation and DOM, but only in the most humic lake du Cordon. This lake presented distinct underwater light climate, thermal gradients and DOM quantity and quality at the different sites and depths sampled, which could have several implications in the lake. For example, diurnal stratification frequency differed between littoral (85 % of the time at site D) and pelagic regions (79 % at sites A). Increased length of UV exposure of plankton and DOM restricted in the micro-epilimnion (Lindell et al.

1996) can induce cellular damage and inhibition for phytoplankton and zooplankton (Herndl et al. 1993; Vincent and Roy 1993; Milot-Roy and Vincent 1994; Vincent and Neale 2000), and enhance DOM photodegradation (Gibson et al. 2001) and the production of reactive oxygen species (ROS) (Scully et al. 1996; Vincent and Belzile 2002). Moreover, the  $a_{320}$  loss rate measured during photodegradation experiments at site D of du Cordon was 26 % more elevated than at site A. Hence, at site D, we can expect a higher production of ROS and increased UV stress as compared to the center of the lake. In spite of the different efficiency of the photodegradation process, the light penetration was similar at both sites A and D, suggesting that this spatial heterogeneity did not influence the light availability for phytoplankton. In contrary, in du Cordon, the lower quantity of visible light received at site A than at site C at the end of the summer (10 % less blue-green light at 1 m depth or 4 % at the bottom (3 and 11 meters depth for site C and a respectively)), will likely affect phytoplankton and possibly macrophyte photosynthesis. Arrigo and Brown (1996), modelling how CDOM may change photosynthesis, showed that although the protection of CDOM against UVR enhanced primary production at the surface and at shallow depths, an overall decrease of integrated primary production was observed because of reduced light availability and euphotic depth.

The production of labile molecules associated with primary productivity or DOM photolysis is known to support bacterial growth (Lindell et al. 1995; Reche et al. 1998) and the overall productivity of the system (Thorpe and Delong 2002). Hence, according to the choice of site sampled to describe a lake, DOM photodegradation, microbial production and photosynthesis may differ. Nevertheless, it is important to highlight that spatial heterogeneity was limited to some variables in du Cordon and was almost absent in Clair, whereas temporal variability was elevated in both lakes. Kelly et al. (2001) observed a large temporal but low spatial variability in  $pCO_2$  contents of boreal lakes and concluded that sampling at only one site should be adequate even for lakes with complicated shoreline or island configurations. They indicated that additional sites may be necessary in bays where the circulation is restricted from the rest of the lake. Results by Zhang et al. (2007) support this conclusion for DOC characteristics that varied between the central lake basin and a connected bay. Considering these studies and our results, we believe that temporal variation is the most important factor to consider in lacustrine studies.

**ACKNOWLEDGEMENTS**

We thank D. Lemelin for field support and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT) and INRS for financial support.

**Table 1:** Coefficients of variation (CV) calculated on all data recorded for DOC,  $a_{320}$ , S,  $F_{DOM}$ , SF zone A, B and C and Chla on 3 sampling dates, at 3 sites (A, C and D) and at all depths for du Cordon and Clair lakes. CV were expressed in percentage.

	du Cordon	Clair
<b>DOC</b>	6	9
<b><math>a_{320}</math></b>	12	16
<b>S</b>	1	6
<b><math>F_{DOM}</math></b>	15	28
<b>SF zone A</b>	11	24
<b>SF zone B</b>	19	45
<b>SF zone C</b>	30	61
<b>Chla</b>	55	27

**Table 2:** Summary of  $p$  values from statistical analyses (3 way ANOVA) of DOC,  $a_{320}$ ,  $F_{DOM}$ , SF zones and Chla obtained on 3 sampling dates, at 3 sites (A, C and D) and 2 or 3 depths in du Cordon and Clair lakes.

Variables	du Cordon variability			Clair variability		
	Temporal	Vertical	Horizontal	Temporal	Vertical	Horizontal
DOC	<b>0.023</b>	0.248	0.207	<b>0.002</b>	0.072	0.446
$a_{320}$	<b>&lt;0.001</b>	0.054	0.212	<b>&lt;0.001</b>	0.46	0.311
S	<b>0.015</b>	0.367	0.705	<b>0.031</b>	0.732	0.899
$F_{DOM}$	<b>&lt;0.001</b>	<b>0.003</b>	0.091	<b>&lt;0.001</b>	0.101	0.192
SF zone A	<b>&lt;0.001</b>	0.094	<b>0.002</b>	<b>0.021</b>	0.263	0.611
SF zone B	<b>0.002</b>	0.073	0.181	0.041	0.252	0.308
SF zone C	<b>&lt;0.001</b>	<b>0.016</b>	0.07	0.101	0.2	0.399
Chla	0.067	0.076	0.182	0.091	0.251	0.347

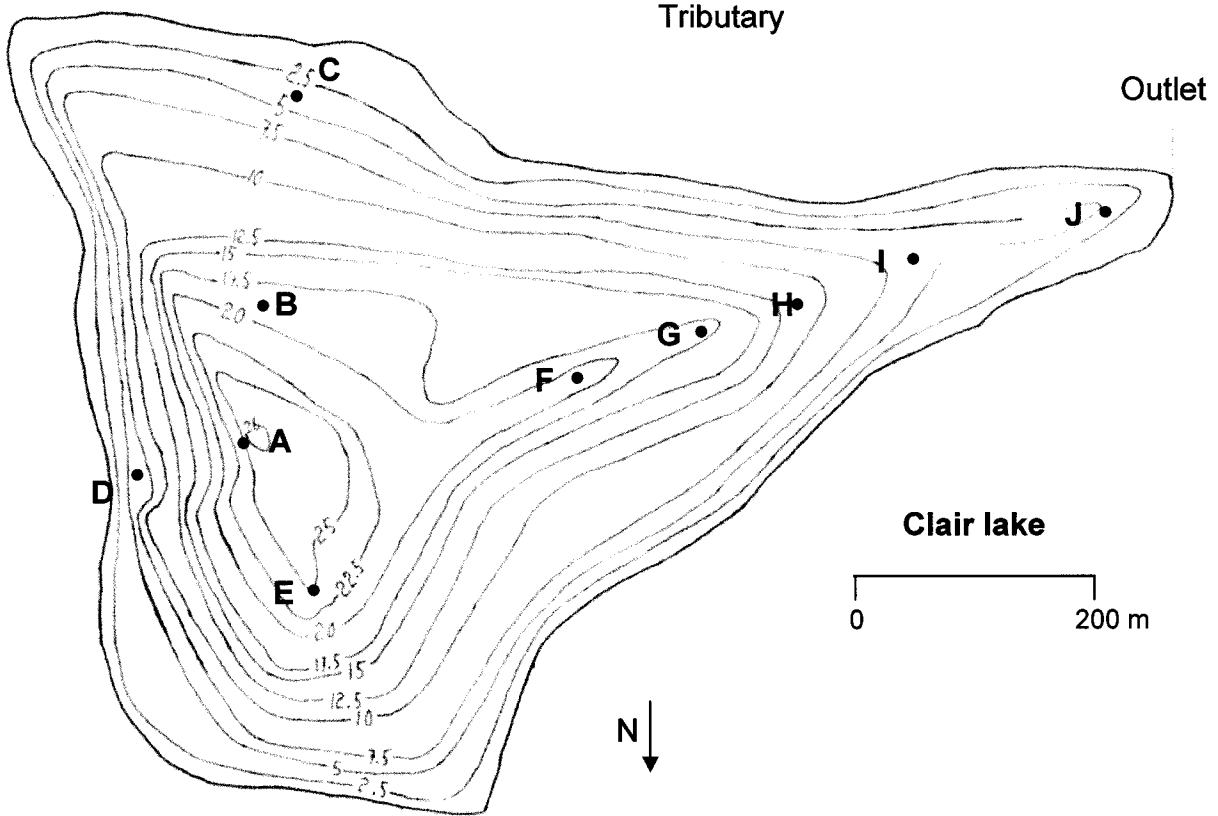
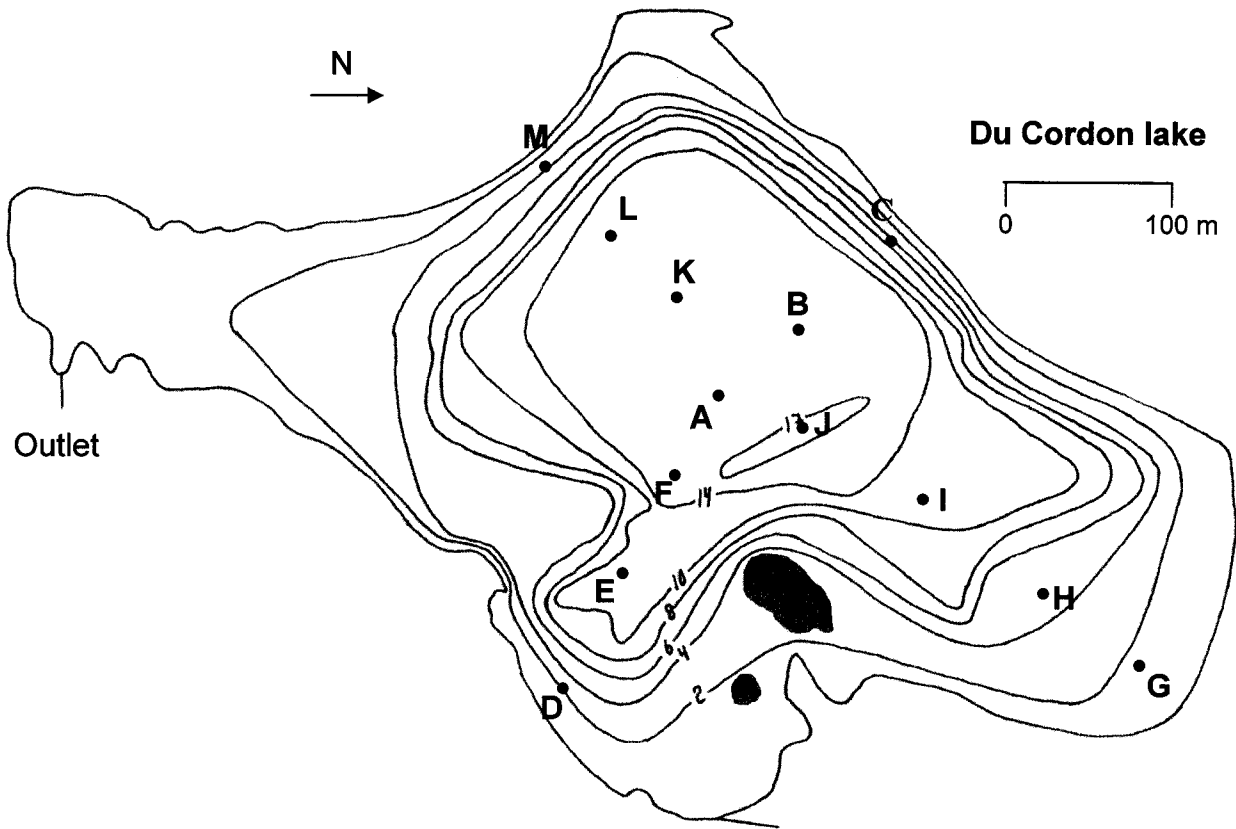


**Table 3:** Averaged values of  $a_{320}$ ,  $F_{DOM}$ , SF zones A, B and C and Chla at the first and the last sampling dates in du Cordon and Clair lakes. Values were averaged over sites and depths. RU means Raman units.

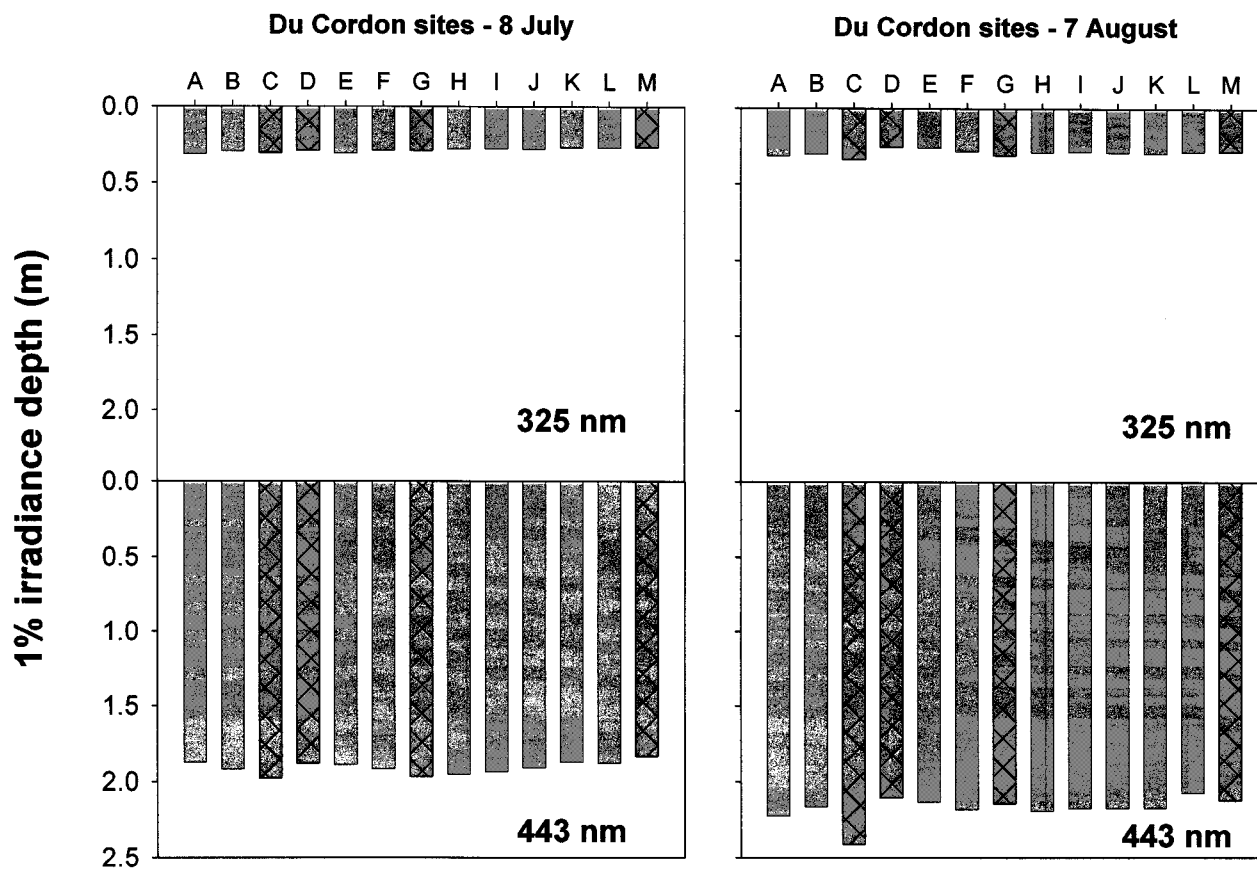
Variables	du Cordon		Clair	
	May 31	August 7	June 1	August 9
$a_{320}$ ( $m^{-1}$ )	$15.7 \pm 0.5$	$13.4 \pm 0.08$	$3.1 \pm 0.11$	$2.1 \pm 0.07$
S ( $nm^{-1}$ )	$0.0175 \pm 0.0001$	$0.0179 \pm 0.0001$	$0.0186 \pm 0.0012$	$0.0206 \pm 0.0003$
$F_{DOM}$ (RU)	$0.29 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.00$	$0.06 \pm 0.00$	$0.03 \pm 0.00$
SF zone A (RU)	$0.98 \pm 0.13$	$0.86 \pm 0.06$	$1.79 \pm 0.35$	$1.08 \pm 0.13$
SF zone B (RU)	$2.15 \pm 0.23$	$1.52 \pm 0.06$	$0.76 \pm 0.36$	$0.34 \pm 0.04$
SF zone C (RU)	$1.66 \pm 0.24$	$0.90 \pm 0.06$	$0.47 \pm 0.3$	$0.20 \pm 0.05$
Chla ( $\mu g.L^{-1}$ )	$2.0 \pm 1.3$	$1.2 \pm 0.3$	$1.2 \pm 0.3$	$1.0 \pm 0.1$

**Table 4:** Averaged values of  $a_{320}$ ,  $F_{DOM}$ , SF zones A, B and C and Chla in du Cordon lake. Surface (S), epilimnion (E) and metalimnion (M) values were averaged over time and sites, and sites A, C and D values were averaged over time and depths. RU means Raman units.

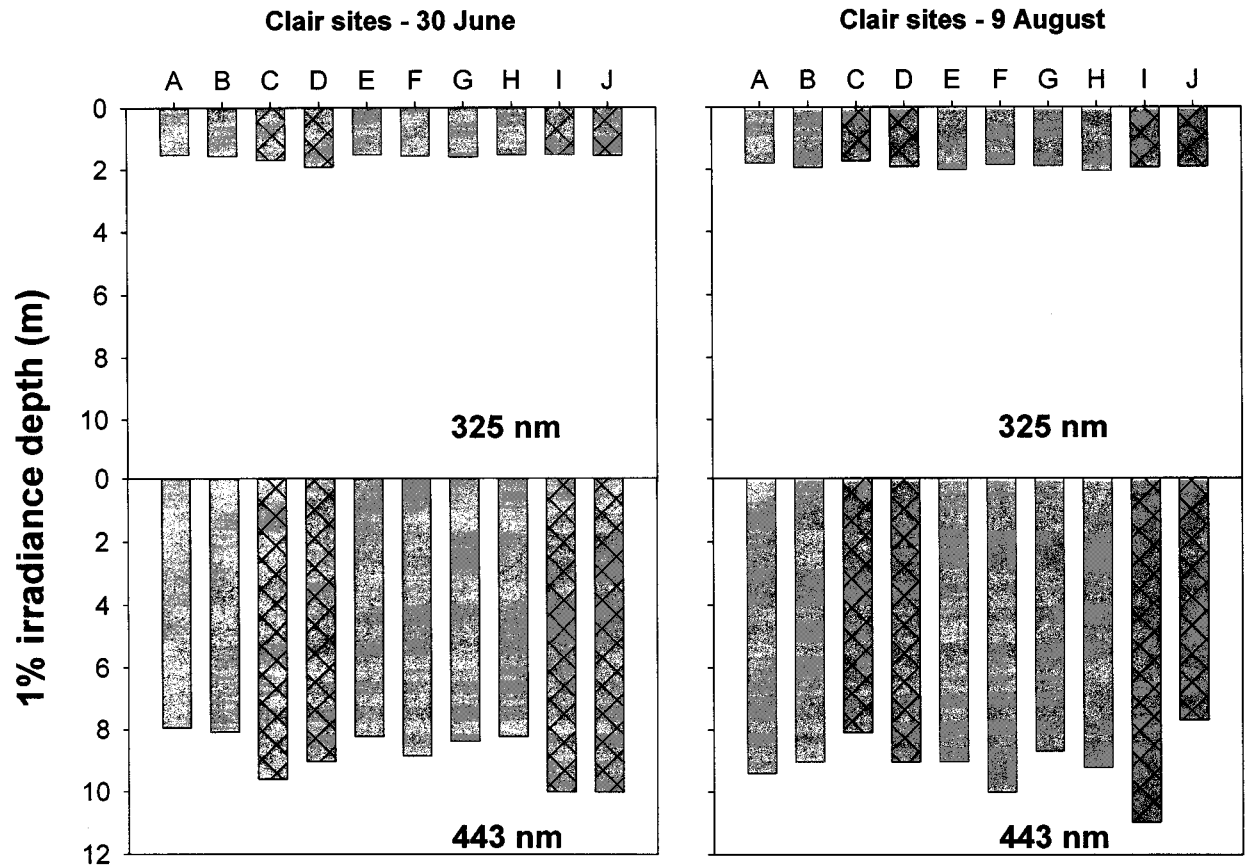
Variables	Vertical			Horizontal		
	S	E	M	site A	site C	site D
$a_{320}$ ( $m^{-1}$ )	$15.4 \pm 1.6$	$16.0 \pm 2.5$	$16.4 \pm 1.3$	$15.6 \pm 1.7$	$15.5 \pm 1.9$	$16.0 \pm 2.7$
$F_{DOM}$ (RU)	$0.27 \pm 0.03$	$0.29 \pm 0.05$	$0.33 \pm 0.03$	$0.27 \pm 0.03$	$0.28 \pm 0.04$	$0.29 \pm 0.06$
SF zone A (RU)	$0.96 \pm 0.11$	$0.94 \pm 0.09$	$0.91 \pm 0.17$	$1.01 \pm 0.13$	$0.91 \pm 0.05$	$0.93 \pm 0.1$
SF zone B (RU)	$1.86 \pm 0.3$	$1.99 \pm 0.4$	$2.36 \pm 0.43$	$1.88 \pm 0.32$	$1.88 \pm 0.26$	$2.02 \pm 0.46$
SF zone C (RU)	$1.31 \pm 0.33$	$1.47 \pm 0.5$	$1.84 \pm 0.52$	$1.30 \pm 0.34$	$1.35 \pm 0.31$	$1.52 \pm 0.55$
Chla ( $\mu g.L^{-1}$ )	$1.3 \pm 0.5$	$1.9 \pm 0.8$	$3.4 \pm 1.4$	$2.5 \pm 1.2$	$1.4 \pm 0.5$	$1.5 \pm 0.7$



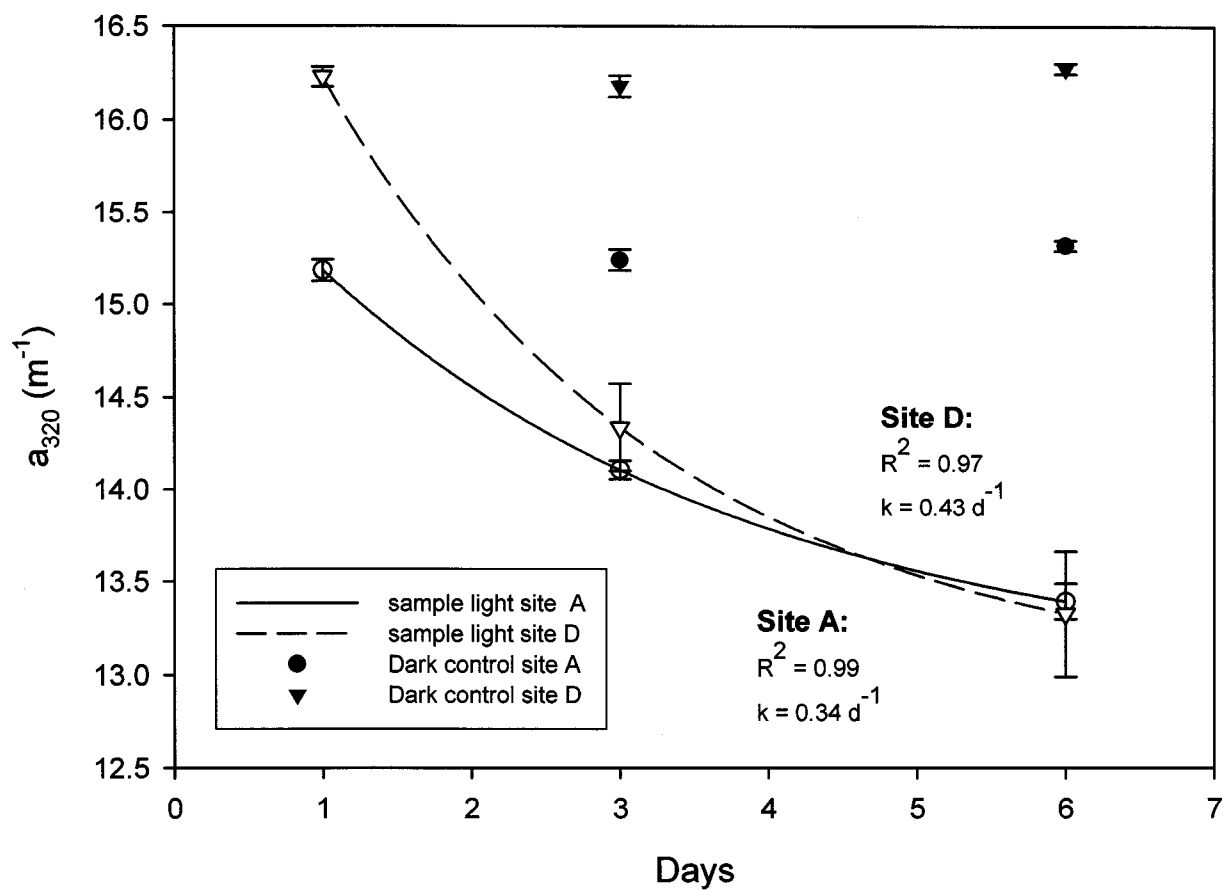
**Figure 1:** Maps of sampled lakes indicating the position of sampling stations for light and temperature profiles performed on July 8 and August 7 for du Cordon (a) and on June 30 and August 9, 2005 for Clair (b). Underlined stations (sites A, C and D) were also sampled for DOM characteristics on May 31, June 20 and August 7 for du Cordon and on June 1<sup>st</sup>, June 22 and August 9, 2005 for Clair.



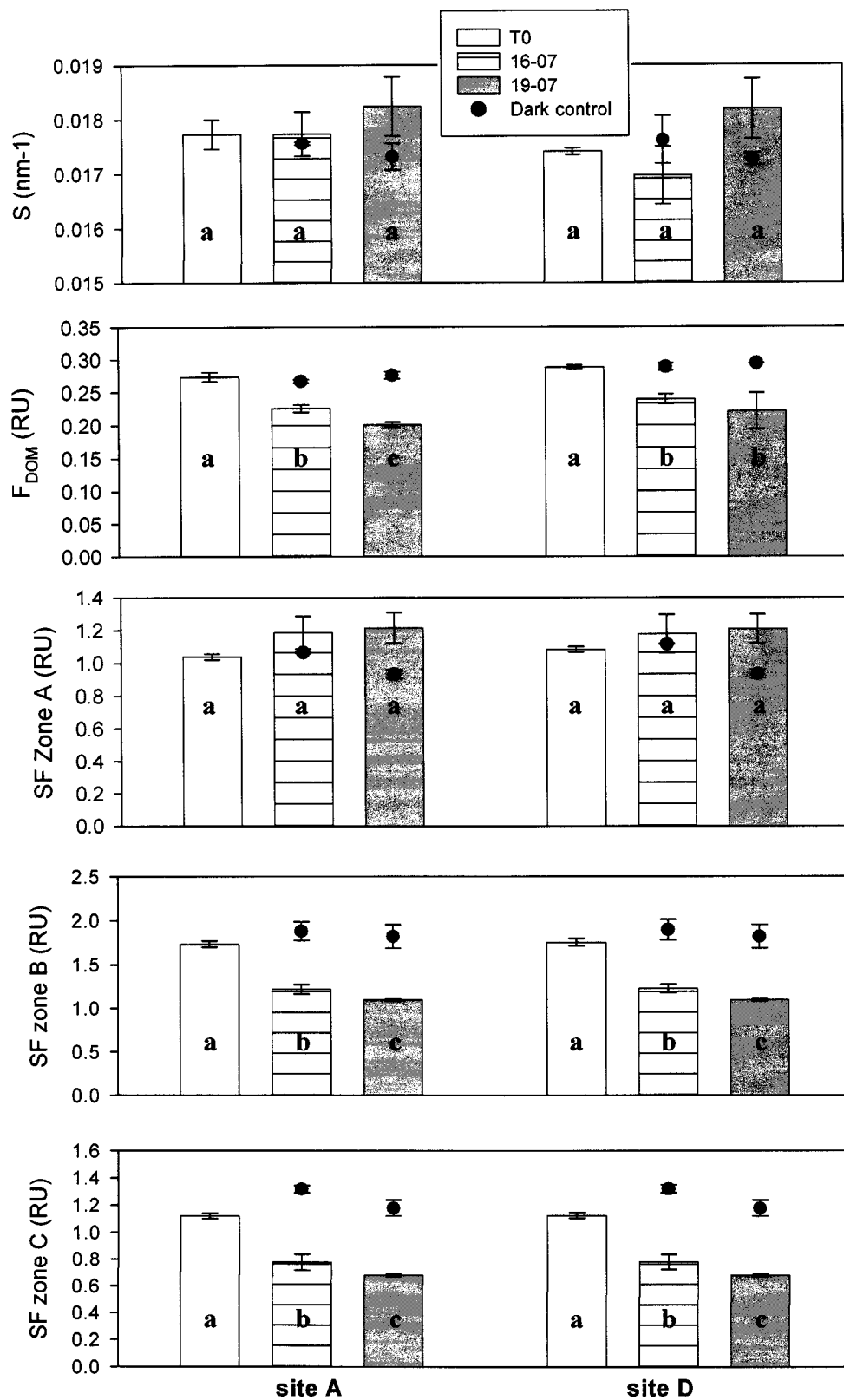
**Figure 2:** Depth where 1 % of incident light was measured for UV (325 nm) and blue (443 nm) photons at each sampled site of lake du Cordon. Hatched areas refer to littoral zones.



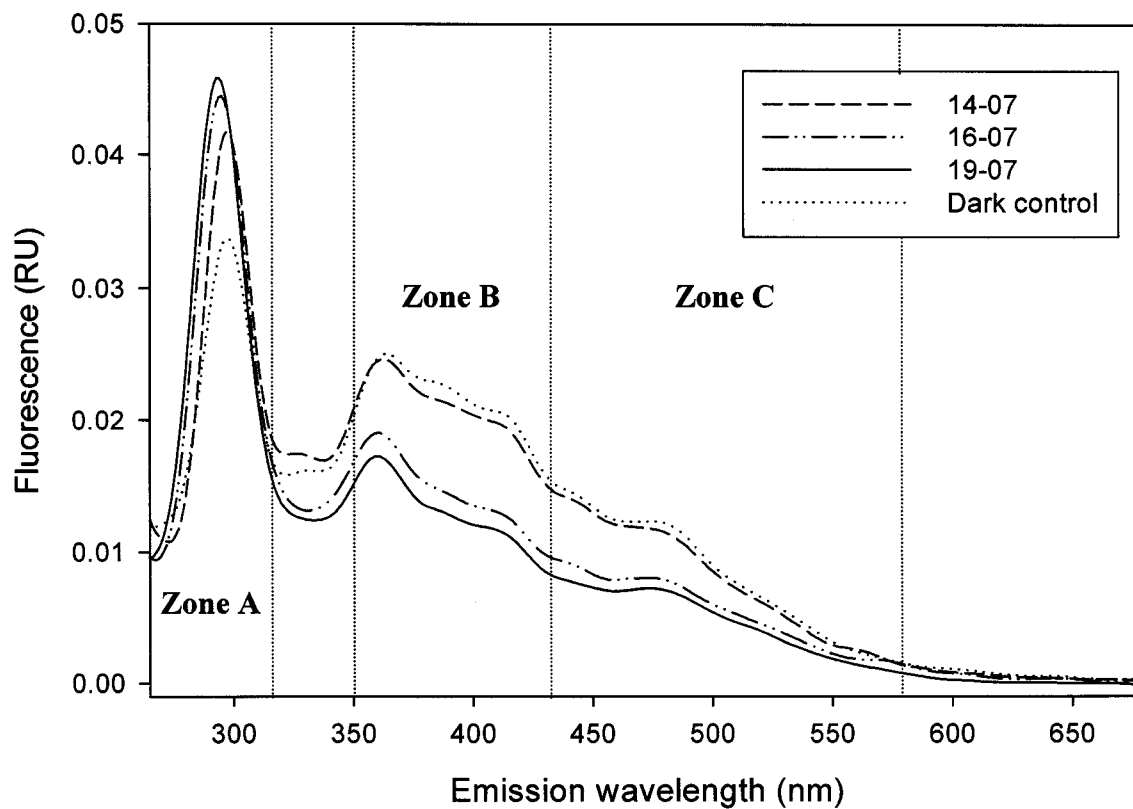
**Figure 3:** Depth where 1 % of incident light was measured for UV (325 nm) and blue (443 nm) photons at each sampled site of lake Clair. Hatched areas refer to the littoral regions.



**Figure 4:** Changes in  $a_{320}$  at sites A and D during photodegradation experiments performed in du Cordon lake. Error bars represent standard deviation of triplicate samples and duplicate controls.



**Figure 5:** Changes in S, F<sub>DOM</sub>, SF zones A, B and C at sites A and D during photodegradation experiments performed in du Cordon lake. Error bars represent standard deviation of triplicate samples and duplicate controls.



**Figure 6:** Synchronous fluorescence spectra at the beginning, middle and end of the photodegradation experiment at site D in lake du Cordon (similar spectra were obtained at site A). Synchronous fluorescence zones A, B and C are delimited.



## **Section 3**

### **Bibliographie**



- Amon, R.M.W., and Benner, R. 1996. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60: 1783-1792.
- Arnosti, C. 2003. Microbial extracellular enzymes and their role in dissolved organic matter cycling. *In* : S.E.G. Findlay and R.L. Sinsabaugh (Eds). *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter.* Academic Press. pp.315-337.
- Arrigo, K.R., and Brown, C.W. 1996. Impact of chromophoric dissolved organic matter on UV inhibition of primary productivity in the sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 140: 207-216.
- Azam, F., T. Fenchel, J. G. Gray, L. A. Meyer-Reill, F. Thinstad. 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 10: 257-263.
- Battin, T. J. 1998. Dissolved organic matter and its optical properties in a black water tributary of the upper Orinoco river, Venezuela. *Org. Geochem.* 28: 561-569.
- Bélanger, S. Xie, H., Krotkov, N. Larouche, P. Vincent, W.F., and Babin, M. 2006. Photomineralization of terrigenous dissolved organic matter in Arctic coastal waters from 1979 to 2003: interannual variability and implications of climate change. *Global Biogeochem. Cycles.* 20: GB4005.
- Belzile, C., Gibson, J.A.E., and Vincent, W.F. 2002. Colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon exclusion from lake ice: Implications for irradiance transmission and carbon cycling. *Limnol. Oceanogr.* 47: 1283-1293.
- Belzile, C. and Guo, L. 2006. Optical properties of low molecular weight and colloidal organic matter: Application of the ultrafiltration permeation model to DOM absorption and fluorescence. *Mar. Chem.* 98: 183-196.
- Beniston, M., Diaz, H.F., and Bradley, R.S. 1997. Climatic change at high elevation sites: an overview. *Climatic Change* 36: 233-251.
- Bertilsson, S., and Tranvick, L.J. 1998. Photochemically produced carboxylic acids as substrates for freshwater bacterioplankton. *Limnol. Oceanogr.* 43: 885-895.
- Bertilsson, S., and Tranvick, L.J. 2000. Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes. *Limnol. Oceanogr.* 45: 753-762.
- Bertilsson, S., and Jones Jr., J.B. 2003. Supply of dissolved organic matter to aquatic ecosystems: autochthonous sources. *In*: S.E.G. Findlay and R.L. Sinsabaugh (Eds). *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter.* Academic Press. pp.3-24.
- Borch, N.H., Deliat, G., Pujo-Pay, M., Stedmon, C. 2004. Fate of DOM in estuaries. *In*: M. Søndergaard and D.N. Thomas (Eds). *Dissolved Organic Matter (DOM) in aquatic Ecosystems: a study of European catchments and coastal waters. The Domaine project, Denmark:* pp. 43-50.

- Bukaveckas, P.A. and Driscoll, C.T. 1990. Effects of whole-lake addition on thermal stratification in three acidic Adirondack lakes. *Water, Air, Soil Pollut.* 59: 23-39.
- Caplanne, S., and Laurion, I. 2008. Effect of chromophoric dissolved organic matter on epilimnetic stratification in lakes. Accepted in *Aquat. Sci.* DOI 10.1007/s00027-007-7006-0.
- Carder, K.L., Steward, R.G., Harvey, G.R., and Ortnet, B. 1989. Marine humic and fulvic acids – Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. *Limnol. Oceanogr.* 34: 68-81.
- Chapin, F.S. III, McGuire, A.D., Randerson, J., Pielke, S.R., Baldocchi, D., Hobbie, S.E., Roulet, N., Eugster, W., Kasischke, E., Rastetter, E.B., Zimov, S.A., and Running, W.A. 2000. Arctic and boreal ecosystems of western North America as components of the climate system. *Global Change Biol.* 6 : 211-223.
- Chen, J., E.J. LeBoeuf, S. Dai, and B. Gu. 2003. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 50: 639-647.
- Coble, P.G., Green, S.A., Blough, N.V., and Gagosian, R.B. 1990. Characterization of dissolved organic matter in the Black sea by fluorescence spectroscopy. *Nature* 348: 432-435.
- Coble, P.G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51: 325-346.
- Cole, J.J., Caraco, N.F., Kling, G.W., and Kratz, T.K. 1994. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. *Science* 265: 1568-1570.
- Cole, J.J., and M.L. Pace. 1995. Why measure bacterial production? a reply to the comment by Jahnke and Craven. *Limnol. Oceanogr.* 40 : 441-444.
- Cole, J.J. 1999. Aquatic microbiology for ecosystem scientists: new and recycled paradigms in ecological microbiology. *Ecosystems* 2: 215-225.
- Cooper, W.J., Shao, C., Lean, D.R.S., Gordon, A.S., and Scully, F.E. 1994. Factors affecting the distribution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in surface waters. *In: L.A. Baker (Ed.). Environmental chemistry of lakes and reservoirs. Adv. Chem. Ser. 237. ACS, pp. 393-422.*
- Cornett, R.J., and Rigler, F.H. 1987. Decomposition of seston in the hypolimnion. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 44: 146-151.
- D'Arcy, P. 1993. Relations entre les propriétés du bassin versant, la morphométrie du lac et la qualité des eaux. M.Sc. Thesis, Institut national de la recherche scientifique, Québec, Qc, Canada, 73 p.
- De Haan, H., Jones, R.L., and Salonen, K. 1990. Abiotic transformations of iron and phosphate in humic lake water revealed by double-isotope labeling and gel filtration. *Limnol. Oceanogr.* 35: 491-497.

- De Lange, H.J., Morris, D.P., and Williamson, C.E. 2003. Solar ultraviolet photodegradation of DOC may stimulate freshwater food webs. *J. Plankton Res.* 25: 111-117.
- De Stasio, B.T.Jr., Hill, D.K., Kleinhans, J.M., Nibelink, N.P., and Magnuson, J.J. 1996. Potential effects of global climate change on small north temperature lakes: physics, fish and plankton. *Limnol. Oceanogr.* 41: 1136-1149.
- Del Giorgio, P.A., and Scarborough, G. 1995. Increase in the proportion of metabolically active bacteria along gradients of enrichment in freshwater and marine plankton: implications for estimates of bacterial growth and production rates. *J. Plankton Res.* 17: 1905-1924.
- Del Giorgio, P.A., Cole, J.J., and Cimleris A. 1997. Respiration rates in bacteria exceed phytoplankton production in unproductive aquatic systems. *Nature* 385: 148-151.
- Den Heyer, C., and Kalff, J. 1998. Organic matter mineralization rates in sediments: A within- and among-lake study. *Limnol. Oceanogr.* 43: 695-705.
- Dittmar, T., Whitehead, K., Minor, E.C., and Koch, B.P. 2007. Tracing terrigenous dissolved organic matter and its photochemical decay in the ocean by using liquid chromatography/mass spectrometry. *Mar. Chem.* 107: 378-387.
- Drabkova, M., Admiraal, W., and Marsalek, B. 2007. Combined exposure to hydrogen peroxide and light – Selective effects on cyanobacteria, green algae, and diatoms. *Environ. Sci. Technol.* 41: 309-314.
- Effler, S.W., Perkins, M.G., and Johnson, D.L. 1991. Optical heterogeneity in lake Champlain. *J. Great Lakes Res.* 17: 322-332.
- Fee, E.J. 1979. A relation between lake morphometry and primary productivity and its use in interpreting whole-lake eutrophication experiments. *Limnol. Oceanogr.* 24: 401-416.
- Fee, E.J., Hecky, R.E., Kasian, S.E.M., and Cruikshank, D.R. 1996. Effects of lake size, water clarity, and climatic variability on mixing depths in Canadian Shield lakes. *Limnol. Oceanogr.* 41: 912-920.
- Frederick, J.E., Snell, H.E., and Haywood, E.K. 1989. Solar ultraviolet radiation at the Earth's surface. *Photochem. Photobiol.* 50: 443-450.
- Freeman, C., Evans C.D., Monteith, D.T., Reynolds, B., and Fenner, N. 2001. Export of organic carbon from peat soils. *Nature* 412: 785.
- Frenette, J-J., and Vincent, W.F. 2003. Bio-optical variability in the littoral zone: local heterogeneity and implications for water quality monitoring. *In*: M. Kumagai, W.F. Vincent (Eds). *Freshwater management: global versus local perspectives* - Springer-Verlag (Tokyo). pp. 41-59.

- Frenette, J.-J., Arts, M.T., and Morin, J. 2003. Spectral gradients of downwelling light in a fluvial lake (Lake Saint-Pierre, St-Laurence River). *Aquatic Ecology* 37: 77-85.
- Gibson J.A.E., Vincent, W.F., and Pienitz, R. 2001. Hydrologic control and diurnal photobleaching of CDOM in a subarctic lake. *Arch. Hydrobiol.* 152: 143-159.
- Granéli, W., Lindell, M., and Tranvik, L. 1996. Photo-oxidative production of dissolved inorganic carbon in lakes of different humic content. *Limnol. Oceanogr.* 41: 698-706.
- Green, S.A., and Blough, N.V. 1994. Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 39: 1903-1916.
- Haag, W.R., and Mill, T. 1990. Survey of sunlight-produced transient reactants in surface waters. *In*: N.V. Blough and R.G. Zepp (Eds.). *Effects of solar ultraviolet radiation on biogeochemical dynamics in aquatic environments*. Technical Report. Woods Hole, Woods Hole MA Oceanographic Institution. pp. 82-88.
- Häder, D.-P., Kumar, H.D., Smith, R.C., and Worrest, R.C. 1998. Effects on aquatic ecosystems. *J. Photochem. Photobiol. B* 46: 53-68.
- Hansell, D.A. 2002. DOC in the global ocean carbon cycle. *In*: D.A. Hansell and C.A. Carlson (Eds). *Biogeochemistry of dissolved organic matter*. Academic Press, New York, USA, pp. 685-715.
- Hanson, P.C., Pollard, A.I., Bade, D.L., Predick, K., Carpenter, S.R., and Foley, J.A. 2004. A model of carbon evasion and sedimentation in temperate lakes. *Global Change Biol.* 10: 1285-1298.
- Hauer, F.R., Baron, J.S., Campbell, D.H., Fausch, K.D., Hostetler, S.W., Leavesley, G.H., Leavitt, P.R., McKnight D.M., and Stanford, J.A. 1997. Assessment of climate change and freshwater ecosystems of the rocky mountains, USA and Canada. *Hydrol. Processes.* 11: 903-924.
- Herndl, G.J., Müller-Niklas, G., and Frick, J. 1993. Major role of ultraviolet-B in controlling bacterioplankton growth in the surface layer of the ocean. *Nature* 361: 717-719.
- Hiriart, V., Greenberg, B.M., Guildford S.J., and Smith, R.E.H. 2002. Effects of ultraviolet radiation on rates of primary production by Lake Erie phytoplankton. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 59: 317-328.
- Hobbie, J.E. 1988. A comparison of the ecology of planktonic bacteria in fresh and salt water. *Limnol. Oceanogr.* 33: 750-764.
- Hope, D., Kratz, T.K., and Riera, J.L. 1996. Relationship between pCO<sub>2</sub> and dissolved organic carbon in Northern Wisconsin lakes. *J. Environ. Qual.* 25: 1442-1445.

- Houser, J.N., 2006. Water color affects the stratification, surface temperature, heat content, and mean epilimnetic irradiance of small lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 63: 2447-2455.
- Hu, C., Muller-Karger, F.E., and Zepp, R.G. 2002. Absorbance, absorption coefficient, and quantum yield: a comment on common ambiguity in the use of these optical concepts. *Limnol. Oceanogr.* 47: 1261-1267.
- Imberger, J., and Patterson, J. 1981. A dynamic reservoir simulation model: DYRESM 5. *In*: H.B. Fischer (Ed.). *Transport models for inland and coastal waters*. Academic Press, New York, pp. 310-361.
- Imberger, J. 1985. The diurnal mixed layer. *Limnol. Oceanogr.* 30: 737-770.
- Jansson, M., Bergström, A.-K., Blomqvist, P., and Drakare, S. 2000. Allochthonous organic carbon and phytoplankton/bacterioplankton production relationships in lakes. *Ecology* 81: 3250-3255.
- Jeffrey, S.W., and Welschmeyer, N.A. 1997. Spectrophotometric and fluorometric equations in common use in oceanography. *In*: S.W. Jeffrey, R.F.C. Mantoura, and S.W. Wright (Eds). *Phytoplankton pigments in oceanography*. UNESCO Publishing, Paris. pp. 597-615.
- Jonsson, A., Meili, M., Bergström, A-K, and Jansson, M. 2001. Whole-lake mineralization of allochthonous and autochthonous organic carbon in a large humic lake (Örträsket, N. Sweden). *Limnol. Oceanogr.* 46: 1691-1700.
- Jonsson, A., Karlsson, J., and Jansson, M. 2003. Sources of carbon dioxide supersaturation in clearwater and humic lakes in northern Sweden. *Ecosystems* 6: 224-235.
- Karlsson, J., Jansson, M., and Jonsson, A. 2002. Similar relationship between pelagic primary and bacterial production in clearwater and humic lakes. *Ecology*. 83: 2902-2910.
- Kelly, C.A., Fee, E., Ramlal, P.S., Rudd, J.W.M., Hesslein, R.H., Anema, C., and Schindler, E. U. 2001. Natural variability of carbon dioxide and net epilimnetic production in the surface waters of boreal lakes of different sizes. *Limnol. Oceanogr.* 46: 1054-1064.
- Kieber, R.J., Zhou, X., and Mopper, K. 1990. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: fate of riverine carbon in the sea. *Limnol. Oceanogr.* 35: 1503-1515.
- Kirchman, D., K'Neas, E., and Hodson, R. 1985. Leucine incorporation and its potential as a measure of protein synthesis by bacteria in natural aquatic systems. *Appl. Environ. Microb.* 49: 599-607.
- Kirk, J.T.O. 2000. *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*. Second edition, Cambridge University Press. 509 p.

- Kling, G.W., Kipphut, G.W., and Miller, M.C. 1991. Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets. *Science* 251: 298-301.
- Kortelainen, P., Rantakari, M., Huttunen, J.T., Mattsson, T., Alm, J., Juutinen, S., Larmola, T., Silvola, J., and Martikainen, P.J. 2006. Sediment respiration and lake trophic state are important predictors of large CO<sub>2</sub> evasion from small boreal lakes. *Global Change Biol.* 12: 1554-1567.
- Kou, L., Labrie D., and Chylek, P. 1993. Refractive indices of water and ice in the 0.65-2.5  $\mu\text{m}$  spectral range. *Appl. Opt.* 32: 3531-3540.
- Kritzberg, E.S., Cole, J.J., Pace, M.M., and Granéli, W. 2005. Does autochthonous primary production drive variability in bacterial metabolism and growth efficiency in lakes dominated by terrestrial C inputs? *Aquat. Microb. Ecol.* 38: 103-111.
- Kumagai, M., Nakano, S.-I., Jiao, C., Hayakawa, K., Tsujimura, S., Nakajima, T., Frenette, J.-J., and Quesada, A. 2000. Effect of cyanobacterial blooms on thermal stratification. *Limnol.* 1: 191-195.
- Laurion, I., Vincent, W.F., and Lean, D.R.S. 1997. Underwater ultraviolet radiation: development of spectral models for northern high latitude lakes. *Photochem. Photobiol.* 65: 107-114.
- Laurion, I. and Vincent, W. F. 1998. Cell size versus taxonomic composition as determinant of UV-sensitivity in natural phytoplankton communities. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1774-1779.
- Lee, C., S. M. Henrichs. 1993. How the nature of dissolved organic matter might affect the analysis of dissolved organic carbon. *Mar. Chem.* 41: 105-120.
- Lehmann, M.K., Davis, R.F., Huot, Y., and Cullen, J.J. 2004. Spectrally weighted transparency in models of water-column photosynthesis and photoinhibition by ultraviolet radiation. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 269: 101-110.
- Lindell, M.J., Granéli, W., and Tranvik, L.J. 1995. Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 40: 195-199.
- Lindell M.J., Granéli, H.W., and Tranvik, L.J. 1996. Effects of sunlight on bacterial growth in lakes of different humic content. *Aquat. Microb. Ecol.* 11: 135-141.
- MacDonald, G.M., Edwards, T.W.D., Moser, K.A., Pienitz, R., and Smol, J.P. 1993. Rapid response of treeline vegetation and lakes to past climate warming. *Nature.* 361: 243-246.
- MacIntyre, S., Roméro, J.R., and Kling, G.W. 2002. Spatial-temporal variability in surface layer deepening and lateral advection in an embayment of lake Victoria. *Limnol. Oceanogr.* 47: 656-671.
- Madronich, S., and Flocke, S.1999. The role of solar radiation in atmospheric chemistry. *In:* P. Boule (Ed.). *Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 1-26.



- Markager, S., and Vincent, W.F. 2000. Spectral light attenuation and the absorption of UV and blue light in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 45: 642-650.
- Mazumder, A., and Taylor, W. 1994. Thermal structure of lakes varying in size and water clarity. *Limnol. Oceanogr.* 39: 968-976.
- McKnight, D.M., Andrews, E.D., Spaulding, S.A., and Aiken, G.R. 1994. Aquatic fulvic acids in algal-rich Antarctic ponds. *Limnol. Oceanogr.* 39: 1972-1979.
- McKnight, D.M., and Aiken, G.R. 1998. Sources and age of aquatic humus. *In: D.O. Hessen and L.J. Tranvik (Eds). Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry.* Springer-Verlag, Berlin. pp. 9-39.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., and Andersen, D.T. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnol. Oceanogr.* 46: 38-48.
- Miano, T.M., and Senesi, N. 1992. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry. *Sci. Total Environ.* 117/118: 41-51.
- Miller, W.L., and Zepp, R.G. 1995. Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: significance to the oceanic organic carbon cycle. *Geophys. Res. Lett.* 22: 417-420.
- Milot-Roy, V. and W. F. Vincent, 1994. UV radiation effects on photosynthesis: the importance of near-surface thermoclines in a subarctic lake. *Arch. Hydrobiol. Beih.* 43: 171-184.
- Mobed, J.J., Hemmingsen, S.L., Autry, J.L., and McGown, L.B. 1996. Fluorescence characterization of IHSS Humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction. *Environ. Sci. Technol.* 30: 3061-3065.
- Moran, M.A., and Zepp, R.G. 1997. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 42: 1307-1316.
- Moran, M.A., Sheldon Jr., W.M., and Zepp, R.G. 2000. Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 45: 1254-1264.
- Morris, D.P., Zagarese, H., Williamson, C.E., Balseiro, E.G., Hargreaves, B.R., Modenutti, B., Moeller R., and Queimalinos, C. 1995. The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon. *Limnol. Oceanogr.* 40: 1381-1391.
- Morris, D.P., and Hargreaves, B.R. 1997. The role of photochemical degradation of dissolved organic carbon in regulating the UV transparency of three lakes on the Pocono plateau. *Limnol. Oceanogr.* 42: 239-249.

- Mulholland, P.J. 2003. Large-scale patterns in dissolved organic carbon concentration, flux, and sources. *In*: E.G. Findlay and R.L. Sinsabaugh (Eds). *Aquatic Ecosystems – Interactivity of dissolved organic matter*. Academic Press, San Diego (USA). pp. 139-159.
- Neale, P.J., Davis, R.F., and Cullen, J.J. 1998. Interactive effects of ozone depletion and vertical mixing on photosynthesis of Antarctic phytoplankton. *Nature* 392: 585-589.
- Nusch, E.A. 1980. Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. *Arch. Hydrobiol. Beih.* 14: 14-36.
- Obernosterer, I., and Benner, R. 2004. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon. *Limnol. Oceanogr.* 49: 117-124.
- Osburn, C.L., Morris, D.P., Thorn, K.A., and Moeller, R. E. 2001. Chemical and optical changes in freshwater dissolved organic matter exposed to solar radiation. *Biogeochemistry.* 54: 251-278.
- Pace, M.L., J.J. Cole. 2002. Synchronous variation of dissolved organic carbon and color in lakes. *Limnol. Oceanogr.* 47: 333-342.
- Pace, M.L., Cole, J.J., Carpenter, S.R., Kitchell, J.F., Hodgson, J.R., Van de Bogert, M.C., Bade, D.L., Kritzberg, E.S., and Bastviken, D. 2004. Whole-lake carbon-13 additions reveal terrestrial support of aquatic food webs. *Nature.* 427: 240-243.
- Pérez-Fuentetaja, A., Dillon, P.J., Yan, N.D., and McQueen, D.J. 1999. Significance of dissolved organic carbon in the prediction of thermocline depth in small Canadian Shield lakes. *Aquat. Ecol.* 33: 127-133.
- Peuravuori, J., Koivikko, R., and Pihlaja, K. 2002. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Res.* 36: 4552-4562.
- Pienitz, R., and Vincent, W.F. 2000. Effect of climate change relative to ozone depletion on UV exposure in subarctic lakes. *Nature* 404 : 484-487.
- Pope, R.P., and Fry, E.S. 1997. Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Appl. Opt.* 36: 8710-8723.
- Prairie, Y.T., Bird, D.F., and Cole, J.J. 2002. The summer metabolic balance in the epilimnion of southeastern Quebec lakes. *Limnol. Oceanogr.* 47: 316-321.
- Qualls, R.G., and Haines, B.L. 1992. Biodegradation of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 578-586.

- Quay, P.D., Broecker, W.S., Hesslein, R.H., and Schindler, D.W. 1980. Vertical diffusion rates determined by tritium tracer experiments in the thermocline and hypolimnion of two lakes. *Limnol. Oceanogr.* 25: 201-218.
- Quickenden, T.I. and J.A Irvin, 1980. The ultraviolet absorption spectrum of liquid water. *J. Chem. Phys.* 72: 4416-4428.
- Ragotzie, R.A., 1978. Heat budgets of lakes. *In: A. Lerman (Ed.). Lakes: chemistry, geology, physics.* Springer-Verlag, New York. pp. 1-20.
- Reche, I., Pace, M.L., Cole, J.J. 1998. Interactions of photobleaching and inorganic nutrients in determining bacterial growth on colored dissolved organic carbon. *Microb. Ecol.* 36: 270-280.
- Retamal, L., Vincent, W.F., Martineau, C., and Osburn, C.L. 2007. Comparison of the optical properties of dissolved organic matter in two river-influenced coastal regions of the Canadian Arctic. *Estuar., Coast. Shelf Sci.* 72: 261-272.
- Retamal, L., Bonilla, S., and Vincent, W.F. 2008. Optical gradients and phytoplankton production in the Mackenzie River and the coastal Beaufort Sea. *Polar Biol.* 31 : 363-379.
- Richard, C., and Canonica, S. 2005. Aquatic phototransformation of organic contaminants induced by colored dissolved natural organic matter. *In: P. Boule (Ed.). Handbook of Environmental Chemistry.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. pp. 299-323.
- Riera, J.L., Schindler, J.E., and Kratz, T.K. 1999. Seasonal dynamics of carbon dioxide and methane in two clear-water lakes and two bog lakes in northern Wisconsin, U.S.A. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 56: 265-274.
- Rodriguez, G.G., Phipps, D., Ishiguro, K., and Ridgway, H.F. 1992. Use of a fluorescent redox probe for direct visualization of actively respiring bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 1801-1808.
- Rouse, W.R., Douglas, M.S., Hecky, R.E., Hershey, A.E., Kling, G.W., Lesack, L., Marsh, P., McDonald, M., Nicholson, B.J., Roulet N.T., and Smol, J.P. 1997. Effects of climate change on the freshwaters of arctic and subarctic North America. *Hydrological Processes* 11: 873-902.
- Sabater, F., Meyer, J.L., and Edwards, R.T. 1993. Longitudinal patterns of dissolved organic carbon concentration and suspended bacteria density along a blackwater river. *Biogeochemistry* 21: 73-93.
- Schindler, D.W., Beaty, K.G., Fee, E.J., Cruikshank, D.R., Debruyne, E.R., Findlay, D.L., Linsey, G.A., Shearer, J.A., Stainton, M.P., and Turner, M.A. 1990. Effects of climatic warming on lakes of the central boreal forest. *Science* 250: 967-970.

- Schindler, D.W., Curtis, P.J., Parker, B.R., and Stainton, M.P. 1996a. Consequences of climate warming and lake acidification for UV-B penetration in North American boreal lakes. *Nature* 379: 705-708.
- Schindler, D.W., Bayley, S.E., Parker, B.R., Beaty, K.G., Cruikshank, D.R., Fee, E.J., Schindler, E.U., and Stainton, M.P. 1996b. The effects of climatic warming on the properties of boreal lakes and streams at the Experimental Lake Area, northwestern Ontario. *Limnol. Oceanogr.* 41: 1004-1017.
- Schindler, D.W., and Curtis, P.J. 1997. The role of DOC in protecting freshwaters subjected to climatic warming and acidification from UV exposure. *Biogeochemistry* 36: 1-8.
- Schindler, D.W., Curtis, P.J., Bayley, S.E., Parker, B.R., Beaty, K.G., and Stainton, M.P. 1997. Climate-induced changes in the dissolved organic carbon budgets of boreal lakes. *Biogeochemistry* 36: 9-28.
- Schwede-Thomas, S.B., Chin, Y-P., Dria, K.J., Hatcher, P., Kaiser, E., and Sulzberger, B. 2005. Characterizing the properties of dissolved organic matter isolated by XAD and C-18 solid phase extraction and ultrafiltration. *Aquat. Sci.* 67: 61-71.
- Scully, N.M., McQueen, D.J., Lean, D.R.S., and Cooper, W.J. 1996. Hydrogen peroxide formation: the interaction of ultraviolet radiation and dissolved organic carbon in lake waters along a 43-75°N gradient. *Limnol. Oceanogr.* 41: 540-548.
- Scully, N.M., Cooper, W.J., and Tranvik, L.J. 2003. Photochemical effects on microbial activity in natural waters: the interaction of Reactive Oxygen Species and dissolved organic matter. *FEMS Microb. Ecol.* 46: 353-357.
- Serreze, M.C., Walsh, J.E., Chapin, F.S.III, Osterkamp, T., Dyurgerov, M., Romanovsky, V., Oechel, W.C., Morison, J., Zhang, T., and Barry, R.G. 2000. Observational evidence of recent change in the northern high-latitude environment. *Climatic Change* 46: 159-207.
- Shao, C., Cooper, W.J., and Lean, D.R.S. 1994. Singlet oxygen formation in lake waters from mid-latitudes. *In: G.R. Helz, R.G. Zepp and D.G. Crosby (Eds.). Aquatic and surface photochemistry.* Lewis Publ., Florida. pp. 207-221.
- Sierra, M.M.D., Giovanela, M., and Soriano-Sierra, E.J. 2000. Fluorescence properties of well-characterized sedimentary estuarine humic compounds and surrounding pore waters. *Env. Technol.* 21: 979-988.
- Sierra, M.M.D., Giovanela, M., Parlanti, E., and Soriano-Sierra, E.J. 2005. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere* 58:715-733.
- Sierszen, M.E., McDonald, M.E., and Jensen, D.A. 2003. Benthos as the basis for arctic lake food webs. *Aquat. Ecol.* 37: 437-445.

- Smith, D.C., and Azam, F. 1992. A simple, economical method for measuring bacterial protein synthesis rates in seawater using 3H-leucine. *Mar. Microb. Food Webs* 6: 107-114.
- Snucins, E., and Gunn, J. 2000. Interannual variation in the thermal structure of clear and colored lakes. *Limnol. Oceanogr.* 45: 1639-1646.
- Sobek, S., Algesten, G., Bergström, A-K., Jansson, M., and Tranvik, L.J. 2003. The catchment and climate regulation of pCO<sub>2</sub> in boreal lakes. *Global Change Biol.* 9: 630-641.
- Sommaruga-Wögrath, S., Koinig, K.A., Schmidt, R., Sommaruga, R., Tessadri R., and Psenner, R. 1997. Temperature effects on the acidity of remote alpine lakes. *Nature* 387: 64-67.
- Sommaruga, R., Psenner, E., Schaffner, K.A. Koinig and Sommaruga-Wögrath, S. 1999. Dissolved organic carbon concentration and phytoplankton biomass in high-mountain lakes of the Austrian Alps: potential effect of climatic warming on UV underwater attenuation. *Arctic, Antarc. Alp. Res.* 31: 247-253.
- Stedmon, C.A., Markager, S., and Haas, H. 2000. Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51: 267-278.
- Stedmon, C.A., and Markager, S. 2005. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnol. Oceanogr.* 50: 686-697.
- Stefan, H.G., Hondzo, M., Fang, X., Eaton J.G., and McCormic, J.H. 1996. Simulated long-term temperature and dissolved oxygen characteristics of lakes in the north-central United States and associated fish habitat limits. *Limnol. Oceanogr.* 41: 1124-1135.
- Stewart, A.J., and Wetzel, R.G. 1980. Fluorescence: absorbance ratios – a molecular-weight tracer of dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 25: 559-564.
- Thorp, J.H., and DeLong, M.D. 2002. Dominance of autochthonous autotrophic carbon in food webs of heterotrophic rivers. *Oikos.* 69: 543-550.
- Thruman, E.M. 1985. Aquatic humic substances. *In: E.M. Thruman. (Ed.). Organic geochemistry of natural waters.* M. Nijhoff/W. Junk. Netherlands. pp. 273-361.
- Twardowski, M.S., Boss, E., Sullivan J.M., and Donaghay, P.L. 2004. Modelling the spectral shape of absorption chromophoric dissolved organic matter. *Mar. Chem.* 89: 69-88.
- Urabe, J., Yoshida, T., Gurung, T. B., Sekino, T., Tsugeki, N., Nozaki, K., Maruo, M., Nakayama, E., Nakanishi, M. 2005. The production-to-respiration ratio and its implication in lake Biwa, Japan. *Ecol. Res.* 20: 367-375.

- Vadeboncoeur, Y., Jeppesen, E., Vander Zanden, M.J., Schierup, H.H., Christoffersen K., and Lodge, D.M. 2003. From Greenland to green lakes: cultural eutrophication and the loss of benthic pathways in lakes. *Limnol. Oceanogr.* 48: 1408-1418.
- Vähätalo, A.V., Salkinoja-Salonen, M., Taalas, P., and Salonen, K. 2000. Spectrum of the quantum yield for photochemical mineralization of dissolved organic carbon in a humic lake. *Limnol. Oceanogr.* 45: 664-676.
- Vähätalo, A.V., and Wetzel, R.G. 2004. Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months-years) exposures. *Mar. Chem.* 89: 313-326.
- Valentine, R.L., and Zepp, R.G. 1993. Formation of carbon monoxide from the photodegradation of terrestrial dissolved organic carbon in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 27: 409-412.
- Vincent, W.F., Neale, P.J., and Richerson, P. 1984. Photoinhibition: algal responses to bright light during diel stratification and mixing in a tropical alpine lake. *J. Phycol.* 20: 201-211.
- Vincent, W.F., and Roy, S. 1993. Solar UV-B and aquatic primary production: damage, protection and recovery. *Environ. Rev.* 1:1-12.
- Vincent, W.F., and Pienitz, R. 1996. Sensitivity of high-latitude freshwater ecosystems to global change: temperature and solar ultraviolet radiation. *Geoscience Canada* 23: 231-236.
- Vincent, W.F., and Neale, P.J. 2000. Mechanisms of UV damage to aquatic organisms. *In: Mora S.J., de Demers S., Vernet M. (Eds). The effects of the UV radiation in the marine environment. Cambridge University Press, Cambridge.* pp. 149-176.
- Vincent, W.F., and Belzile, C. 2002. UV radiation and arctic ecosystems. *In: D.Hessen (Ed.). UV effects on aquatics microbial food webs in northern lakes and rivers. Ecological Studies. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.* pp.137-155.
- Vinebrooke, R.D., and Leavitt, P.R. 1998. Direct and interactive effects of allochthonous dissolved organic matter, inorganic nutrients, and ultraviolet radiation on an alpine littoral food web. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1065-1081.
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamashi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., and Mopper, K. 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4702-4708.
- Weiss, R.F. 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2: 203-215.
- Westerhoff, P., Chen, W., and M. Esparza. 2001. Organic compounds in the environment. *J. Environ. Qual.* 30: 2037-2046.

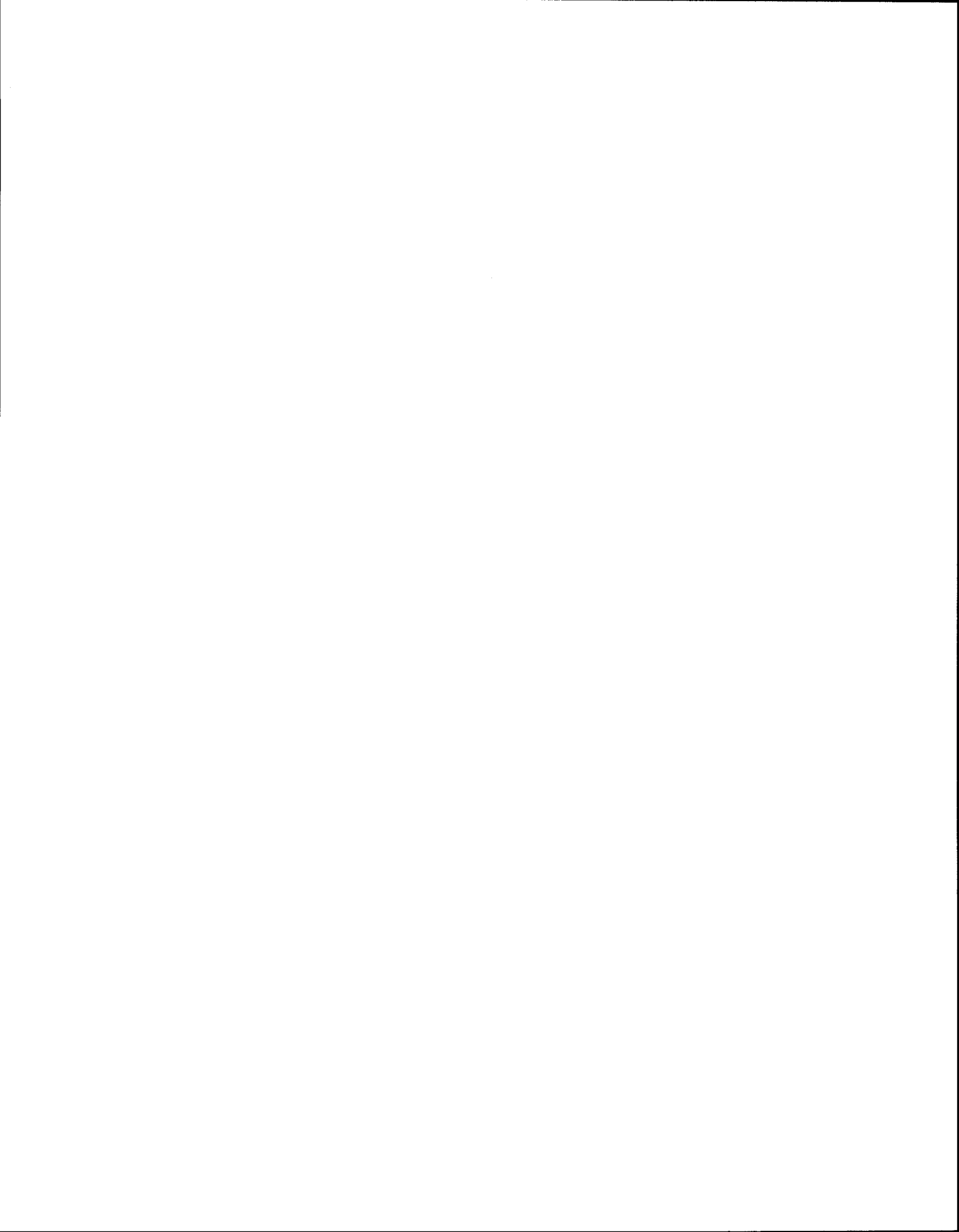
- Wetzel, R.G., Hatcher, P.G., and Bianchi, T.S. 1995. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnol. Oceanogr.* 40: 1369-1380.
- Wetzel, R.G., 2001. *Limnology, Lake and River Ecosystems*, Third edition, Academic Press, San Diego. 1006 p.
- Whitehead R.F., de Mora S., Demers S., Gosselin M., Monfort P., and Mostajir B. 2000. Interactions of ultraviolet-B radiation, mixing, and biological activity on photobleaching of natural chromophoric dissolved organic matter: A mesocosm study. *Limnol. Oceanogr.* 45: 278-291.
- Williamson, C.E., Stemberger, R.S., Morris, D.P., Frost, T.M., and Paulsen, S.G. 1996. Ultraviolet radiation in North American lakes: attenuation estimates from DOC measurements and implications for plankton communities. *Limnol. Oceanogr.* 41: 1024-1034.
- Williamson, C.E., Morris, D.P., Pace, M.L., and Olson, O.G. 1999. Dissolved organic carbon and nutrients as regulators of lake ecosystems: resurrection of a more integrated paradigm. *Limnol. Oceanogr.* 44: 795-803.
- Wissel, B., Boeing, W.J., and Ramcharan, C.W. 2003. Effects of water color on predation regimes and zooplankton assemblages in freshwater lakes. *Limnol. Oceanogr.* 48: 1965-1976.
- Woodward, F.I., and Lomas, M.R. 2004. Vegetation dynamics-simulating responses to climatic change. *Biol. Rev.* 79: 643-670.
- Xenopoulos, M.A., and Bird, D.F. 1997. Effect of acute exposure to hydrogen peroxide on the production of phytoplankton and bacterioplankton in a mesohumic lake. *Photochem. Photobiol.* 66: 471-478.
- Xenopoulos, M.A., Prairie Y.T., and Bird, D.F. 2000. Influence of ultraviolet-B radiation, stratospheric ozone variability, and thermal stratification on the phytoplankton biomass dynamics in a mesohumic lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 57: 600-609.
- Xenopoulos, M.A., and Schindler, D.W. 2001. The Environmental Control of Near-Surface Thermoclines in Boreal Lakes. *Ecosystems* 4: 699-707.
- Xenopoulos, M.A., Lodge, D.M., Frentress, J., Kreps, T.A., Bridgham, S.D., Grossman, E., and Jackson, C.J. 2003. Regional comparisons of watershed determinants of dissolved organic carbon in temperate lakes from the Upper Great lakes region and selected regions globally. *Limnol. Oceanogr.* 48: 2321-2334.
- Xenopoulos, M.A., and Schindler, D.W. 2003. Differential responses to UVR by bacterioplankton and phytoplankton from the surface and the base of the mixed layer. *Freshwater Biol.* 48: 108-122.

- Yan, D.N., 1983. Effects of changes in pH on transparency and thermal regimes of Lohi Lake, near Sudbury, Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40: 621-626.
- Zhang, Y., and Prepas, E.E. 1996. Regulation of the dominance of planktonic diatoms and cyanobacteria in four eutrophic hardwater lakes by nutrients, water column stability, and temperature. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 53: 621-633.
- Zhang, Y., Qin, B., Zhu, G., Zhang, L., and Yang, L. 2007. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) absorption characteristics in relation to fluorescence in lake Taihu, China, a large shallow subtropical lake. *Hydrobiologia* 581: 43-52.
- Zepp, R.G., and Schlotzhauer, P.F. 1981. Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water. 3. Spectroscopic properties of humic substances. *Chemosphere* 10: 479-486.



## **Section 4**

### **Annexes**

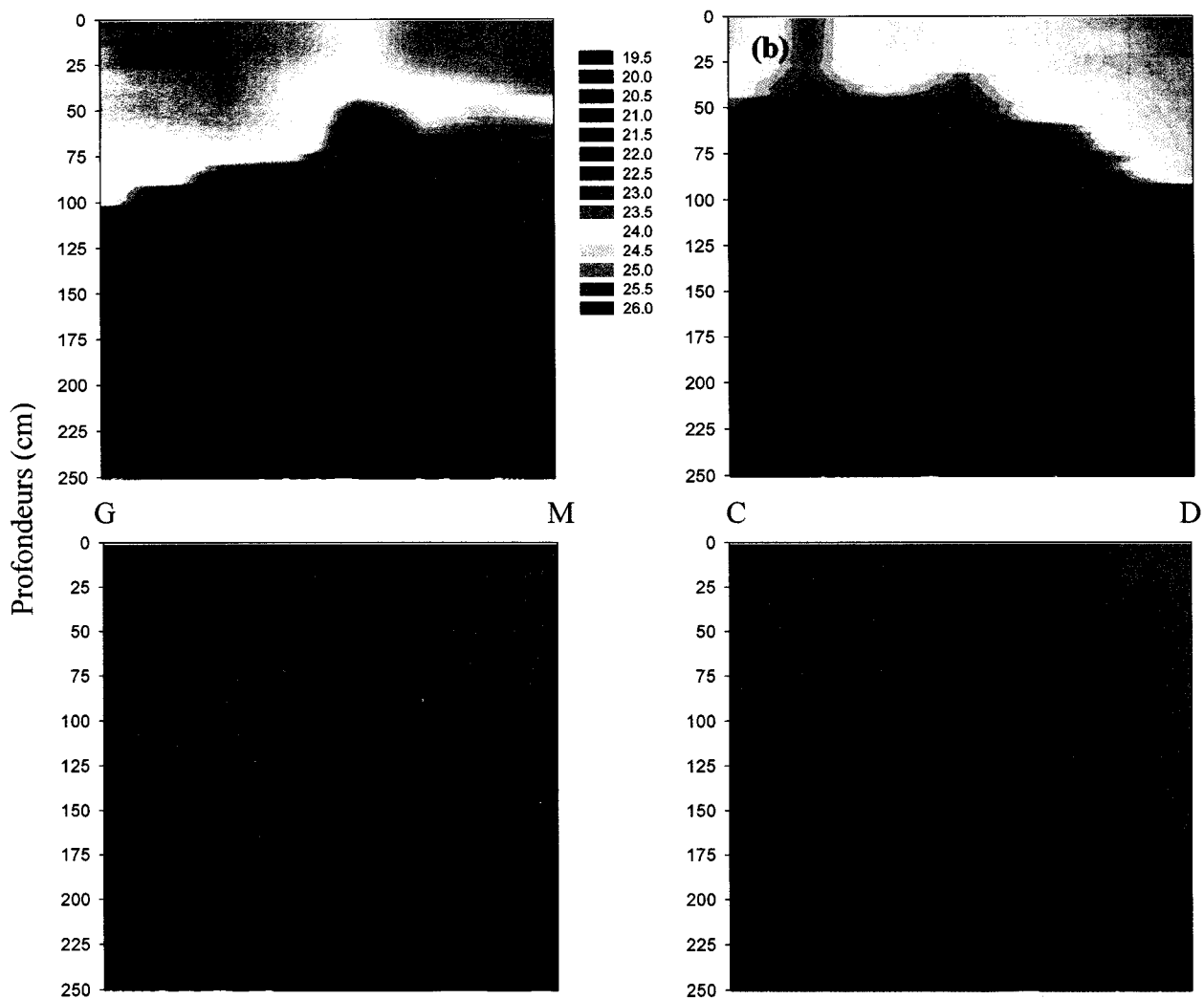


**Tableau A1** : Concentrations des cations et anions des lacs du Cordon et Clair (Juillet 2005). S, E et M sont les abréviations désignant respectivement la surface, l'épilimnion et le métalimnion. Les colonnes intitulées « moy blcs » sont les moyennes des blancs.

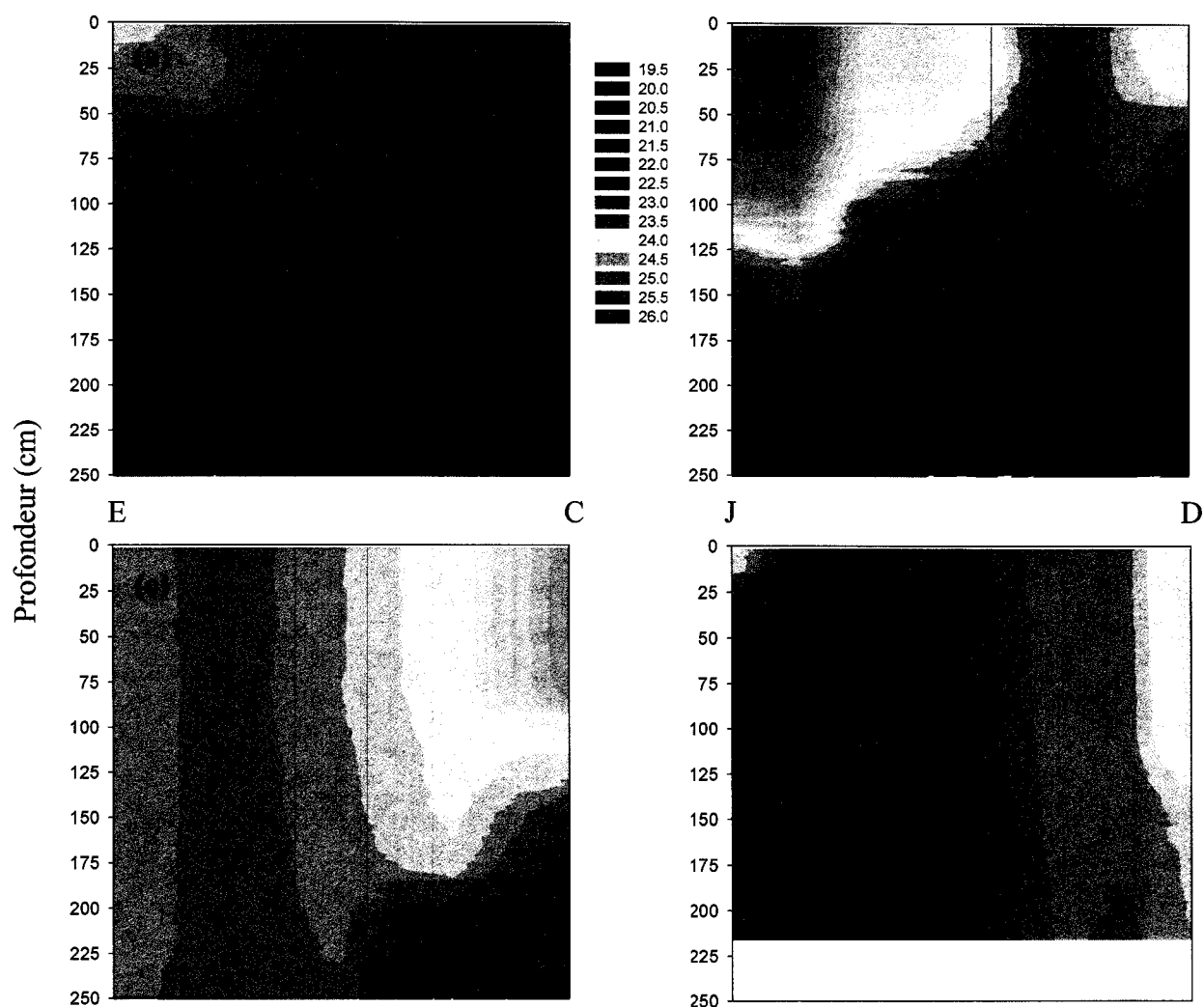
variables	moy blcs	Du Cordon			moy blcs	Clair		
		S	E	M		S	E	M
Al (mg L <sup>-1</sup> )	0.009	0.100	0.101	0.103	0.009	0.026	0.024	0.025
Ca (mg L <sup>-1</sup> )	0.049	1.560	1.518	1.594	0.153	1.985	2.004	1.936
Fe (mg L <sup>-1</sup> )	0.013	0.077	0.071	0.080	0.002	0.004	0.044	0.004
K (mg L <sup>-1</sup> )	0.031	0.864	0.867	0.483	0.083	1.272	0.413	0.414
Mg (mg L <sup>-1</sup> )	0.015	0.261	0.257	0.264	0.030	0.406	0.408	0.400
Mn (mg L <sup>-1</sup> )	0.000	0.010	0.010	0.010	0.002	0.001	0.025	0.000
Na (mg L <sup>-1</sup> )	0.035	0.608	0.587	0.611	0.326	0.845	0.847	1.014
Zn (mg L <sup>-1</sup> )	0.002	0.014	0.006	0.008	0.005	0.004	0.005	0.003
F (mg L <sup>-1</sup> )	< 0.002	0.037	0.033	0.036	< 0.002	0.052	0.051	0.050
Cl (mg L <sup>-1</sup> )	0.019	0.679	0.657	0.337	0.259	1.063	0.280	0.324
NO <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	0.036	< 0.025	< 0.025	0.045	0.040	< 0.025	0.040	0.036
PO <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.05	< 0.02	< 0.02	< 0.02
SO <sub>4</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	0.032	2.926	2.797	2.778	0.056	3.579	3.562	3.492

**Tableau A2:** Propriétés optiques de la MOD, nombre de bactéries totales (BT), production bactérienne (PB) et pH des lacs du Cordon et Clair échantillonnés respectivement le 19 et 21 juin 2006. E, M et H sont les abréviations désignant respectivement l'épilimnion, le métalimnion et l'hypolimnion.

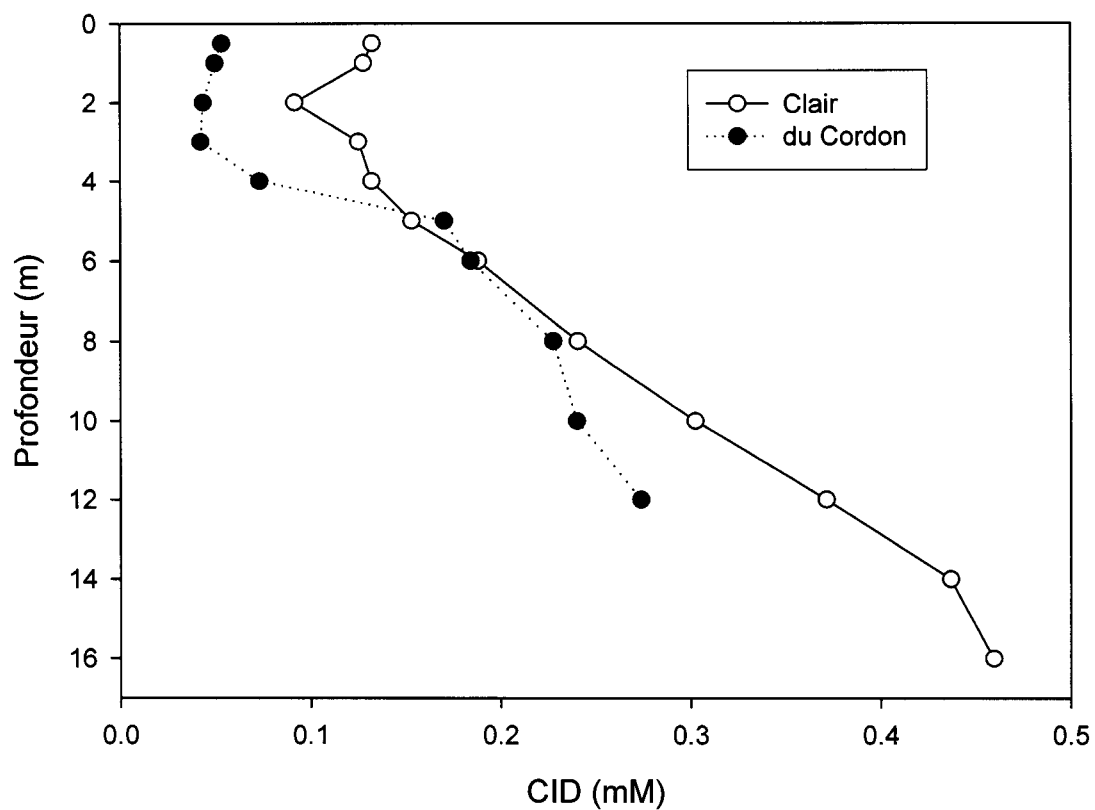
variables	Du Cordon			Clair		
	E	M	H	E	M	H
COD (mg L <sup>-1</sup> )	4.2	3.9	4.1	2.4	1.8	1.5
a <sub>320</sub> (m <sup>-1</sup> )	12.9	15	17.5	3.4	3.5	2.7
S (nm <sup>-1</sup> )	0.0172	0.0166	0.0169	0.0183	0.0176	0.0204
F <sub>DOM</sub> (RU)	0.21	0.3	0.37	0.05	0.08	0.07
SF zone A (RU)	0.82	0.75	0.76	0.45	0.41	0.31
SF zone B (RU)	1.85	2.28	2.94	0.68	0.75	0.73
SF zone C (RU)	1.37	1.79	2.43	0.51	0.53	0.54
BT (10 <sup>3</sup> Bact mL <sup>-1</sup> )	3371	3167	2361	3649	2246	4931
PB (picomol Leu L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	34	11	5	9	6	4
pH	6.88	6.81	5.89	7.3	6.98	6.23



**Figure A1** : Structures thermiques épilimnétiques mesurées en différents sites du lac du Cordon. Les figures (a) et (b) correspondent aux profils de température effectués le 8 juillet 2005 entre les sites G et M, et C et D, respectivement. Les figures (c) et (d) correspondent aux profils de température effectués le 7 août 2005 entre les sites G et M, et C et D, respectivement. Les positions des sites sont sur la figure 1 de l'article 3.



**Figure A2 :** Structures thermiques épilimnétiques mesurées en différents sites du lac Clair. Les figures (a) et (b) correspondent aux profils de température effectués le 30 juin 2005 entre les sites E et C, et J et D, respectivement. Les figures (c) et (d) correspondent aux profils de température effectués le 9 août 2005 entre les sites E et C, et J et D, respectivement. Les positions des sites sont sur la figure 1 de l'article 3 ; il est à noter qu'un profil supplémentaire a été fait après le point E, dans la zone littorale située la plus au nord, afin de compléter la section C-E.



**Figure A3** : Profils de carbone inorganique dissous des lacs du Cordon (19 juin 2006) et Clair (21 juin 2006).