

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE EAU TERRE ENVIRONNEMENT

**SOURCES D'HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) DANS LA
RÉGION DES SABLES BITUMINEUX DE L'ATHABASCA : APPROCHES ISOTOPIQUES**

Par Josué Jules JAUTZY

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

Sciences de la terre

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne :	Dr Pierre Francus Université du Québec INRS-ETE
Examinateurs externes :	Dr Derek C. G. Muir Environnement Canada
	Dr Greg F. Slater McMaster University
Directeur de recherche :	Dr Jason M. E. Ahad Commission géologique du Canada
Codirecteur de recherche :	Dr Charles Gobeil Université du Québec INRS-ETE

À Grand Papa

« *The history of man is dominated by, and reflects, the amount of available energy.* »

Frederick Soddy, 1920

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche n'auraient pu être réalisés sans la confiance accordée par mon directeur de thèse qui m'a donné l'opportunité de rejoindre son équipe de recherche et de travailler sur ce sujet passionnant. Merci Jason pour tout ce que tu as pu m'apporter durant ces 4 ans et demi. Ta prose, ton enthousiasme, ton expertise et ta combativité scientifique de tous les instants m'ont apporté une formation sans pareil et sur mesure pour le jeune casque à pointe que je suis. Je mesure la chance énorme que j'ai eu de pouvoir discuter et rencontrer mon directeur de thèse quasiment quotidiennement! Un énorme merci à mon codirecteur Charles Gobeil également! Merci pour ton intégrité scientifique, ta grande expérience, ta disponibilité sans failles et ta rigueur. Merci de m'avoir poussé dans mes retranchements scientifiques et de m'avoir incité à lever le nez du guidon au bon moment.

Je voudrais également remercier l'équipe du δ-lab de la CGC à Québec. Hooshang, Merci! Merci pour la transmission de ton savoir de labo en géochimie organique, pour ses soirées passées ensemble au labo à jaser science, développement analytique, géopolitique mondiale, etc. Merci Anna de m'avoir fait confiance et enseigné tous les secrets de ces magnifiques bebelles que sont les IRMS. En tant que petit fils de mécano alsacien, j'ai tout particulièrement apprécié le fait que tu m'ais laissé mettre les mains dans le cambouis, bricoler, bidouiller. Merci Marc, pour tout ce que tu as pu me transmettre tant au niveau scientifique qu'au niveau humain, pour toutes ses discussions politiques tard le soir, ta bonne humeur et ta grande expérience. Merci à Joëlle, Marie Christine et à Jade pour leurs patientes face à mon indiscipline maladive vis-à-vis des règlements de labo et leurs disponibilités de tous les instants. Une mention toute spéciale à mon Isotopiste préférée Martine Savard, je sais que sans toi rien de tout cela n'aurait été possible, merci de te battre pour la science. Plus que des collègues de travail, vous êtes devenus pour moi des amis et je ne saurais l'oublier.

I would like to thank particularly the members of my thesis jury, for taking a little bit of their time to evaluate this work and the translator of the Section IV of the manuscript.

Merci au Gouvernement du Canada d'avoir financé ce projet et d'avoir permis la publication de ces résultats.

Je voudrais remercier tous mes collègues et amis des deux côtés de la grande mare et au milieu du fleuve pour leurs soutiens. Mention spéciale à Poilu, pour les claques derrière la nuque qui m'ont fait redescendre sur terre quand il le fallait.

Merci à ma famille, De Pope, De Mome, les frangines et frangins qui m'ont toujours supporté durant toute ma scolarité et m'ont donné le goût du questionnement, la curiosité et les outils nécessaires pour en arriver là.

Mes derniers remerciements et non les moindres sont destinés à ma douce, qui a su partager les moments de joie et me soutenir dans les moments difficiles durant plus de la moitié de mon parcours universitaire maintenant. La thèse étant parfois très prenante et moi, parfois pénible tu as beaucoup de mérite et sans toi, même avec les plus gros financements du monde, tout ça n'aurait pas été possible.

RÉSUMÉ

Cette thèse de doctorat s'inscrit au sein du projet CORES (Coal & Oil Sands Resources Environmental Sustainability) mis en place par Ressources Naturelles Canada (RNCan). Elle vise à différencier les contributions des sources naturelles des sources anthropiques d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en utilisant des séquences sédimentaires lacustres de la région des sables bitumineux de l'Athabasca (AOS) dans le nord de l'Alberta, Canada. Le développement rapide des activités d'extraction minières ainsi que de valorisation des AOS dans cette région induit par la demande mondiale croissante en ressources fossiles a fait émerger un certain nombre de questions environnementales au sujet de l'impact de ces opérations. L'une de ces questions particulièrement préoccupantes, concerne l'étendue des émissions de polluants organiques telles que les HAP, un groupe de molécules toxiques dont certaines sont connues ou suspectées comme étant cancérigènes. La vaste région impactée par ces opérations d'extraction du bitume enregistre un dépôt d'un mélange de sources complexe d'HAP en raison de l'existence de sources minières et naturelles étroitement intriquées telles que les feux de forêt et l'érosion de dépôts de ressources fossiles dans les bassins versants des rivières Peace et Athabasca. Par conséquent, une compréhension approfondie des sources d'HAP contribuant au « background » naturel ainsi qu'une approche de différenciation de source à haute résolution est nécessaire pour pouvoir appréhender l'impact des activités minières dans cette région.

Alors que des preuves de dépôt atmosphérique d'HAP ont été démontrées à proximité (c.-à-d., ~ 50 km) du cœur des opérations d'extraction et de valorisation des sables bitumineux, la nature exacte des source(s) prédominantes ainsi que l'étendue géographique du dépôt de ces contaminants organiques sont encore débattues. De plus, l'évaluation et la quantification de l'accumulation potentielle d'HAP liées à l'exploitation minière en aval dans le delta Peace-Athabasca (PAD), sont limitées par un manque d'information concernant la contribution des apports non liés aux activités minières provenant du bassin versant de la rivière Peace.

Par conséquent, afin d'affiner la différenciation des sources d'HAP, de comprendre l'étendue géographique de leurs dépôts et d'apporter des informations supplémentaires quant à leur bruit de fond naturel dans la région des AOS, cette étude propose l'application de diverses techniques d'analyse isotopique à l'échelle moléculaire en utilisant des séquences sédimentaires lacustres amalgamées. Les échantillons ont été prélevés dans quatre lacs différents afin de couvrir la variabilité géographique de la contribution des sources dans cette région et pour fournir un enregistrement chronologique des apports d'HAP prédatant le début du développement industriel à grande échelle de l'exploitation des AOS (c.-à-d., ~ 1967).

Tout d'abord, une reconstitution chronologique de la répartition des sources d'HAP a été réalisée à l'aide de sédiments lacustres datés provenant de deux lacs de tête situés à environ 40 et 55 km à l'est de la zone principale des activités minières à ciel ouvert. Les concentrations des 16 HAP prioritaires de l'Environmental Protection Agency (EPA) en plus des rétène, dibenzothiophène (DBT) et de six groupes alkylés ont été mesurées tout au long de ces carottes de sédiments. Et, c'est avec l'aide de ratios diagnostiques d'HAP et des signatures isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) mesurées sur des HAP individuels que les sources potentielles associées à l'observation d'un dépôt croissant d'HAP au cours des 30 dernières années dans ces lacs ont été étudiées (Section III, Article 1).

Dans un second temps, les doubles signatures isotopiques ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) du phénanthrène ont été mesurées dans une séquence de sédiments lacustres datée

provenant d'un lac situé dans le secteur Athabasca du PAD (c.-à-d., ~ 150 km au nord du centre principal des opérations minières). Une comparaison a ensuite été effectuée avec une gamme de sources potentielles d'HAP dans la région (c.-à-d., coke de pétrole résiduel issu de la valorisation du bitume : petcoke – échantillon non disponible pour l'article 1 –, les feux de forêt et le bitume d'AOS). Cette comparaison a été suivie d'une approche statistique bayésienne afin de modéliser la répartition des sources en fournissant une reconstitution de l'évolution chronologique des contributions relatives de ces dernières (Section III, Article 3).

Pour finir, des mesures d'abondances naturelles du carbone radioactif (^{14}C) au niveau moléculaire ont été effectuées sur une séquence sédimentaire amalgamée provenant d'un méandre mort situé dans le secteur Peace du PAD et sensible aux crues de la rivière Peace. Ces analyses ont servi à discriminer les contributions relatives des sources naturelles d'HAP alkylés (biomasse fossile et moderne) dérivées du bassin versant de la rivière Peace tout au long des ~ 50 dernières années. Ce lac étant situé dans le bassin versant de la rivière Peace, il n'enregistre aucun apport d'HAP provenant des activités d'extraction ou de l'érosion naturelle des gisements d'AOS transporté au sein du bassin versant de la rivière Athabasca. Cette technique analytique particulière a permis d'apporter des informations supplémentaires concernant le « background » d'HAP dans le PAD (Section III, Article 2).

Ces travaux de recherche ont permis de démontrer l'efficacité de ces méthodes d'analyses isotopiques à l'échelle moléculaire à des fins de différenciation de sources d'émissions de HAP dans cette région (Section III, Articles 1, 2 et 3). De manière plus spécifique, les résultats de cette étude ont démontré que les lacs situés à environ 50 km du cœur des opérations d'exploitation du bitume ont enregistré un apport croissant d'HAP pétrogénique très probablement lié aux émissions de poussières d'AOS ou de particules de coke de pétrole (c.-à-d., résidus des étapes de valorisation du bitume : petcoke) dues à l'érosion éolienne des mines à ciel ouvert au cours des trois dernières décennies (Section III, Article 1), et que le bassin versant de la rivière Peace était un contributeur important au « background » en HAP pétrogénique du PAD (Section II, article 2). Le couplage des mesures de $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{13}\text{C}$ à l'échelle moléculaire effectuées dans la séquence sédimentaire d'un lac dans le PAD a permis d'apporter des preuves du transport atmosphérique de longue distance de particules de petcoke liées aux activités de valorisation du bitume dans la région principale d'exploitation minière (Section III, Article 3). L'application d'une approche bayésienne de modélisation de mélange isotopique a permis quant à elle de quantifier les apports relatifs d'HAP issus du petcoke, du bitume d'AOS et des feux de forêt au cours des dernières décennies (Section III, Article 3).

Mots clés : #isotopes stables, #carbon radioactif, #analyse isotopique sur composés spécifiques, #sediment lacustres, #HAP, #sables bitumineux, #Athabasca, #différenciation de sources de contaminants

ABSTRACT

This PhD thesis is fully integrated in the CORES project (Coal & Oil Sands Resources Environmental Sustainability) initiated by Natural Resources Canada (NRCan) and aims to differentiate natural from anthropogenic sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediment cores from the Athabasca oil sands region (AOSR) of Northern Alberta, Canada. The rapid development and growth of oil sands mining and upgrading activities in the AOSR as a result of the continued increase in worldwide demand for liquid fossil fuel reserves has raised questions about the environmental impact of these operations. Of particular concern is the extent of emissions of organic contaminants such as PAHs, a group of compounds which are toxic and known or potential carcinogens. The broad region impacted by oil sands mining operations records complex mixtures of PAH depositions due to the co-occurrences of potential mining-related and natural sources of PAHs such as forest fires and erosion of naturally occurring fossil fuel deposits within the Peace and Athabasca watersheds. Consequently, a detailed understanding of background sources of PAHs and a refined approach to source discrimination is required to understand the impact of mining activities.

Whereas evidence of atmospheric PAH deposition has been demonstrated in the vicinity (i.e., within ~ 50 km) of the main center of oil sands mining and upgrading operations, the exact nature of the predominant source(s) and the geographical extent of the deposition of these organic contaminants is still under debate. Moreover, the assessment and quantification of the downstream accumulation of potential mining-related PAHs in the Peace-Athabasca Delta (PAD), an ecologically unique region, is hindered by the lack of information concerning the contribution of non oil sands-mining related inputs originating from the Peace River watershed.

Therefore, in order to refine the source apportionment of PAHs, understand the geographical extent of PAHs deposition and add insight into the natural background of PAHs in the AOSR, this study proposes the application of various molecular-level isotopic fingerprinting techniques utilizing amalgamated lake sediment cores. Samples were collected from four different lakes to cover the geographical variability in source contributions in this region and to provide a chronological record of PAH inputs pre-dating the onset of the large-scale industrial development which began ~1967.

Firstly, a century-long historical record of source apportionment of PAHs in dated sediments was carried out in two headwater lakes located approximately 40 and 55 km east from the main area of open pit mining activities. Concentrations of the 16 Environmental Protection Agency (EPA) priority PAHs in addition to retene, dibenzothiophene (DBT) and six alkylated groups were measured, and with the help of both PAH molecular diagnostic ratios and carbon isotopic signatures ($\delta^{13}\text{C}$) of individual PAHs, the potential sources associated with the observed increase in PAH deposition to these lakes over the past 30 years were investigated (Section III, Article 1).

Secondly, the dual isotopic signatures ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) of phenanthrene were measured in a dated sediment sequence from a lake located in the Athabasca sector of the PAD (i.e., ~150 km north of the main center of mining operations). A comparison was then made with a range of potential sources of PAHs in the region (i.e., upgrader residual petroleum coke: petcoke – sample not available for article 1 –, forest fires and AOS bitumen). This was followed by a bayesian statistical approach to simulate source apportionment, which provided a reconstruction of the chronological evolution of the relative contributions of the different sources (Section III, Article 3).

Thirdly, molecular-level natural-abundance radiocarbon (^{14}C) measurements on an amalgamated sediment core from a flood-susceptible oxbow lake in the northern Peace sector of the PAD was used to discriminate the relative sources of naturally-occurring alkylated PAHs (fossil and modern biomass) derived from the Peace River watershed during the past ~50 years. This lake receives floodwaters from the Peace River and thus does not receive fluvially transported PAHs originating from Athabasca oil sands mining activities or from natural weathering and erosion of Athabasca oil sands deposits. This particular technique added insight into the natural background of PAHs in the PAD (Section III, Article 2).

This study demonstrated the efficiency of these molecular level isotopic fingerprinting methods to delineate PAH sources in this region (Section III, Articles 1, 2 and 3). More specifically, the results of this study showed that the Peace River watershed was a significant contributor to the petrogenic PAH background of the PAD (Section II, Article 2), that lakes up to around 50 km away from the heart of bitumen mining operations have been recording an increasing input of petrogenic-derived PAHs over the past 3 decades which are very likely related to diffuse bitumen dust emissions from the erosion of open mine pits or petcoke particulates (Section III, Article 1). The coupling of molecular level $\delta^{2}\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in the sediment sequence of a lake in the PAD provided evidence for the long-range atmospheric transport of petcoke particulates related to upgrading activities near the main center of AOS mining (Section III, Article 3). The application of a Bayesian isotopic mixing model approach allowed for the quantification of petcoke, AOS bitumen and forest fire contributions over the past few decades (Section III, Article 3).

Keywords: #stable isotope, #radiocarbon, #compound specific isotope analysis, #lake sediments, #PAH, #oil sands, #Athabasca, #contaminants source apportionment

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vii
ABSTRACT	ix
LISTE DES TABLEAUX	xv
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xvii
Section I – INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1. Hydrologie et histoire minière du bassin versant	3
1.1. Sables bitumineux : définition et formation	3
1.2. Historique de l'extraction des sables bitumineux	3
1.3. Hydrologie récente du bassin versant et du delta : impact sur la dynamique sédimentaire	5
2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	6
2.1. Formation des HAP	8
2.2. Variabilité moléculaire : notion de congénères, d'équivalents alkylés et de ratios diagnostiques	10
2.3. Sources naturelles et anthropiques dans le contexte du bassin versant de l'Athabasca	11
2.4. Géographie et chronologie du dépôt de HAP dans la région de l'Athabasca	12
2.5. Comportement des HAP dans l'environnement	14
2.6. Géochimie isotopique sur des HAP spécifiques	15
2.6.1. Isotopes stables du carbone (^{12}C , ^{13}C) et de l'hydrogène (^1H , ^2H)	16
2.6.2. Carbone radioactif (^{14}C)	19
3. Objectifs de cette étude	22
Section II - MÉTHODOLOGIE	23
1. Échantillonnage	25
1.1. Sites d'étude et échantillonnage	25
1.2. Sous échantillonnage des carottes	27
2. Analyses	28
2.1. Mesures du ^{210}Pb , ^{226}Ra et ^{137}Cs et géochronologie	28
2.2. Mesure du COT et du rapport C/N sédimentaire	31
2.3. Extraction, purification et quantifications des HAP	31
2.4. Mesures de CSCIA	31
2.5. Mesures de CSHIA	32
2.6. Mesures de CSRA	34
2.7. Mesures des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ sur échantillons totaux	34
3. Modélisation de mélange isotopique $\delta^{13}\text{C}/\delta^2\text{H}$	35
Section III - ARTICLES	37
Article 1	39
Abstract	42
Introduction	42
Experimental Section	44
Study sites & sampling	44
Analysis of PAHs	45
Compound-specific isotope analysis (CSIA)	47
^{210}Pb geochronology	48
Results & Discussion	49
PAH concentrations and deposition fluxes	49
Isotope forensics	54

Implications for Athabasca oil sands development	56
SUPPORTING INFORMATION	59
Article 2	64
Significance	72
Abstract	72
Introduction	73
Methods	75
Results & Discussion	77
SUPPORTING INFORMATION	85
Article 3	99
Abstract	102
Introduction	102
Experimental Section	104
Study site and sampling	104
Analysis of PAHs	105
Purification for Compound-Specific Radiocarbon Analysis (CSRA)	106
^{14}C analysis	107
Results & Discussion	108
PAH concentrations and $\Delta^{14}\text{C}$ -TOC	108
PAH diagnostic ratios	110
Compound-specific radiocarbon isotope analysis	111
One delta, two major rivers, several sources of petrogenic PAHs	114
SUPPORTING INFORMATION	117
Section IV - SYNTHÈSE DES RÉSULTATS & CONCLUSIONS	125
1. Reconstitution de l'historique de dépôt des HAP	127
2. Différenciation préliminaire des sources d'HAP : Ratios diagnostiques	129
3. Différenciation des sources d'HAP : Approches isotopiques moléculaires	132
3.1 Analyses isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$) sur composés spécifiques (CCSIA & CSHIA)	133
3.1.1 Fractionnement isotopique par dégradation	134
3.1.2 Interprétation du $\delta^{13}\text{C}$: Identification des sources	135
3.1.3 Couplage du $\delta^2\text{H}$: raffinement de l'identification des sources	136
3.1.4 Dimension quantitative par modèle de mélange isotopique	137
3.1.5 Validation de l'approche de modélisation	137
3.1.6 Comparaisons des résultats de modélisation : Approche bayésienne vs linéaire multivariée	139
3.2 Analyse de l'abondance naturelle du ^{14}C sur composés spécifiques (CSRA)	142
3.2.1 Résultats de $\Delta^{14}\text{C}$ sur HAP spécifiques	142
3.2.2 Dimension quantitative	144
4. Conclusions, apports scientifiques et perspectives	145
4.1 Apports et perspectives scientifiques analytiques	145
4.2 Apports et perspectives scientifiques : différenciation de sources d'HAP	146
4.3 Apports aux parties prenantes publiques et privées	148
4.3.1 Au niveau public	148
4.3.2 Au niveau privé	149
RÉFÉRENCES	151
Section V - ANNEXES	175
Annexe 1	177
Annexe 2	181
Annexe 3	187
Annexe 4	193

LISTE DES FIGURES

Section I - INTRODUCTION GÉNÉRALE

Figure 1.1 : Site d'étude	5
Figure 1.2 : 16 HAP EPA et HAP supplémentaires étudiés	7
Figure 1.3 : Principe de l'analyse isotopique en flux continu sur composés spécifiques	16

Section II - MÉTHODOLOGIE

Figure 2.1 : Sites d'échantillonnage.	25
Figure 2.2 : Photos aériennes de la dérivation de la rivière Athabasca et de PAD23	27
Figure 2.3 : Profils d'activités du ^{210}Pb , ^{137}Cs et ^{226}Ra pour les quatre lacs	29
Figure 2.4 : Corrélation du ^{210}Pb entre les carottes simples et amalgamées	31

Section III - ARTICLES

Article 1

Figure 1 : Map of the study area	45
Figure 2 : Vertical profiles of ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{226}Ra and [PAHs] for ALE and ALD	49
Figure 3 : Chronological variations of PAHs deposition fluxes in ALE	51
Figure 4 : PAH diagnostic ratio cross plots for ALE and ALD	52
Figure 5 : $\delta^{13}\text{C}$ values of DBT, C1-F and retene	54
Figure S1 : PAH diagnostic ratios cross plot	67
Figure S2 : Historical deposition fluxes of retene, C1-fluorene and dibenzothiophene	68

Article 2

Figure 1 : Map of the study area	75
Figure 2: Depth profiles of the radioelements, $\delta^{13}\text{C}$ -TOC, $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM, TOC, C/N, [PAHs], PAH diagnostic ratios, $\delta^{13}\text{C}$ -phe and $\delta^2\text{H}$ -phe	77
Figure 3: CRS-derived chronology of the sources contributions using SIAR	81
Figure S1: Depth profile of the diagnostic ratios	93
Figure S2 : Depth profile of [phe] and relationships with CSIA results	94
Figure S3 : CRS-derived chronology of the extrapolated sources contributions using SIAR	97
Figure S4 : CRS-derived chronology of the sources contributions using Isosource	97

Article 3

Figure 1 : Map of the study area	104
Figure 2 : Vertical depth profiles of [PAHs] and the $\Delta^{14}\text{C}$ -TOC	108
Figure 3 : Vertical depth profiles of PAH diagnostic ratios	110
Figure 4 : Vertical depth profiles of $\Delta^{14}\text{C}$ signatures of PAH groups	111
Figure S1 : Sediment TOC profile	118
Figure S2 : Representative GC-MS TIC chromatograms after purification	121
Figure S3 : Matched ^{137}Cs activity profiles	123

Section IV - SYNTHÈSE DES RÉSULTATS & CONCLUSIONS

Figure 4.1 : Profils stratigraphiques des ratios diagnostiques pour les quatre lacs	130
Figure 4.2 : Profils stratigraphiques des mesures CSIA ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$) pour PAD23 et ALE	133
Figure 4.3 : Comparaisons des résultats de modélisation de mélange isotopiques	139

Section V - ANNEXES

Figure 5.1 : Schéma de l'extraction liquide/liquide	182
Figure 5.2 : Schéma de purification sur colonne de silice.	183
Figure 5.3 : Schéma d'une purification d'HAP par CCM.	184
Figure 5.4 : Exemples de chromatogramme GC-MS pré et post CCM	184
Figure 5.4 : Profil du COT pour les quatre lacs	187
Figure 5.5 : Profils sédimentaires du lac PAD23 : C/N, $\delta^{13}\text{C}$ -COT et $\Delta^{14}\text{C}$ -MO	189

LISTE DES TABLEAUX

Section I - INTRODUCTION GÉNÉRALE

Tableau 2.1 : Types d'analyses effectuées sur les carottes sédimentaires	28
--	----

Section III - ARTICLES

Article 1

Table S1 : Concentrations of the target PAHs for ALE	61
Table S2 : Concentrations of the target PAHs for ALD	62
Table S3 : Isotopic standards used for GC-C-IMRS analysis.	64
Table S4 : γ - and α -spectrometry comparison in 5 sediment layers in ALD	65
Table S5 : Interim Sediment Quality Guidelines compared to [PAH] in ALE and ALD	66

Article 2

Table 1 : $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ signatures for different sources in the PAD.	80
Table S1 : Concentrations of the target PAHs for PAD23	88
Table S2 : Sediment Quality Guidelines compared to [PAH] in PAD23	93

Article 3

Table S1 : Concentrations of the target PAHs for PAD15	119
Table S2 : Compound-specific radiocarbon analysis data	120
Table S3 : Sediment Quality Guidelines compared to [PAH] in PAD15.	123
Table S4 : Estimation of the theoretical values of the $\Delta^{14}\text{C}_{\text{modern}}$	124
Table S5 : Summary of the calculated f_{modern}	124

Section V - ANNEXES

Table 5.1 : Summary of the different isotopic standard for CSIA available at the δ -lab.	193
---	-----

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AMS : *Accelerated mass spectrometer*

AOS : *Athabasca Oil Sands*

CAPP : *Canadian Association of Petroleum Producers*

CCM : *Chromatographie sur Couche Mince*

CCME : *Canadian Council of Ministers of the Environment*

COT : *Carbone Organique Total*

CRS : *Constant Rate of Supply*

CSCIA : *Compound Specific Carbon Isotope Analysis*

CSHIA : *Compound Specific Hydrogen Isotope Analysis*

CSIA : *Compound Specific Isotope Analysis*

CSRA : *Compound Specific RadioCarbon Analysis*

EPA : *Environmental Protection Agency*

ERCB : *Energy Resources Conservation Board*

DIC : *Dissolved Organic Carbon*

GC-C-IRMS : *Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry*

GC-MS : *Gas Chromatography- Mass Spectrometry*

GC-TC-IRMS : *Gas Chromatography-Thermal Conversion-Isotope Ratio Mass Spectrometry*

HAP : *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*

LOD : *Limit Of Detection*

LOQ : *Limit Of Quantification*

MARS : *Microwave Assisted Reaction System*

MO : *Matière Organique*

OM : *Organic Matter*

PAD : *Peace-Athabasca Delta*

PcGC : *Preparative capillary Gas Chromatography*

PM2.5 : *Particulate Matter ≤ 2.5 µm*

RAMP : *Regional Aquatic Monitoring Program*

SIM : *Single Ion Monitoring*

TIC : *Total Ion Counting*

TOC : *Total Organic Carbon*

Section I

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Hydrologie et histoire minière du bassin versant

1.1. Sables bitumineux : définition et formation

La réserve de pétrole de l'Alberta est estimée être la deuxième plus importante au monde juste après l'Arabie saoudite. Environ 1845 milliards de barils de brut sont estimés présents dans la région de l'Athabasca sous forme de sables bitumineux (ERCB, 2013). Les sables bitumineux sont un assemblage d'hydrocarbures et de matériel sédimentaire, composé de silice, d'argiles et d'eau. On observera un sédiment enrobé d'une fine couche d'eau, elle-même enfermée à l'intérieur d'une pellicule de bitume constituant en moyenne 11.5 % du dépôt. Ce bitume ressemble de très loin au pétrole conventionnel, étant beaucoup plus visqueux et dense que celui-ci. Typiquement, un sable bitumineux sera contenu dans une formation sédimentaire relativement peu profonde comparativement aux réservoirs de pétrole classiques. Ces formations sédimentaires se concentrent majoritairement dans deux grandes régions géologiques du globe : le nord de l'Alberta et la ceinture de l'Orénoque au Venezuela. À l'heure actuelle, on ne sait toujours pas exactement d'où provient la formation de McMurray contenant ces sables bitumineux, bien qu'un certain nombre de théories s'accordent pour dire que l'époque de dépôt de cette formation se situe dans le Crétacé (Musial *et al.*, 2012). Le pétrole léger dont l'origine est le kérogène (c.-à-d., substance intermédiaire entre la matière organique (MO) et les combustibles fossiles) provient partiellement de MO continentale et océanique et s'est formé dans les profondeurs du bassin sédimentaire canadien pour ensuite migrer sur des dizaines de kilomètres vers l'emplacement actuel des gisements. C'est la biodégradation *in situ* possible par le transport de bactéries en milieu oxygéné vers le pétrole piégé dans son réservoir qui aurait permis la dégradation des molécules légères en ne laissant en place que les molécules lourdes et aromatiques (Zhou *et al.*, 2008). C'est cette composition moléculaire qui donne aux sables bitumineux actuels leurs hautes viscosités et densités.

1.2. Historique de l'extraction des sables bitumineux

Les premiers à utiliser les sables bitumineux ont été le peuple Cri qui les faisait bouillir pour en faire un caoutchouc essentiel à l'imperméabilisation des canots. Alexander Mackenzie qualifia cette région de « *fontaines de bitumes* » lors de ces explorations en 1778 et John Macoun, un botaniste, identifia ce bitume comme étant de la vase un siècle plus tard. En 1882, un arpenteur géologue célèbre du nom de Robert Bell décrivit « *d'énorme quantité d'asphalte*

ou de pétrole épais ». Mais c'est à la fin du 19e siècle alors que la ruée vers l'or battait son plein que Charles Mair, le Rudyard Kipling canadien, accoste à Fort McMurray. Il découvre alors d'immenses affleurements argileux « striés de bitume suintant » et déclare dans son journal de voyage : « *Il ne fait aucun doute que cette région abrite des réserves d'une grande valeur économique, et lorsque l'heure du développement aura sonné, elle deviendra, j'en suis sûr, l'une des merveilles du Nord canadien* ». C'est en 1932 que le gouvernement de l'Alberta diffuse un appel d'offres, poussant les entrepreneurs à venir relever le défi qu'était l'extraction de ce pétrole du sable qui le contient.

Trente-cinq ans plus tard en 1967, J. Howard Pew alors président de Sun Oil bâti la première mine et la première usine de valorisation à l'échelle commerciale sur les rives de l'Athabasca (aujourd'hui Suncor). Et il produira pendant 20 ans ce qui était considéré à l'époque comme le pétrole le plus cher au monde. Quelques années plus tard, en 1973, un conglomérat de quatre grandes compagnies pétrolières américaines allait suivre le mouvement initié par Pew et s'installer sous le nom de Syncrude juste à côté de Suncor. Mais ce n'est que dans les années 90 que le « boom » d'activité s'est réellement amorcé pour finir aujourd'hui avec plus d'une centaine de projets d'exploitations et des compagnies minières du monde entier présentes dans la région.

Cette région a vu la production du pétrole brut presque tripler en 10 ans. La production, au commencement de ce projet de recherche, était d'environ 1,5 million de barils par jour, et le plan de développement de l'industrie pétrolière à l'époque prévoyait de tripler ce rendement d'ici à 2015. Au jour d'aujourd'hui, cette production a atteint 2.3 millions de barils de brut par jour. Loin du triplement de production prédit, il n'en reste pas moins que la production a considérablement augmentée. Des prévisions de productions à l'horizon 2030 ont été publiées par la Canadian Association of Petroleum Producers (CAPP) à hauteur de 4.8 millions de barils de brut par jour (CAPP, 2014). Ces prévisions, bien que peu fiables, puisqu'elles ne peuvent tenir compte des facteurs humains influençant l'économie et la géopolitique mondiales, indiquent cependant la volonté de l'industrie pétrolière d'augmenter continuellement l'exploitation de ces ressources.

1.3. Hydrologie récente du bassin versant et du delta : impact sur la dynamique sédimentaire

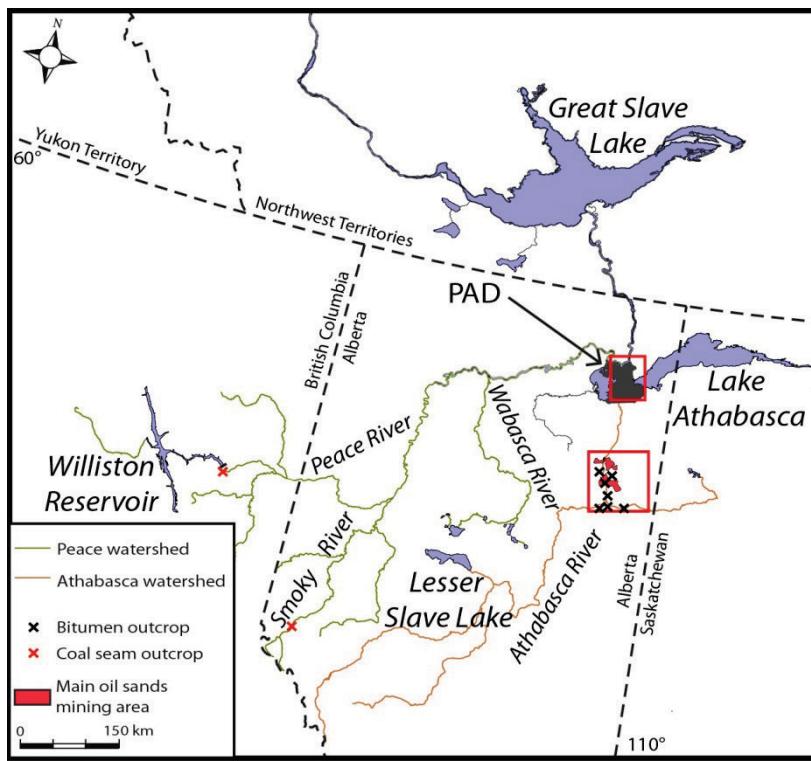


Figure 1.1 : Site d'étude.

Le système hydrologique du delta Peace-Athabasca (PAD) (Figure 1.1), situé à ~ 150 km en aval du centre actuel centre des opérations d'exploitation, est complexe et dynamique dans le temps et l'espace (Wolfe *et al.*, 2008b). Ce système peut être divisé selon trois grands ensembles hydrologiques, le premier comprenant le bassin versant de la rivière Athabasca, le second celui de la rivière Peace et le troisième intégrant le delta en tant que tel, lui-même composé d'une multitude de lacs interconnectés dont les plus grands sont les lacs Athabasca, Claire et Baril.

Les chenaux principaux (c.-à-d., rivière Athabasca et Peace, Figure 1.1) suivent les régimes de crues annuelles associés à la fonte des neiges. Pour le delta, c'est la géomorphologie de la plaine deltaïque constituant l'un des plus grands deltas continentaux au monde, qui explique le dynamisme hydrologique important de ce système. En effet, les très faibles variations topographiques permettent une connectivité changeante au cours du temps d'une myriade de petits bassins avec les chenaux formées aux exutoires des rivières Peace et Athabasca. Ces bassins enregistrent ainsi, dans leurs dépôts sédimentaires, une alternance de

matériel dérivé du transport fluvial et atmosphérique. Cette variation de connectivité hydrologique est principalement contrôlée par l'apparition de bouchons de glaces lors de la débâcle printanière qui induisent en amont une augmentation du niveau d'eau dans les chenaux provoquant des débordements vers les bassins adjacents (Wolfe *et al.*, 2006). À l'aide de la mesure de la signature isotopique ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$) de l'eau dans différents bassins du delta, Wolfe *et al.* (2007) ont classé ces bassins en trois groupes hydrologiques : les bassins fermés continuellement déconnectés du lac Athabasca et des deux rivières l'alimentant, les bassins semi-fermés périodiquement inondés par les épisodes de crues printanières et les bassins ouverts qui enregistrent un apport fluvial plus important. Ces mécanismes de recharge hydrologique particuliers induisent une variation considérable des taux de sédimentations de ces lacs. Ainsi, des taux de sédimentation moyens relativement élevés (c.-à-d., par rapport aux taux de sédimentations de bassins fermés de la région) ont été trouvés pour les bassins ouverts et semi-ouverts en raison de l'apport d'une charge sédimentaire allochtone via les crues périodiques (Peters *et al.*, 2006, Prowse *et al.*, 2006, Wolfe *et al.*, 2007). Des reconstructions historiques relativement détaillées des épisodes de crues d'un certain nombre de bassins du PAD ont été effectuées basées sur la mesure des profils de granulométrie, de susceptibilité magnétique, minéralogique, d'assemblages de diatomées et de paramètres géochimiques (Wiklund *et al.*, 2012, Wolfe *et al.*, 2008a, Wolfe *et al.*, 2006). Ces reconstructions bien documentées ont permis, dans le contexte de ces travaux de recherche, la sélection de deux bassins d'études dans le PAD tout en ayant une bonne compréhension à priori de la variation temporelle de leurs différents états hydrologiques, information nécessaire à la déconvolution de sources de polluants enregistrées dans les séquences sédimentaires.

2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules organiques de la famille des hydrocarbures aromatiques formées sur une base d'unités benzéniques fusionnées. On parle d'HAP à partir de deux unités fusionnées. Ces molécules sont très étudiées depuis un certain nombre d'années et font partie de la liste des polluants prioritaires de l'agence pour la protection de l'environnement des États-Unis depuis 1976 (EPA : Environmental Protection Agency).

Seize d'entre eux (Figure 1.2) sont considérés ou suspectés comme étant carcinogènes par l'EPA et reconnus par l'Union Européenne comme polluant organique persistant (POP) (United Nations - Economic Commission for Europe, 1998). Cette toxicité provient du fait qu'une

fois absorbés par les organismes, des produits de transformations métaboliques, les époxydes, vont attaquer l'ADN et l'ARN et entraîner des mutations du code génétique, de même que des troubles du développement ou des troubles du cycle cellulaire (Colavecchia *et al.*, 2004, Musafia-Jeknic *et al.*, 2005, Newsted *et al.*, 1987, Péry *et al.*, 2011).

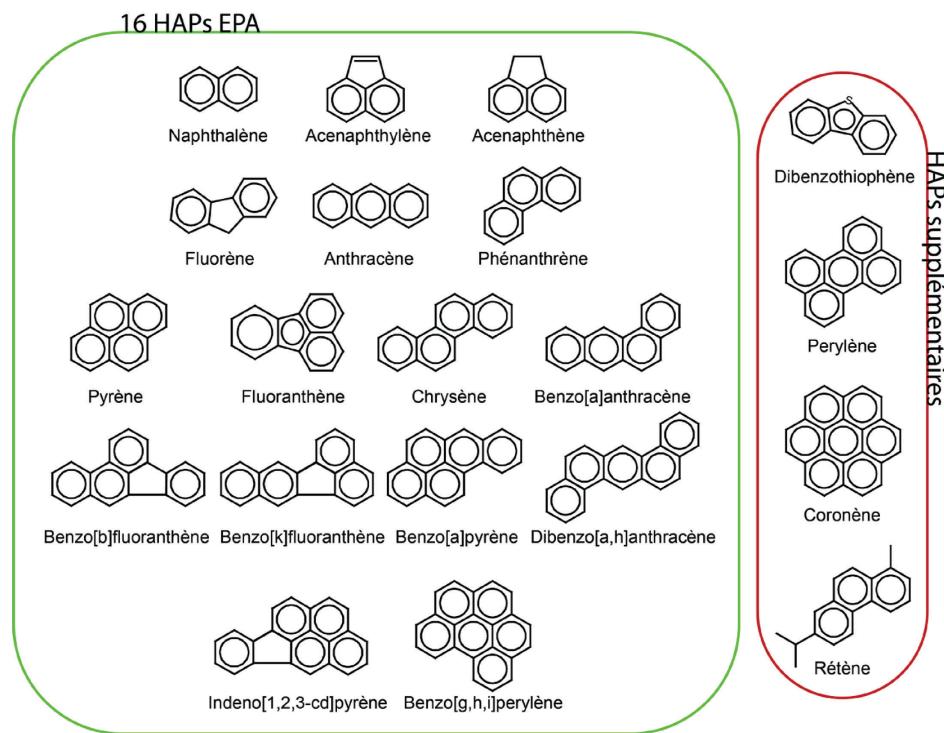


Figure 1.2 : 16 HAP EPA et HAP supplémentaires étudiés

Les 16 HAP référencés par l'EPA sont également reconnus par le gouvernement canadien comme étant potentiellement dangereux pour le vivant. En revanche, malgré un programme de suivi au cas par cas des émissions de HAP autour des sources d'émissions, aucune dose limite ne semble exister mettant en jeu le principe du pollueur/payeur.

En termes de régulations et contrôles des opérations d'exactions des sables bitumineux et de leurs impacts sur l'environnement, deux textes de références existent.

- Le texte élaboré par Alberta Environment « *Tier 2 Soil and groundwater regulation guidelines* » fait référence aux HAP considérés comme cancérigènes soit le benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, indéno[1,2,3-cd]pyrène, benzo[g,h,i]perylène, benzo[a]anthracène, chrysène et dibenzo[a,h]anthracène. Ce texte établit un indice de risque de cancer (IACR : Index of Additive Cancer Risk) à leurs sujets. De plus, ce document stipule qu'il n'a pas pour but de sanctionner uniquement les dépassemens des seuils de pollutions établies, mais

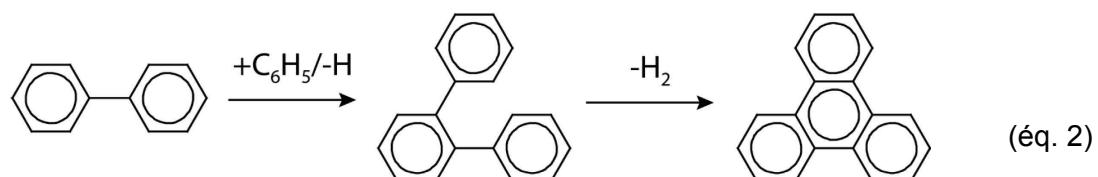
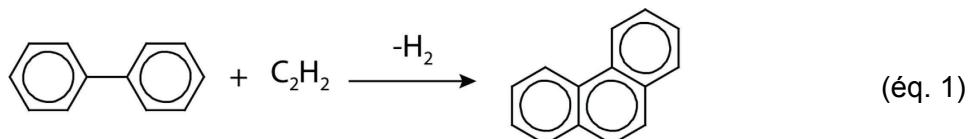
également de prévenir les pollutions continues sur le long terme afin d'éviter une accumulation dans l'environnement.

- Le texte fédéral relatif aux HAP dans les sédiments aquatiques (c.-à-d., Sediment Quality Guidelines, SQG) signé par le conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME, 2002). Ce texte traite uniquement de 12 des HAP identifiés par EPA et propose des seuils de concentrations établis en fonction de la toxicité des composés pour la vie aquatique. En revanche, il faut noter que malgré les preuves de toxicité des HAP alkylés rapportées dans la littérature (Meyer *et al.*, 2014, Vondráček *et al.*, 2007), aucun seuil n'est pour le moment attribué pour ce groupe d'HAP dans ce texte.

2.1. Formation des HAP

Trois voies majeures de production de HAP sont présentes dans l'environnement, à savoir la voie pyrogénique, pétrogénique, et la voie biogénique.

La voie pyrogénique constitue la voie de formation à cinétique élevée. Elle nécessite des températures relativement hautes ($>150\text{ }^{\circ}\text{C}$) et des temps de réactions rapides. La formation des HAP ne provient pas de la combustion de la MO en tant que telle, mais plutôt de la combustion incomplète des produits de pyrolyse. Deux réactions en chaîne complémentaires vont être responsables de la production de l'intégralité du groupe des HAP pyrogénique. (Böhm *et al.*, 1998, Shukla *et al.*, 2010). Ces deux voies réactionnelles sont appelées HACA pour « *H-abstraction C₂H₂ addition* » (éq. 1) et PAC pour « *phenyl addition/cyclisation* » (éq. 2).



Ces réactions de cyclisation nécessitent la production de radicaux phényles ou la présence d'acétylène, issue de la pyrolyse de la MO. À l'issue de leurs formations, les HAP de faible masse moléculaire (c.-à-d., typiquement 2-3 cycles aromatiques) se retrouveront partagés entre la phase particulaire et la phase gazeuse alors que les HAP de masses moléculaires élevées (c.-à-d., >3 cycles aromatiques) subiront préférentiellement une agrégation responsable de la formation de particules de suie. Ces molécules sont ensuite transportées par voie éolienne sous formes gazeuse et particulaire et par voie hydrologique principalement associées aux particules en suspension.

La voie de formation pétrogénique, quant à elle, fait partie intégrante de la maturation des dépôts de MO en pétrole. Ses mécanismes réactionnels associés impliquent également un craquage des grosses molécules vers de plus petites unités, lesquelles subissent une aromatisation. Les précurseurs de ces HAP pétrogéniques sont très souvent des molécules issues de végétaux qui subissent un craquage beaucoup plus doux que lors d'une pyrolyse à température élevée. Ces plus petites molécules vont très souvent garder, suite au processus de maturation, certains groupements remarquables (c.-à-d., typiquement des chaînes alkylées liées aux unités aromatiques) qui en font de bons marqueurs pétrogéniques (Kenneth *et al.*, 1980, Requejo *et al.*, 1996). Cette alkylation peut se situer à n'importe quel endroit sur les cycles benzéniques, et la nomenclature communément acceptée est d'ajouter un « C » ainsi qu'un numéro devant le nom du HAP pour indiquer le nombre de carbones composant le ou les groupements alkyles, soit par exemple, C2-naphthalène pour le 3,6 dimethylnaphthalène. Cette voie de formation se produisant au sein de formations géologiques, une association avec la phase solide de celle-ci est fortement probable.

La voie de formation biogénique est à ce jour beaucoup moins comprise et ne concerne que quelques HAP. L'exemple le plus commun est la production de perylène par des mycètes (Grice *et al.*, 2009, Marynowski *et al.*, 2013) ou par des insectes (Wilcke *et al.*, 2002). Le rétène, considéré comme un marqueur de la combustion du bois (Benner, 1995, Ramdahl, 1983), a également été associé à certaines voies de formation diagénétiques sédimentaires (Meyers *et al.*, 1995, Romero-Sarmiento *et al.*, 2010).

2.2. Variabilité moléculaire : notion de congénères, d'équivalents alkylés et de ratios diagnostiques

L'ensemble de la diversité des HAP totalise plus d'un millier de molécules différentes appelées congénères. La variabilité moléculaire de cette famille est extrêmement dépendante des températures de formation, ainsi que de la cinétique des réactions de production. Ainsi pour une même source d'émission naturelle, dont les paramètres de température ne sont, par définition, pas contrôlés, une hétérogénéité des patrons de concentration produit pourra être observée. De plus, la combustion de MO comprenant initialement des HAP (c.-à-d., typiquement les combustibles fossiles) induit un réagencement des patrons de concentrations initiaux. Paradoxalement, c'est cette diversité de patrons de concentration qui procure un outil de traçage des sources tout en ajoutant un degré de complexité supérieur aux analyses.

La différenciation des sources d'HAP dans un environnement donné par le biais de l'analyse des patrons de concentrations peut se faire de différentes manières. Le concept sous-jacent étant de comparer les patrons de concentrations observés dans le média environnemental d'étude avec ceux mesurés dans des sources identifiées à priori. Plusieurs approches sont rapportées dans la littérature, notamment la simple comparaison de patrons de concentrations des échantillons avec ceux des sources potentielles en utilisant des modèles de régression linéaire multivariée (Hanedar *et al.*, 2011, Mitra *et al.*, 1995), l'utilisation de ratios diagnostiques d'HAP (c.-à-d., le rapport d'un HAP pyrogénique sur un HAP pétrogénique, de loin la plus répandue) (Tobiszewski *et al.*, 2012, Yunker *et al.*, 2002) ou encore la chimiométrie (Masiol *et al.*, 2014, Retnam *et al.*, 2013). En présence de mélanges de sources de HAP complexes ou encore dans le cadre de faibles concentrations mesurées ce type d'approche d'identification de sources d'émissions doit être utilisé avec précautions. En effet, une variabilité intra et inter source en concentrations de HAP a été soulignée dans la littérature. Par exemple le rêtène considéré comme un marqueur de combustion du bois a été également mesuré dans des dépôts de charbon (Kalkreuth *et al.*, 1998, Miranda *et al.*, 1999, Stout *et al.*, 2008), un certain nombre d'HAP alkylés ainsi que le dibenzothiophène communément associés au pétrole et ses dérivés ont pu être associés à des sources de combustion de bois (Bates *et al.*, 1979, Gabos *et al.*, 2001, Keiluweit *et al.*, 2012) ou encore à des processus de diagénèse sédimentaire bactérienne (Tan *et al.*, 1981, Wakeham *et al.*, 1980). De plus, la dégradation des HAP postdépôt dans l'environnement tant par des processus biologiques que physiques peut altérer les patrons de concentrations et ainsi biaiser les interprétations découlant de leurs analyses (Tobiszewski *et al.*, 2012).

Ainsi, toute combustion de MO contemporaine ou fossile produira des HAP, tout comme n'importe quel processus de maturation de kérogène. Le paradigme scientifique actuel considère que des conditions réactionnelles différentes induisent des patrons de concentration d'HAP spécifiques à chaque source et que, par conséquent, la mesure des concentrations de différents HAP permet l'établissement d'une empreinte de concentration rendant possible une discrimination de sources (Yunker *et al.*, 2002).

Or, il est établi dans la littérature qu'une variabilité intra et inter source de patrons de concentrations existe. Dans cette étude, afin de pallier ces problèmes, de nouvelles techniques analytiques à l'échelle atomique seront utilisées conjointement pour raffiner cette différenciation de sources classique.

2.3. Sources naturelles et anthropiques dans le contexte du bassin versant de l'Athabasca

Afin de d'appréhender le contexte environnemental, il est nécessaire de bien caractériser les sources potentielles d'émissions de HAP dans le système environnemental d'étude. Dans la région des sables bitumineux de l'Athabasca des sources naturelles et anthropiques d'HAP seront présentes.

Dans le groupe des sources anthropiques vont se retrouver :

- Les émissions dues aux moteurs à combustion utilisés pour le transport tant au niveau particulier qu'au niveau de l'industrie pour les machines d'extraction du minerai et de matériel en tout genre.
- Les émissions de cendres fines issues des activités de valorisation (c.-à-d., préraffinage) sur les sites miniers.
- Les émissions de poussières de bitume rendues possibles par la mise à nu de la formation de McMurray qui le contient.
- Les émissions de poussières de petcoke, un sous produit de la valorisation du bitume stocké en grande quantité et à ciel ouvert sur les sites miniers.

Le groupe des émissions naturelles comprend :

- Les émissions dues à l'érosion et à l'altération des affleurements naturels de bitume sur les rives de la rivière Athabasca.
- Les émissions dues aux feux de forêt très fréquents dans cette région boréale.
- La production diagénétique d'HAP dans le sédiment.
- Les émissions dues à l'érosion des affleurements naturels de charbon sur les rives de l'Athabasca.

Il peut d'ores et déjà être noté que la diversité des sources potentielles est importante et que l'empreinte tirée des concentrations ne sera sans doute pas suffisante pour pouvoir identifier les sources d'émissions. Un certain nombre d'études publiées dans la littérature et basées sur l'analyse des patrons de concentrations d'HAP ont permis de montrer que les sources d'émissions majeures anthropiques dans cette région étaient associées aux poussières de bitume diffuses issues de l'érosion éolienne de la formation de McMurray mise à nu et des activités d'excavation et de transport du bitume ou aux activités de valorisation (Kelly *et al.*, 2009, Kurek *et al.*, 2013, Studabaker *et al.*, 2012). Plus récemment, deux articles (Galarneau *et al.*, 2014, Parajulee *et al.*, 2014a) ont suggéré que les lacs de décantation miniers dans cette région émettaient également des HAP par évaporation. Cependant, puisque ces deux études sont basées sur un modèle manquant de contraintes analytiques, elles surestiment très probablement l'impact de ces lacs de décantations. Une réponse détaillée de notre part (Ahad *et al.*, 2014), à l'article de Parajulee *et al.* (2014) a d'ailleurs été publiée et est présentée en annexes de cette thèse (Section VI, Annexe 1).

2.4. Géographie et chronologie du dépôt de HAP dans la région de l'Athabasca

À ce jour, l'extension géographique du dépôt atmosphérique de HAP dans la région des sables bitumineux provenant de l'exploitation de cette ressource semble être cantonnée à un rayon de 50 km autour du centre des opérations d'extraction à ciel ouvert (Cho *et al.*, 2014, Jautzy *et al.*, 2013, Kelly *et al.*, 2009). Néanmoins une occurrence récente dans la littérature publiée durant la réalisation de cette étude, a associé des patrons de concentrations d'HAP mesurés dans un lac (Namur Lake) situé environ 90 km au nord-ouest du centre des opérations (Kurek *et al.*, 2013) à un apport atmosphérique issu de l'exploitation industrielle des sables bitumineux.

Quant aux limites de l'extension géographique du dépôt d'HAP par voie fluviale, celle-ci est plus controversées dans la littérature. En effet, une certaine partie de celle-ci associe la présence d'HAP pétrogéniques dans le PAD (c.-à-d., ~ 150 km au nord du centre des opérations) à des sources exclusivement naturelles de bitumes provenant de l'érosion d'affleurements sur les berges de l'Athabasca (M. S. Evans *et al.*, 2002, Hall *et al.*, 2012), alors qu'un autre pan de la littérature fait un lien direct entre l'expansion des activités industrielles d'exploitation des sables bitumineux et l'augmentation du dépôt de HAP dans ce même delta (K. P. Timoney *et al.*, 2011). Au regard de la littérature, tant au niveau des dépôts atmosphériques que fluviales, il semble que la question de l'extension géographique de ces dépôts ne soit pas résolue. D'un point de vue du transport atmosphérique, considérant le fait que la fraction particulaire PM2.5 (c.-à-d., particules de diamètre inférieur ou égal à 2.5 µm) peut être transportée sur de très grandes distances, comme rapporté pour les poussières sahariennes retrouvées en Europe ou encore sur le continent américain (Perez *et al.*, 2012, Prospero, 1996, Swap *et al.*, 1992), il serait envisageable de retrouver un impact des émissions industrielles pétrolières aussi loin que dans le PAD.

Concernant le transport fluvial, le manque d'information concernant le bruit de fond de concentrations en HAP (c.-à-d., au niveau de la diversité des sources naturelles et des concentrations) semble empêcher de statuer sur l'impact que peut avoir l'industrie du bitume en aval (c.-à-d., dans le PAD). Afin de pouvoir appréhender cet impact potentiel sur le bassin versant, il est nécessaire d'établir le bruit de fond de concentrations avant le début de l'exploitation de cette ressource naturelle. Headley *et al.* (2001) ont entrepris des travaux préliminaires précédant le début de l'accroissement des activités reliées au bitume au début des années 2000 afin d'établir le bruit de fond de concentration en HAP dans le bassin versant de la rivière Athabasca. Néanmoins, l'utilisation d'archives naturelles datées reste l'approche la plus rigoureuse pour pouvoir remonter suffisamment loin dans le temps et obtenir une résolution temporelle relativement fine de l'évolution du bruit de fond de HAP. La mesure des patrons de concentrations d'HAP dans des archives de dépôts naturelles datées telles que les sédiments de lacs est l'approche la plus répandue dans cette région pour comprendre l'évolution temporelle ainsi que la ligne de base des dépôts atmosphériques d'HAP (Kurek *et al.*, 2013) et fluviaux (M. S. Evans *et al.*, 2002, Hall *et al.*, 2012). Néanmoins tant au niveau du transport atmosphérique que fluvial, ces études n'ont apporté qu'une compréhension partielle de cette évolution temporelle. En effet, dans le contexte géographique du delta, aucune étude à ce jour n'exploré le potentiel apport d'HAP pétrogéniques via le bassin versant de la rivière Peace. De plus, comme précédemment mentionné, tant au niveau des dépôts atmosphériques que

fluviaux, l'interprétation des mesures de patrons de concentrations seule peut être biaisée par la complexité du mélange de sources ainsi que par les potentiels phénomènes de dégradation de ces molécules survenant postdépôt. Par conséquent, pour pallier ces problèmes, il est présenté dans cette thèse, un couplage de ces techniques de caractérisation de sources classiques avec des techniques de mesure isotopiques au niveau moléculaire (Section III, Article 1 (Jautzy *et al.*, 2013), Article 2 (Jautzy *et al.*, Submitted) et Article 3, Section IV).

2.5. Comportement des HAP dans l'environnement

Trois compartiments environnementaux ont été considérés dans le cadre de ces travaux de recherche : les compartiments atmosphérique, aquatique et sédimentaire.

Le compartiment atmosphérique est considéré ici essentiellement comme un vecteur de transport des HAP, avec un mode de transport essentiellement particulaire pour les HAP de masses moléculaires élevées (c.-à-d., >3 cycles aromatiques fusionnés) et en partie sous la forme gazeuse pour les HAP de faibles masses moléculaires (c.-à-d., ≤3 cycles aromatiques fusionnés).

Les HAP étant des molécules hydrophobes, ils séjourneront peu de temps dans la colonne d'eau par manque de solubilité et auront tendance à sédimer et à se retrouver piégés dans les sédiments. De plus, étant donné leur mode de transport préférentiellement associé à des particules (Conly *et al.*, 2002), une fois déposés à l'interface eau-atmosphère, ils sédimeront ou seront entraînés par saltation en présence de courant. De par leur aromaticité, les charges des électrons seront diluées par la conjugaison des doubles liaisons carbone/carbone ce qui leurs procurent un caractère relativement apolaire. Ainsi la sorption à l'intérieur de la matrice sédimentaire sera importante si celle-ci présente un caractère majoritairement apolaire. C'est ainsi dans ce réservoir environnemental que les concentrations seront potentiellement les plus importantes et, de ce fait, plus facilement détectables. En fonction de la composition des sédiments, les HAP seront plus ou moins liés à la matrice sédimentaire et leur extraction en sera affectée. (Alberts *et al.*, 1994, Ghosh *et al.*, 2001, Orecchio *et al.*, 2010)

Bien que les HAP soient considérés comme des polluants organiques persistants depuis 1998 par le protocole d'Aarhus (United Nations - Economic Commission for Europe, 1998), les dégradations physique et biogéochimique dans les archives sédimentaires sont à prendre en compte dans le cadre de mesures de patrons de concentration et de mesures isotopiques à

l'échelle moléculaire. En effet, les HAP de faibles masses moléculaires et les HAP légers alkylés semblent être plus facilement biodégradés dans le sédiment (Wardlaw *et al.*, 2011) par les bactéries induisant de potentiels biais d'interprétation des patrons de concentrations et des enregistrements sédimentaires mesurés. En revanche, les HAP contenant un hétéroatome de sulfure (c.-à-d., dibenzothiophène) semblent être plus résistants face à la biodégradation (Yanik *et al.*, 2003). De plus, la séquestration des HAP par la MO dans le sédiment semble inhiber leur dégradation (Hinga, 2003, Kalantary *et al.*, 2013, Z. Wang *et al.*, 2014a). La photodégradation des HAP peut également jouer un rôle lors du transport atmosphérique (Fioretti *et al.*, 2005), la sédimentation dans la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment lorsque les sédiments sont échantillonnés à faible profondeur d'eau où une influence UV est aussi possible (Fasnacht *et al.*, 2002, Fasnacht *et al.*, 2003).

2.6. Géochimie isotopique sur des HAP spécifiques

La géochimie isotopique est un champ disciplinaire très vaste qui permet entre autres d'étudier et de tracer les cycles de la matière dans les systèmes environnementaux. Pour un élément donné, plusieurs atomes de masses sensiblement différentes dues à une différence du nombre de neutrons du noyau coexistent sur terre. C'est cette différence de masse qui va amener un isotope à réagir différemment d'un autre lors des processus de transformation de la matière. Ainsi, une réaction chimique ou un processus physique consomme préférentiellement un isotope d'un élément plutôt qu'un autre en fonction de la nature du processus et de l'abondance isotopique de l'élément en question dans le milieu réactionnel. L'abondance isotopique des éléments sur terre est figée depuis la création de l'univers, par exemple pour le carbone on aura 98,9 % de ^{12}C et 1,1 % de ^{13}C sur la terre. En revanche, l'étude de ces abondances à des échelles plus petites va permettre l'observation de leurs variations en fonction des phénomènes physico-chimiques subies par le système : c'est ce que l'on appelle le fractionnement isotopique. Trois différents types de fractionnement dépendant de la masse sont dénombrés dans l'environnement : le fractionnement thermodynamique (c.-à-d. dans des systèmes à l'équilibre chimique ou physique tels que lors de la condensation de vapeur d'eau en précipitation dans l'atmosphère), le fractionnement cinétique (c.-à-d., lors de réactions chimiques irréversibles telles que la biodégradation) et le fractionnement par transport (c.-à-d., diffusion ou l'évaporation). L'échelle d'analyse dans le cas de cette étude se situe au niveau moléculaire, correspondant à l'une des résolutions d'analyses les plus fines ainsi que l'une des plus récentes de ce domaine. Et, c'est l'étude de ces variations isotopiques qui va

permettre, via l'établissement de modèles de mélange isotopique, la détermination et la quantification des sources d'HAP.

2.6.1. Isotopes stables du carbone (^{12}C , ^{13}C) et de l'hydrogène (^1H , ^2H)

La notation conventionnelle de la variation isotopique des isotopes stables a été utilisée dans le cadre de ces travaux de recherche. Soit :

$$\delta^h E = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{référence}}} - 1 \right) 1000\% \quad (\text{éq. 3})$$

Où le dénominateur est le ratio isotopique de l'élément E pour un standard de référence (c.-à-d., Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) pour le carbone et Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) pour l'hydrogène) et le numérateur le ratio isotopique dans l'échantillon mesuré (soit $^h E / E$ avec h pour l'isotope lourd et i pour le léger). Ce qui permet d'exprimer une variation du ratio par rapport à un standard connu et ainsi apprécier un potentiel fractionnement. Des détails supplémentaires concernant les standards de références utilisés dans le cadre de cette étude sont présentés dans les articles 1 et 3 ainsi que dans leurs annexes (Section III, Articles 1 et 3).

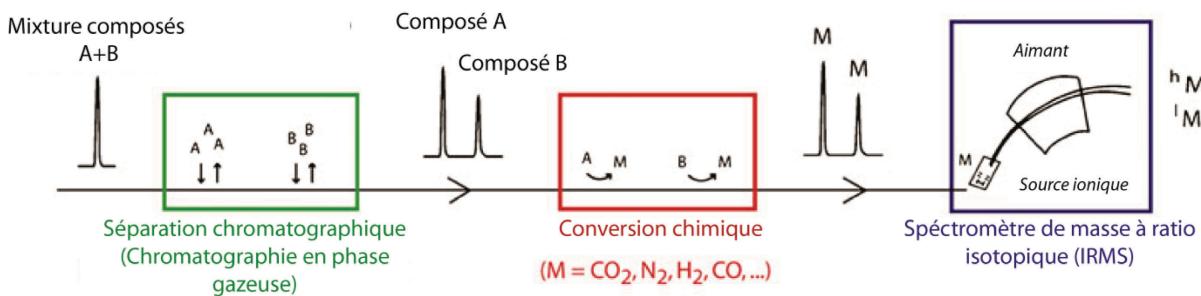


Figure 1.3 : Principe de l'analyse isotopique en flux continu sur composés spécifiques, modifiée de Elsner et al. (2012).

La mesure des isotopes stables du carbone (c.-à-d., ^{13}C et ^{12}C) sur molécules spécifiques (« Compound Specific Carbon Isotope Analysis », CSCIA) implique l'utilisation d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un module de combustion et à un spectromètre de masse à ratio isotopique (GC-C-IRMS), le module de combustion intercalé ayant pour rôle la transformation des composés séparés par le GC en CO_2 reflétant la composition isotopique de la molécule initiale (Figure 1.3). Ce type d'analyse est effectué de manière routinière depuis l'avènement, au début des années 90, des appareils de GC-IRMS à flux continu. Plusieurs

champs disciplinaires ont bénéficié de cette approche analytique, tels que la paléoclimatologie (Tolosa *et al.*, 1999), l'étude des réseaux trophiques (Budge *et al.*, 2008), l'identification de voie métabolique (Meier-Augenstein, 1999), le contrôle de fraudes dans l'industrie agroalimentaire (Meier-Augenstein, 2002), l'identification de sources de contaminants (Schmidt *et al.*, 2012, Schmidt *et al.*, 2004) et leur biodégradation (Ahad *et al.*, 2000, Meckenstock *et al.*, 2004) dans différents compartiments environnementaux. Concernant l'application de cette technique pour l'identification de sources d'HAP, les premières études de ce genre ont consisté à analyser les ratios isotopiques du carbone sur les sources de contaminations en HAP des sédiments dans le port de St John's, Terre Neuve, Canada (O'Malley *et al.*, 1996) et dans le lac Érié (Smirnov *et al.*, 1998). Un peu plus tard, une étude s'est penchée plus particulièrement sur la détermination des ratios isotopiques du carbone sur des sources dérivées du charbon (McRae *et al.*, 1999). Les années 2000 ont vu l'éclosion d'un certain nombre d'études de ce genre appliquées aux traçages de sources de ces HAP dans différents contextes environnementaux : dans des matrices de glaces en Antarctique (Kim *et al.*, 2006), dans des matrices sédimentaires de différents lacs plus ou moins proches d'activités anthropiques (Kim *et al.*, 2008), en milieu tropical (Wilcke *et al.*, 2002), ou encore dans l'atmosphère en banlieue de grandes villes (Okuda *et al.*, 2004).

En raison d'un rapport de masse beaucoup plus élevé entre l'hydrogène et le deutérium (c.-à-d., 1/2), la mesure du $\delta^2\text{H}$ permet d'observer une gamme de fractionnement beaucoup plus large dans l'environnement, ce qui, appliquée de concert avec la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ permet de raffiner l'identification de sources d'émissions. Un certain nombre de développements analytiques relativement récents ont permis la mesure du $\delta^2\text{H}$ à l'échelle moléculaire (Begley *et al.*, 1997, Hilkert *et al.*, 1999). Cette technique de mesure (« Compound Specific Hydrogen Isotope Analysis », CSHIA) comprend également l'utilisation d'un GC couplé à un IRMS. En revanche, le module de combustion est ici remplacé par un module de conversion thermique ou pyrolyse qui permet la transformation des composés séparés par le GC en H_2 reflétant la composition isotopique de la molécule initiale (Figure 1.2). Bien que disponible commercialement ce type de système analytique est beaucoup moins fréquemment utilisé en raison de son instabilité intrinsèque (Elsner *et al.*, 2012). Ceci dit, l'application de cette technique a servi dans des études de paléoclimatologie (W. Liu *et al.*, 2008, Pagani *et al.*, 2006, Sessions *et al.*, 1999), de caractérisation de réservoirs de pétrole (Li *et al.*, 2001, Radke *et al.*, 2005, Schimmelmann *et al.*, 2004), de biodégradation (Pond *et al.*, 2002, Ward *et al.*, 2000) et pour des recherches sur les météorites carbonées (Fuller *et al.*, 2003, Pizzarello *et al.*, 2005).

Le couplage de ces deux techniques a été appliqué dans les mêmes champs disciplinaires suscités (Buscheck *et al.*, 2009, Huang *et al.*, 2004, Hunkeler *et al.*, 2001, Kuder *et al.*, 2009, Tang *et al.*, 2005, Tipple *et al.*, 2010). En revanche, la différenciation de sources de contaminants organiques reste très peu explorée par cette approche et un petit nombre de publications en rapportent l'efficacité (Chartrand *et al.*, 2007, Vitzthum von Eckstaedt *et al.*, 2011). Cette sous-exploitation est encore plus importante dans le cadre de la différenciation de sources d'émissions d'HAP. À ce jour, seule deux études ont révélé le potentiel de ce couplage en testant cette technique sur plusieurs sources d'hydrocarbures différentes (Sun *et al.*, 2003a) et en raffinant l'identification de sources de HAP dissous dans des eaux de surface (Y. Wang *et al.*, 2004).

Pour pouvoir utiliser les signatures en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ à l'échelle moléculaire à des fins de différenciation de sources d'HAP, de la même manière que pour l'utilisation des patrons de concentrations, il est nécessaire de bien comprendre les potentielles altérations de la signature isotopique de la molécule entre son émission et la mesure postdépôt. Tel qu'il a été développé précédemment : à chaque processus de transformation de la matière sera associé un fractionnement isotopique particulier. Ainsi, lors du transport et des processus diagénétiques postdépôt, un fractionnement isotopique secondaire peut avoir lieu (Haritash *et al.*, 2009, Singleton *et al.*, 2006) et ainsi complexifier l'interprétation des signatures isotopiques mesurées.

Par conséquent, une compréhension approfondie du modèle conceptuel de transport et de dépôt ainsi que du système environnemental est une condition *sine qua non* à l'application de ces approches. Bien que la littérature soit encore très mince sur le sujet, il semblerait que les processus de transport n'entament que très peu les ratios isotopiques du carbone. Dans notre cas, le mode de transport majeur se fera sous forme particulaire, ce qui implique des processus de sorption. Ces processus de sorption ne semblent pas induire de fractionnements majeurs (Schüth *et al.*, 2003). En revanche, un certain nombre d'auteurs ont mentionné l'existence de fractionnements induits lors de la diagenèse sédimentaire ou plus précisément lors des processus de biodégradation bactérienne dans les sédiments de surface en milieu anaérobie (Mazeas *et al.*, 2002, Meckenstock *et al.*, 2004) et aérobiose (Morasch *et al.*, 2002). Il semblerait en effet que ce soit les HAP de faibles masses moléculaires (c.-à-d., 2 cycles aromatiques) qui soient le plus sujet au fractionnement isotopique induit par la biodégradation. En ce qui concerne le carbone, des fractionnements de l'ordre de 2 ‰ ont été observés (Meckenstock *et al.*, 2004). Pour l'hydrogène, les fractionnements observés sont de beaucoup supérieur et permettront plus facilement l'identification de biodégradation; on parle en effet de

fractionnement autour de 65 à 130 ‰ pour le naphtalène (Bergmann *et al.*, 2011, Morasch *et al.*, 2002). De plus, des processus de photocatalyse ont également été identifiés comme facteur potentiel d'enrichissement de la signature isotopique du carbone de HAP de faibles masses moléculaires (O'Malley *et al.*, 1994).

En raison du peu de littérature traitant du sujet du fractionnement isotopique des HAP en milieu naturel, la problématique de fractionnement postdépôt sera prise en compte au cas par cas dans le contexte de ces travaux de recherche, par le biais d'indicateurs indirects de la présence ou de l'absence de biodégradation, ou encore de la biodisponibilité des HAP dans le sédiment. Ces approches alternatives sont présentées dans les articles (Section III) et dans la partie synthèse de cette thèse (Section IV).

2.6.2. Carbone radioactif (^{14}C)

Dans le cas des présents travaux de recherche, les mesures d'abondances naturelles du ^{14}C ayant été effectuées par AMS, les notations intègrent le ratio du ^{14}C sur le ^{13}C plutôt que l'activité du carbone radioactif. Ainsi, les résultats sont présentés sous la forme du $\Delta^{14}\text{C}$ qui représente le ratio de l'abondance naturelle du ^{14}C dans l'échantillon par rapport au standard international conventionnel (Acide oxalique I, NBS SRM 4490 b). Cette notation intègre une normalisation au fractionnement du ^{14}C survenant durant la fixation du carbone et indépendamment du système environnemental étudié (Stuiver *et al.*, 1977) ainsi qu'un ajustement à la désintégration du standard depuis sa production (c.-à-d., 1950). Soit,

$$\Delta^{14}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}N} - 1}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{\text{OxI}Abs}} \right) 1000\% \quad (\text{éq. 4})$$

où $\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{\text{échantillon}N}$ est l'abondance naturelle du ^{14}C dans l'échantillon normalisée aux fractionnements potentiels issus des processus environnementaux et des étapes de purifications en laboratoire (Zencak *et al.*, 2007b) et $\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{13}\text{C}} \right)_{\text{OxI}Abs}$, l'abondance naturelle du ^{14}C du standard international (c.-à-d., Acide oxalique I) normalisée avec la valeur de $\delta^{13}\text{C}$ de VPDB et ajustée par rapport à la désintégration du carbone radioactif depuis sa production.

$$\left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{échantillonN} = \left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{échantillon} \left(1 - \frac{(25 + \delta^{13}C)}{1000}\right) \quad (\text{éq. 5})$$

où $-25\text{\textperthousand}$ est la valeur hypothétique en $\delta^{13}\text{C}$ d'un échantillon de bois moderne associée au $\delta^{13}\text{C}$ de l'échantillon mesuré. Cette technique de normalization est utilisée de manière conventionnelle pour normaliser le fractionnement isotopique discriminant le ^{13}C par rapport au ^{14}C au sein du cycle du carbone et en laboratoire et suppose que le fractionnement entre le ^{12}C et le ^{13}C est similaire à celui rencontré entre le ^{13}C et le ^{14}C .

$$\left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{OxIAbs} = 0.95 \left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{OxI} \left(1 - \frac{(19 + \delta^{13}C)}{1000}\right) e^{\lambda(y-1950)} \quad (\text{éq. 6})$$

où $-19\text{\textperthousand}$ est la valeur $\delta^{13}\text{C}$ du standard d'acide oxalique I, y la date de la mesure, et λ la constante de désintégration du carbone radioactif de Libby (c.-à-d., $1/8033 \text{ ans}^{-1}$). L'année 1950 est l'année choisie arbitrairement et utilisée comme étant l'année 0 "Before Present" (BP). Le facteur 0.95 permet de ramener l'activité du standard acide oxalique I de 1950 à celle du standard absolu international (c.-à-d., un échantillon de bois de 1890) qui précède l'appauvrissement en $^{14}\text{CO}_2$ atmosphérique due à l'utilisation de combustible fossile (c.-à-d., Effet Suess).

L'obtention des âges ^{14}C correspondants se fait à l'aide de l'équation suivante où 8033 est l'inverse de λ :

$$\hat{Age} = -8033 \ln \left(\frac{\left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{échantillonN}}{\left(\frac{^{14}C}{^{13}C}\right)_{OxIAbs}} \right) \quad (\text{éq. 7})$$

La mesure de l'abondance du carbone radioactif sur composé spécifique (« Compound Specific Radiocarbon Analysis », CSRA) a été rendue possible relativement récemment grâce aux appareils de chromatographie préparative qui permettent le couplage d'un collecteur de fraction automatique à un GC (PcGC). Cet appareil a été utilisé pour la première fois dans ce contexte analytique par Eglinton *et al.* (1996) pour séparer des quantités suffisantes de composés spécifiques de matrices complexes afin de les mesurer ensuite par spectrométrie de masse accélérée (c.-à-d., AMS).

Le spectromètre de masse accélérée est un spectromètre de masse à ratio isotopique capable de séparer et de quantifier l'abondance naturelle d'isotope rare d'un élément (p. ex. carbone radioactif) en présence d'isotopes plus abondants. Avant injection dans la source d'ionisation, les échantillons sont au préalable transformés en CO₂ par combustion puis catalytiquement en cibles de graphite (Vogel *et al.*, 1984). Ces cibles de graphite sont soumis à un faisceau de Cs⁺ afin de produire des ions moléculaires négatifs à l'inverse d'une source ionique classique (c.-à-d., IRMS). Ceci permet une première ségrégation des isobares (c.-à-d., nucléides possédant le même nombre d'électrons) du ¹⁴C tel que le ¹⁴N qui ne produit pas d'ions négatifs. Ces anions sont ensuite focalisés en un faisceau anionique qui subit une première séparation à l'aide d'un premier électroaimant. Les différents faisceaux résultants sont ensuite accélérés vers une unité chargée positivement qui les transforme en faisceaux atomiques cationiques à l'aide d'un gaz décapant (c.-à-d., argon). Ces faisceaux atomiques cationiques sont ensuite accélérés à très haute vitesse et subissent une deuxième séparation par un second électroaimant. Pour le carbone, les faisceaux de ¹³C³⁺ et ¹²C³⁺ sont mesurés lors de leurs impacts dans des cages de faraday. Le faisceau de ¹⁴C³⁺, quant à lui, continu sa course à travers un déflecteur électrostatique qui permet un filtrage supplémentaire des potentiels ions interférants ainsi que la mesure de l'abondance du ¹⁴C.

Bien que la masse de carbone nécessaire à l'obtention d'une mesure d'abondance de carbone radioactif soit en constante diminution due à l'évolution de la limite analytique des AMS, il n'en reste pas moins que l'étape de purification et de préconcentration reste toujours cruciale pour obtenir de bons résultats. En effet, l'utilisation du PcGC permet la purification et la concentration de molécules spécifiques par injections répétées de l'échantillon total à travers une colonne capillaire et sa séparation subséquente par une valve automatisée qui dirige les effluents de la colonne dans un certain nombre de pièges en verre. La température des pièges peut être contrôlée pour éviter la perte des molécules les plus volatiles. Cette technique est aujourd'hui appliquée dans un certain nombre de domaines, par exemple pour la datation de sédiments (Mollenhauer *et al.*, 2005, Smittenberg *et al.*, 2004), l'étude du cycle du carbone dans des systèmes environnementaux variés (Pearson *et al.*, 2000), l'identification de voies métaboliques (Petsch *et al.*, 2001, Reddy *et al.*, 2004) et la caractérisation et la différenciation de sources de contaminants (Currie *et al.*, 1997, Kato *et al.*, 2008). L'efficacité de l'application de cette technique analytique pour la différenciation de sources d'HAP fut démontrée par Currie *et al.* (1997). Cette approche, en plus de permettre une différenciation de sources, se base sur la différence bien établie des signatures en Δ¹⁴C de la MO fossile (c.-à-d., -1000 ‰) et de la MO moderne (c.-à-d., +55 ‰ (Turnbull *et al.*, 2007)) pour établir une équation de bilan de

masse isotopique en utilisant ces deux « end-member ». C'est ce bilan de masse isotopique qui permet ainsi d'attribuer des proportions pour les sources fossiles et modernes du système environnemental étudié. Dans le cadre d'identification de sources d'émissions de HAP, l'analyse de CSRA a été appliquée avec succès sur des échantillons d'aérosols et de sédiments (Kanke *et al.*, 2004, Kumata *et al.*, 2006, Mandalakis *et al.*, 2005, Mandalakis *et al.*, 2004, Sheesley *et al.*, 2009, Slater *et al.*, 2013, Xu *et al.*, 2012, Zencak *et al.*, 2007a) pour quantifier les contributions des émissions dues à la combustion de biomasse moderne et de combustible fossile.

Contrairement à la notation des isotopes stables, la notation du $\Delta^{14}\text{C}$ intègre une correction des potentiels fractionnements isotopiques issus des processus environnementaux et du protocole de purification en laboratoire (éq. 5 et 6). Les signatures en $\Delta^{14}\text{C}$ sont ainsi considérées comme représentatives de leurs sources d'émissions.

3. Objectifs de cette étude

Cette étude vise à distinguer les parts anthropique et naturelle d'HAP dans la grande région des sables bitumineux de l'Athabasca, et ce, en apportant une dimension temporelle à l'évolution de ces sources. Pour ce faire, une série de mesures isotopiques à l'échelle moléculaire ont été conduites sur des échantillons de carottes de sédiments de quatre lacs différents dont deux sont situés dans la région du delta (Figure 1.1b) et deux dans la région d'exploitation majeure du bitume au sein de mines à ciel ouvert (Figure 1.1c). Cet objectif peut être décrit par les objectifs spécifiques suivants:

- Tester l'efficacité de mesures par CSCIA, CSHIA et CSRA pour raffiner l'identification des sources d'émissions de HAP (Section III, Article 1, 2 et 3).
- Reconstituer l'évolution temporelle des sources de HAP dans ce contexte environnemental (Section III, Article 1, 2 et 3).
- Apporter une dimension quantitative à la différenciation de sources de HAP par couplage des mesures de CSCIA et CSHIA (Section III, Article 3).

L'approche méthodologique entreprise afin de répondre à ces différents objectifs est présentée dans la Section II ainsi que dans les articles 1, 2, et 3 et leurs annexes respectives résultant des travaux de recherche de cette thèse (Section III, Articles 1, 2 et 3).

Section //

MÉTHODOLOGIE

1. Échantillonnage

1.1. Sites d'étude et échantillonnage

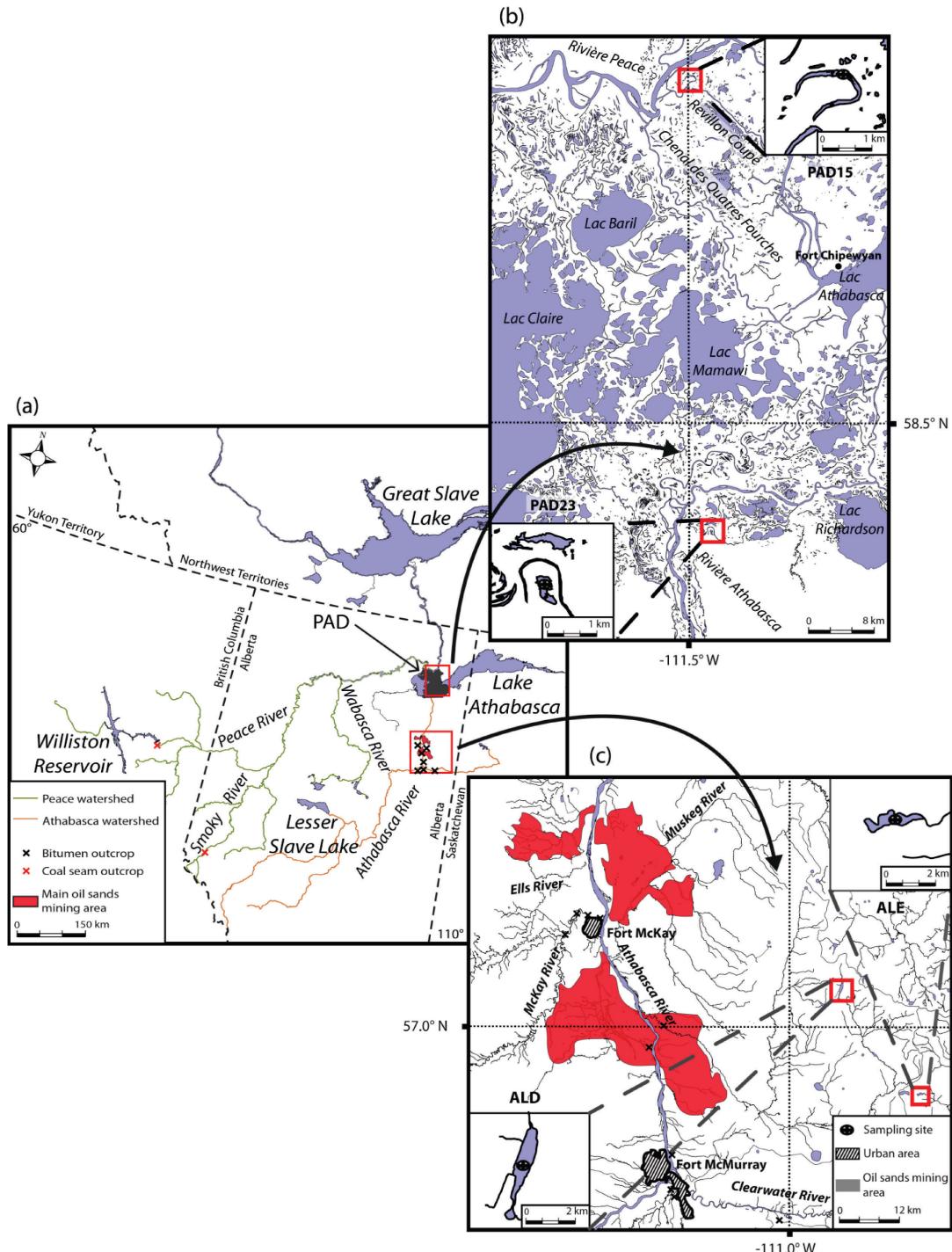


Figure 2.1 : Sites d'échantillonnage.

Deux zones d'échantillonnage ont été choisies, l'une dans le PAD en aval des opérations et l'autre dans la zone des opérations. Deux lacs par zone d'échantillonnage ont été carottés à l'aide d'un carottier à gravité et ainsi 8 carottes par lacs ont été prélevées. Un soin particulier a été porté afin d'échantillonner les carottes le plus proche possible les unes des autres pour obtenir un jeu de carottes ayant enregistré des dépôts sédimentaires comparables.

Les deux lacs de la zone d'opération d'exactions industrielles du bitume sont ALE ($N56.88^{\circ} W-110.57^{\circ}$) et ALD ($N57.07^{\circ} W-110.82^{\circ}$) situés respectivement à 55 km au sud-est et à 40 km à l'est du cœur des opérations d'extraction du bitume (Figure 2.1b). Ces deux lacs ont été sélectionnés en tant qu'archives de dépôts atmosphériques; ils sont tous les deux compris dans un rayon de 50 km des opérations suggéré comme étant la distance maximale de dépôt atmosphérique autour des opérations minières (Kelly *et al.*, 2009).

Les deux lacs échantillonnés dans la zone du delta, soit PAD15 ($58.95^{\circ}N$, $-111.48^{\circ}W$) et PAD23 ($58.39^{\circ}N$, $-111.44^{\circ}W$) sont situés respectivement aux exutoires des rivières Peace et Athabasca dans le PAD (c.-à-d., à environ 150 km du cœur des opérations d'exactions industrielles du bitume) (Figure 2.1c). Ces lacs enregistrent tous deux un apport atmosphérique d'HAP additionné d'apports fluviaux potentiels. En effet, PAD15 enregistre des inondations provenant du bassin versant de la rivière Peace et PAD23 quant à lui enregistre des inondations provenant du bassin versant de la rivière Athabasca (Figure 2.1a). Les conditions hydrologiques de PAD23 ont changé en 1972, lorsqu'un méandre de la rivière Athabasca a été dérivé, réduisant du même fait la connectivité hydrologique saisonnière de ce lac (Figure 2.2). Ce lac, certes relativement éloigné du chenal principal de la rivière Athabasca (c.-à-d., 5 km), enregistrait un dépôt de matériel sédimentaire d'origine fluviale durant les épisodes de crues printanières jusqu'en 1972, année durant laquelle des travaux d'ingénieries sur le chenal principal de la rivière Athabasca (à la hauteur de PAD23) ont considérablement diminué cet apport (Hall *et al.*, 2012, Wolfe *et al.*, 2008b). En effet, ces crues, issues de la formation de bouchons de glaces créées une connexion hydrologique entre la rivière et PAD23. L'élimination d'un méandre en 1972 a eu pour effet de réduire la connexion hydrologique avec ce lac réduisant d'autant l'apport de matériel sédimentaire fluvial. Les évolutions du chenal majeur et du lac PAD23 sont illustrées sur les photos aériennes à la Figure 2.2. Plus d'informations quant aux localisations et descriptions des lacs échantillonnés sont disponibles dans les articles 1, 2 et 3 résultants de la présente thèse (Section III, Articles 1, 2 et 3).

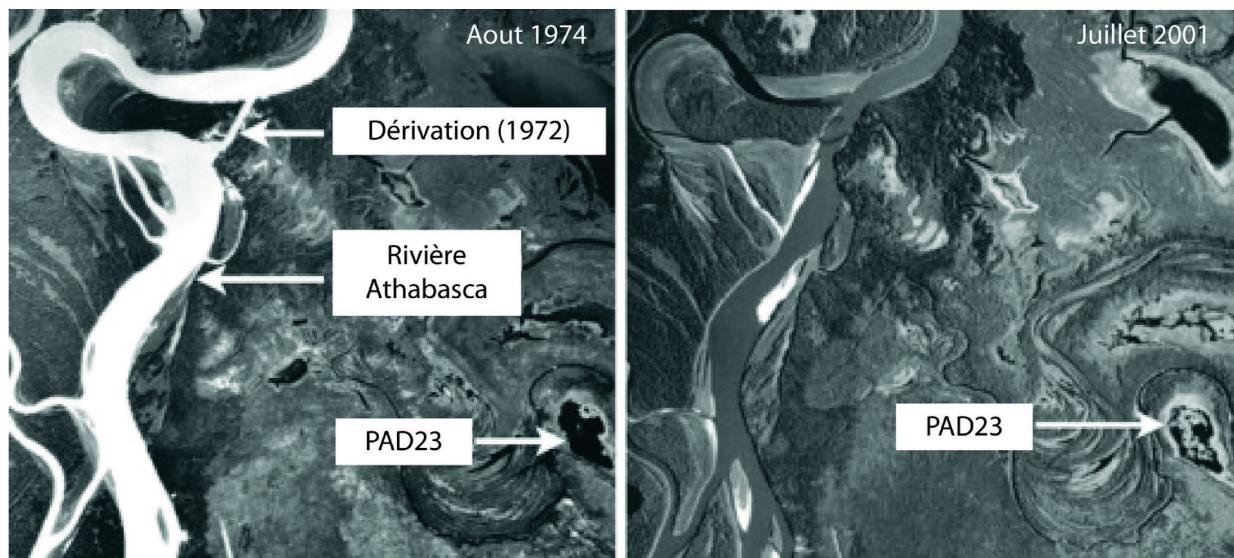


Figure 2.2 : Photos aériennes de la dérivation de la rivière Athabasca et de PAD23 en 1974 et en 2001 modifiées de Wolfe *et al.* (2008b).

1.2. Sous échantillonnage des carottes

Sept des huit carottes prélevées pour chacun des sites ont été sectionnées à 1 cm d'intervalle et les couches de même profondeur amalgamées afin d'obtenir suffisamment de matériel pour les mesures isotopiques sur HAP spécifiques. La carotte la plus longue échantillonnée dans chaque lac a été utilisée pour la datation par la méthode du ^{210}Pb . Les échantillons ont été congelés sur place. Pour les lacs ALE, ALD et PAD23, les mesures de concentrations d'HAP ont été effectuées à 1 cm d'intervalle sur la séquence sédimentaire amalgamée. Pour PAD15 les mesures de concentrations d'HAP ont été effectuées à 2 cm d'intervalle (c.-à-d., deux couches de 1 cm amalgamées) sur la séquence sédimentaire amalgamée. Les mesures de CSCIA et CSHIA ont été effectuées pour ALE et PAD23 à 2 cm d'intervalle (c.-à-d., deux couches de 1 cm amalgamées à posteriori des mesures de concentrations) sur la carotte amalgamée. Les mesures de CSRA sur HAP et les mesures de $\Delta^{14}\text{C}$ sur le carbone organique total (COT) pour PAD15 ont été effectuées sur 3 intervalles stratigraphiques de 9 cm (c.-à-d., 9 couches de 1 cm amalgamées à posteriori des mesures de concentrations). Ci-dessous, un tableau récapitulatif des types d'analyses effectués sur chaque carotte (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Types d'analyses effectuées sur les carottes de sédiments.

	Comptage γ	COT	C/N	[PAHs]	CSCIA	CSHIA	CSRA	$\delta^{13}\text{C-COT}$	$\Delta^{14}\text{C-SEOM}$	$\Delta^{14}\text{C-COT}$
ALE simple	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
ALE amalgamée	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗
ALD simple	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
ALD amalgamée	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗
PAD15 simple	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
PAD15 amalgamée	✗	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓
PAD23 simple	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✗
PAD23 amalgamée	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗

2. Analyses

2.1 Mesures du ^{210}Pb , ^{226}Ra et ^{137}Cs et géochronologie

Afin d'apporter une dimension chronologique aux séquences sédimentaires étudiées, les mesures des activités du ^{226}Ra , ^{210}Pb et ^{137}Cs ont été effectuées par comptage γ à l'Université de Waterloo pour PAD23 et à l'Institut de la recherche national scientifique Eau Terre Environnement pour ALE, ALD et PAD15. La mesure du ^{137}Cs quant à elle a servi de marqueur stratigraphique de l'année 1963, date à laquelle les retombés atmosphériques de ce radioisotope ont atteint leur maximum (Appleby *et al.*, 1986).

Les résultats de comptage γ pour les différents sites d'études sont illustrés en fonction de la masse sèche cumulée des sédiments à la Figure 2.3 ci-dessous afin de faciliter une visualisation globale de leurs profils d'activités respectifs en se soustrayant de l'effet de compaction sédimentaire. Le profil d'activité du lac PAD15 est quant à lui, représenté en fonction de la profondeur et comparé avec un profil de ^{137}Cs publié dans la littérature (Figure 2.3d). Cette représentation particulière est nécessaire en raison de la spécificité de son régime de dépôt sédimentaire.

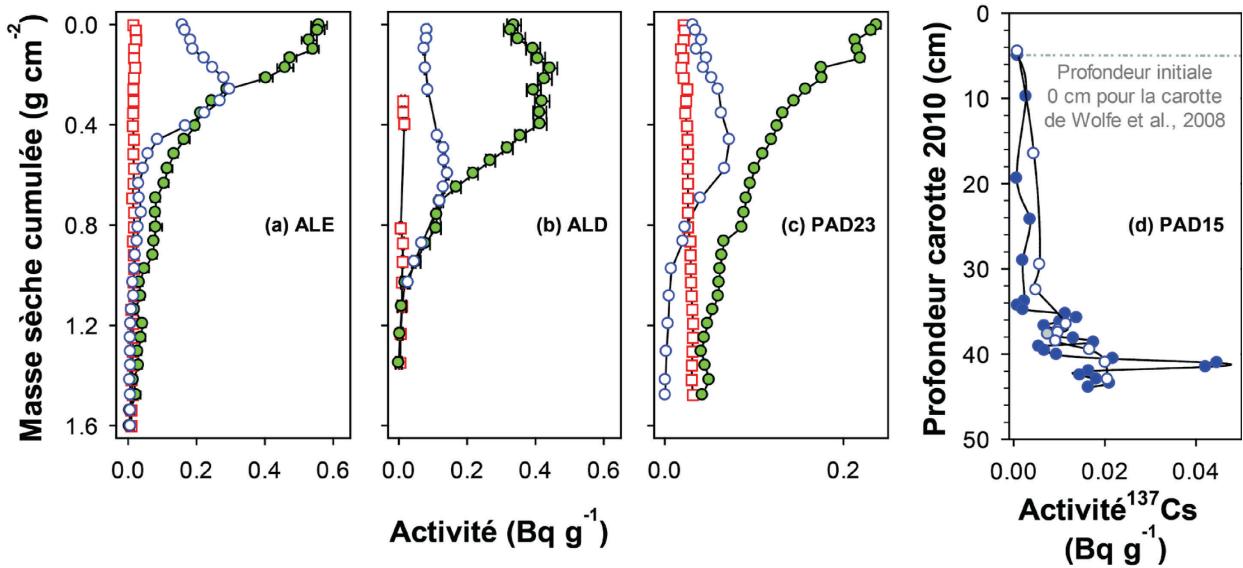


Figure 2.3 : Profils d'activités en fonction de la masse sèche cumulée du ^{210}Pb (cercles verts pleins), ^{137}Cs (cercles bleu vide) et ^{226}Ra (carrés rouges vides) pour les lacs (a) ALE, (b) ALD et (c) PAD23. (d) Comparaison et ajustement entre deux profils d'activités du ^{137}Cs pour le lac PAD15. Carotte sédimentaire amalgamée prélevée pour ces travaux de recherche (cercles bleu vide) et la carotte simple échantillonnée par Wolfe *et al.* (2008a) en 2005 (cercles bleus pleins).

Différentes approches de datation ont dû être employées pour interpréter ces profils. Ces approches sont présentées pour ALE et ALD dans l'article 1 (Section III, Article 1), pour PAD23 dans l'annexe de l'article 3 (Section III, Article 3) et pour PAD15 dans l'annexe de l'article 2 (Section III, Article 2) résultant de ces travaux de recherche. En revanche, il est développé ici, de manière plus détaillée, l'approche de datation pour le lac PAD15. En raison d'un taux de sédimentation élevé (Wolfe *et al.*, 2008a, Wolfe *et al.*, 2006) induisant une dilution de l'activité du ^{210}Pb (c.-à-d., < 0.20 Bq g⁻¹) aucun modèle de datation au ^{210}Pb n'a pu être produit. En revanche, malgré de faibles activités en ^{137}Cs mesurées, un petit maximum d'activité peut être observé à 41 cm de profondeur.. Ainsi, de la même manière que Wolfe *et al.* (2008a) et Wolfe *et al.* (2006), une approche d'extrapolation linéaire du taux de sédimentation depuis le pic de ^{137}Cs mesuré jusqu'à l'interface eau/sédiment a été appliquée pour ce contexte de dépôt particulier.

Il est évident que l'approximation d'un taux de sédimentation linéaire ne peut refléter la réalité dans ce système lacustre puisque celui-ci enregistre des épisodes de crues ponctuels. De plus, bien que le profil de ^{137}Cs semble intégrer un maximum d'activité dans les intervalles sédimentaires les plus profonds (c.-à-d., 41 cm), la décroissance du profil d'activité du ^{137}Cs n'a pu être mesurée. Ainsi, l'unique observation de ce maximum d'activité ne permet pas d'affirmer qu'il correspond au marqueur stratigraphique de 1963 (Appleby, 2002). En revanche, la

comparaison du profil de ^{137}Cs obtenu ici, avec celui présenté par Wolfe *et al.* (2008a) échantillonné en 2005 dans le même lac et à un site d'échantillonnage similaire révèle exhibe des maxima d'activité aux mêmes profondeurs (Figure 2.3d). Les deux profils suggèrent que les sédiments se trouvant à 40-43 cm de profondeur ont été déposés en ~1963.

Les profils d'activités des radioisotopes dans les quatre lacs étudiés sont relativement différent et permettent d'obtenir une première information à priori quant à leurs régimes sédimentaires. Dans un premier temps, la présence d'un pic ou d'un maximum de ^{137}Cs a permis de caractériser ces systèmes lacustres comme étant des milieux enregistrant un dépôt sédimentaire. En revanche, les différents systèmes de dépôt observés ont nécessité une estimation de la chronologie spécifiquement adaptée pour chacun d'entre eux. En effet, un seul des deux lacs dans la zone d'opération d'exactions industrielles du bitume (c.-à-d., ALE) a permis l'application d'un modèle de « constant rate of supply » (CRS) afin d'obtenir une chronologie. Les lacs situés dans le PAD, bien qu'enregistrant tous deux des épisodes de crues n'ont pas pu être traités de la même manière en raison de la plus grande influence du régime de crues de la rivière Peace sur PAD15 que de celui de la rivière Athabasca sur PAD23.

Une validation de la correspondance stratigraphique entre les carottes sédimentaires simples et amalgamées a été effectuée par évaluation de la corrélation entre les profils de ^{210}Pb mesurés dans les deux types d'échantillons (Figure 2.4). Une relativement bonne corrélation a été observé entre les deux types de séquence sédimentaires pour les trois lacs suscités validant l'extrapolation de la géochronologie effectuée sur la carotte simple vers la carotte composite utilisée pour les analyses géochimiques ainsi que la représentativité des profils géochimiques mesurés. Il est à noter cependant, que, dans le cas de PAD23 le carottier à gravité semble avoir surpénétré la surface sédimentaire lors de la collecte de la carotte simple induisant une perte des cinq centimètres de surface de cette séquence sédimentaire. Cette surpénétration a pu être déterminer par comparaison de l'inventaire total de ^{210}Pb dans les différentes carottes prélevées dans ce lac indiquant une perte de ^{210}Pb équivalente à un dépôt sédimentaire récent de 5 cm. Ainsi, considérant la bonne corrélation (en tenant compte de ce décalage) des profils de ^{210}Pb dans ce lac (Figure 2.4c), la datation a été effectuée sur la carotte amalgamée au lieu de la carotte simple.

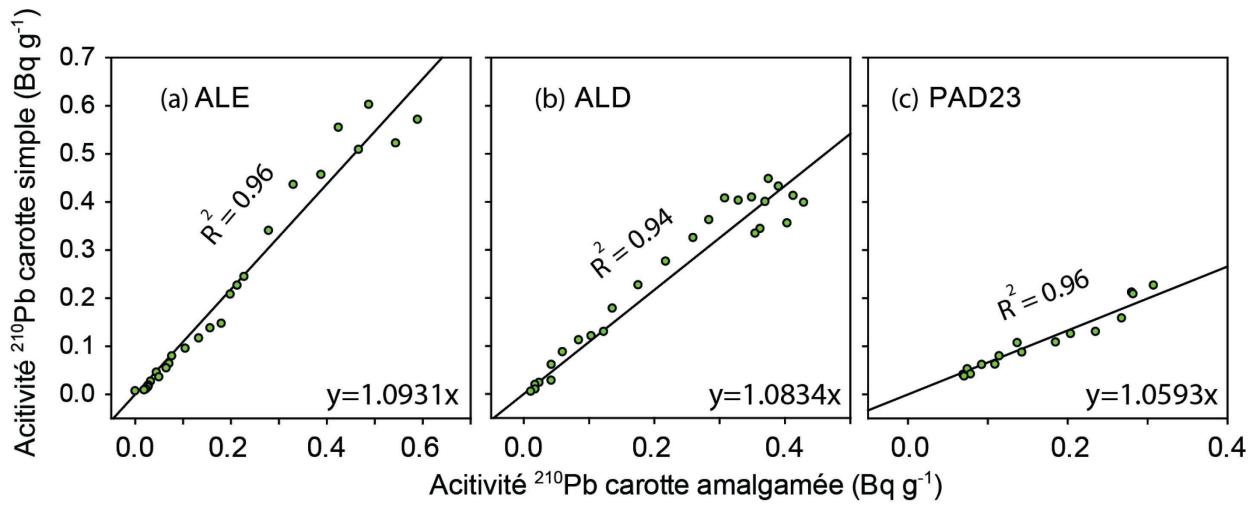


Figure 2.4 : Corrélation des profils de ^{210}Pb entre les carottes simples et amalgamées pour les lacs (a) ALE, (b) ALD et (c) PAD23.

2.2 Mesure du COT et du rapport C/N sédimentaire

Les mesures du pourcentage de COT ont été effectuées par Rock-Eval 6 pour ALE, ALD et PAD15 à la Commission Géologique du Canada à Calgary. Les mesures de pourcentage de carbone et de pourcentage d'azote pour PAD23 ont été effectuées par EA-IRMS (c.-à-d., analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse à ratios isotopiques) au δ-lab à Québec. Des informations supplémentaires concernant les analyses par EA-IRMS se trouvent dans les annexes de l'article 3 ci-après (Section III, Article 3).

2.3 Extraction, purification et quantifications des HAP

Les méthodologies détaillées d'extraction, de purification et de quantification des HAP sont présentées dans les articles 1, 2, et 3 et leurs annexes résultant de ces travaux de recherche (Section III, Articles 1, 2 et 3) ainsi qu'à l'annexe 2 de la section V.

2.4 Mesures de CSCIA

Les mesures des signatures isotopiques en δ¹³C ont été effectuées sur le dibenzothiophène, C1-fluorène et rétène pour ALE et uniquement sur le phénanthrène pour PAD23. Un certain nombre de mesures des signatures isotopiques en δ¹³C du phénanthrène ont également été effectuées sur des échantillons de lichens, de coke de bitume (c.-à-d.,

petcoke), ainsi que dans des intervalles sédimentaires en profondeur d'ALE, et de trois lacs à faibles aires de drainage situés dans le nord-est du Saskatchewan (c.-à-d., Sask10W, Sask10G et Saks12D). Ces intervalles sédimentaires de profondeur (c.-à-d., prédatant 1800 et couvrant 200 ans de dépôts sédimentaire) représentent la source de combustion de bois lors de feux de forêt. Ces analyses ont été effectuées au δ -lab en utilisant un GC-C-IRMS tel que présenté dans la Section I de cette thèse. Dans le cas de la carotte de sediments de PAD23, une stratégie analytique particulière a dû être adoptée. Celle-ci a consisté à dériver une partie de l'échantillon à partir d'un certain temps d'élution vers une sortie de colonne capillaire plutôt que vers le réacteur. Cette stratégie particulière a dû être adoptée en raison d'une forte abondance de carbone présente dans les ~2/3 du chromatogramme (Section VI, Annexe 2, Figure 5.5) qui aurait pu épuiser les catalyseurs du tube de combustion (c.-à-d., Cu/Pt/Ni) en l'espace d'une injection rendant impossible l'analyse continue d'un grand nombre d'échantillon. Pour ce faire, la valve permettant de dériver le solvant en début d'élution vers la sortie a été reprogrammée afin de dériver également les deux derniers tiers de l'échantillon en fin d'élution. Des informations plus détaillées concernant le matériel analytique utilisé, les approches de calibration et de corrections des valeurs brutes sont fournies dans les articles 1 et 3 ainsi que leurs annexes (Section III, Articles 1 et 3).

2.5 Mesures de CSHIA

La mesure des ratios isotopiques de l'hydrogène sur HAP spécifiques n'a, à ce jour, pas encore été effectuée sur des échantillons de sédiments à des fins de traçage de sources. En effet, outre la complexité d'opération du système analytique mentionnée en introduction, un autre problème de taille a sans doute dissuadé ce genre d'analyses jusqu'à maintenant : celui de la difficulté à obtenir des quantités suffisantes d'échantillons relativement pures pour pouvoir effectuer les mesures. Bien que la technique de purification par chromatographie sur couche mince (CCM) ait apporté un degré de purification supplémentaire, la même stratégie de dérivation d'une partie de l'échantillon mise au point pour les mesures de CSCIA a dû être appliquée pour les mesures de CSHIA afin de pallier ce problème.

Une difficulté additionnelle propre à ce type de mesure réside dans le fait que lors de l'ionisation du gaz de référence ainsi que de celui issu de la conversion thermique du composé d'intérêt, des réactions peuvent avoir lieu à l'intérieur même de la source d'ionisation selon l'équation suivante :



Or l'ion H_3^+ ne sera pas différenciable par sa masse de l'ion HD^+ et cette réaction peut être à l'origine de 5 à 30 % du signal de masse 3. En premier lieu, un ajustement des conditions de la source ionique semblerait en mesure de minimiser ce facteur d'erreur (Sun *et al.*, 2003a). En effet, la réduction du temps passé dans la chambre d'ionisation réduit la probabilité de collision entre les H_2^+ et H_2 , réduisant du même coup considérablement la production d' H_3^+ interférents. Plusieurs paramètres d'ajustement permettent de réduire le temps de résidence dans la source d'ionisation, l'ajustement de la pression du gaz dans la source va réduire les collisions, et l'augmentation au maximum de la tension d'accélération en sortie de source, va permettre une expulsion rapide des ions à l'extérieur de la chambre. Une correction de ce signal sera cependant tout de même nécessaire (Sessions *et al.*, 2001).

Une série de méthodes différentes existent pour la détermination de ce facteur, celle retenue pour ces analyses, consiste à mesurer le courant ionique résultant du ratio de masse 3/2 à différente valeur de pression de gaz, pour ensuite retrouver la valeur du facteur H_3 par une régression linéaire d'après la formule suivante :

$$R = \frac{i_3}{i_2} = \frac{(i_{HD} + i_{H_3})}{i_{H_2}} = \frac{i_{HD}}{i_{H_2}} + Ki_{H_2} = R^* + Ki_{H_2} \quad (\text{éq. 9})$$

où i_3 est le courant ionique de masse 3, i_2 est le courant ionique de masse 2, i_{HD} , i_{H_3} , i_{H_2} sont respectivement les courants ioniques des ions HD^+ , H_3^+ , H_2^+ , R le ratio isotopique mesuré, R^* le ratio isotopique réel, et K le facteur H_3 .

Il existe un autre interférent de mesure, en l'occurrence les ions ${}^4He^+$ à faible énergie (typiquement < 3 kV) issu du gaz vecteur. En effet, ceux-ci peuvent subir des collisions lors de la phase d'accélération qui vont les faire entrer dans la cage de faraday m/z=3. Ce phénomène est contré par l'installation, en amont de la cage de faraday, d'une lentille qui va faire office de filtre énergétique en empêchant le passage des ions ${}^4He^+$.

Des informations supplémentaires concernant la détermination et la correction de K , le matériel analytique utilisé, les approches de calibration et de préparation du système analytique ainsi que concernant la correction des valeurs brutes mesurées sont fournies dans l'article 3 et ses annexes ci-après (Section III, Article 3).

2.6 Mesures de CSRA

Les analyses d'abondances naturelles du carbon radioactif sur composés spécifiques ont été effectuées par AMS au centre d'études isotopiques appliquées (Center for Applied Isotopic Studies, CAIS) à l'Université de Georgia aux États-Unis. Des informations plus approfondies quant au protocole analytique sont fournies dans l'article 2 et ses annexes ci-après (Section III, Article 2).

Une étape de purification supplémentaire au protocole présenté à l'annexe II de cette thèse a dû être appliquée pour ce type d'analyses. La stratégie de purification utilisée ici est la chromatographie en phase gazeuse préparative (PcGC). Un injecteur spécifique installé sur le GC permet l'injection de grand volume d'échantillon (typiquement entre 4 et 5 µL) tout en éliminant la majorité du solvant avant l'injection sans toutefois perdre les analytes. Le collecteur de fraction permet la séparation de fenêtres de temps de rétention prédéterminées. Le système installé au δ-lab permet la séparation de 6 groupes chromatographiques différents, et, en injectant en boucle le même échantillon entre 100 et 200 fois, une purification et préconcentration des groupes chromatographiques sélectionnés se fera dans les tubes prévus à cet effet. (Eglinton *et al.*, 1996). Des informations supplémentaires concernant les étapes de préparations des échantillons avant mesure de CSRA sont fournies dans l'article 2 et ses annexes résultant de ces travaux de recherche (Section III, Article 2).

2.7 Mesures des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ sur échantillons totaux

Un certain nombre de mesures de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^2\text{H}$ ont été effectuées sur la fraction aromatique des échantillons d'AOS et le COT. Ces analyses ont également été effectuées sur un certain nombre de standards organiques commerciaux afin de se les approprier comme standard isotopique interne au laboratoire (Section V, Annexe 4). Un IRMS couplé à un analyseur élémentaire à conversion thermique a été utilisé pour les mesures de $\delta^2\text{H}$ et un IRMS couplé à un analyseur élémentaire à combustion a été utilisé pour les mesures de $\delta^{13}\text{C}$. Des approches similaires aux mesures de CSIA pour les calibrations de ces appareils et les corrections des valeurs brutes obtenues ont été appliquées et sont détaillées aux annexes de l'article 3 ci-après (Section III, Article 3).

3. Modélisation de mélange isotopique $\delta^{13}\text{C}/\delta^2\text{H}$

La modélisation de la différenciation des sources d'HAP en utilisant la double signature isotopique des HAP obtenue a été effectuée de deux manières différentes. Selon une approche bayésienne via l'utilisation du code R SIAR (Stable Isotope Analysis in R) (Parnell *et al.*, 2010) et selon une approche linéaire multivariée plus classique via le modèle Isosource (Phillips *et al.*, 2003). Ces deux approches ont été comparées afin d'apporter plus de confiance dans les résultats obtenus. Des informations supplémentaires au sujet de ces approches de modélisation sont fournies dans l'article 3 et ses annexes ci-après (Section III, Article 3).

Section III

ARTICLES

Article 1

Auteurs :

L'article 1 intitulé « *Un siècle de reconstitution de la répartition des sources d'HAP dans la région des sables bitumineux de l'Athabasca à l'aide de ratios diagnostiques et des signatures isotopiques du carbone sur composés spécifiques* » a été coécrit par Josué J. Jautzy, Jason M. E. Ahad, Charles Gobeil et Martine M. Savard.

Josué J. Jautzy a effectué l'échantillonnage, le traitement et l'analyse des échantillons, l'interprétation des résultats et l'écriture de l'article. Le Dr Ahad a conçu les bases du projet de recherche, supervisé la partie géochimie isotopique organique du travail de laboratoire, participé à l'échantillonnage et contribué significativement à la révision de l'article. Le Dr Gobeil a contribué significativement à la révision de l'article et supervisé la modélisation géochronologique ainsi que la partie géochimie isotopique inorganique du travail de laboratoire. Le Dr Savard a négocié les subventions nécessaires à la réalisation de ces travaux de recherche et a contribué significativement à la révision de cet article.

Résumé :

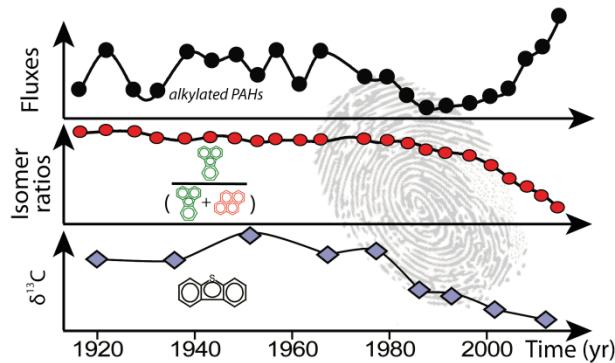
Cet article présente les résultats de la reconstitution paléolimnologique du dépôt d'HAP dans deux lacs situés à ~50 km à l'est du cœur des opérations industrielles liées à l'extraction du bitume dans la région des sables bitumineux de l'Athabasca. Des techniques de différenciation de sources d'HAP classiques (c.-à-d., ratios diagnostiques) ont été confrontées à l'utilisation des signatures isotopiques du carbone sur HAP spécifiques et ont permis de reconstituer l'historique de l'évolution temporelle de la contribution des différentes sources d'HAP en présence dans cette région. Il a été démontré que l'utilisation conjointe de ces techniques permettait la différenciation des sources anthropiques des sources naturelles dans ces deux lacs. Une augmentation au cours des 30 dernières années, de la part anthropique du dépôt de HAP a été révélée. Les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ sur HAP spécifiques ont permis d'identifier cette source comme étant liée à l'érosion et au transport éolien de poussières de sables bitumineux provenant de la formation de McMurray mise à nue pour l'exploitation à ciel ouvert.

A century-long source apportionment of PAHs in Athabasca oil sands region lakes using diagnostic ratios and compound-specific carbon isotope signatures

Josué Jautzy¹, Jason M. E. Ahad^{2*}, Charles Gobeil¹, Martine M. Savard²

¹INRS Eau Terre Environnement, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

²Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, Québec, QC, G1K 9A9, Canada, jason.ahad@nrcan.gc.ca (*corresponding author), tel : 418-654-3721, fax : 418-654-2615



Published in *Environmental Science & Technology*

13 May 2013

Abstract

Evaluating the impact that airborne contamination associated with Athabasca oil sands (AOS) mining operations has on the surrounding boreal forest ecosystem requires a rigorous approach to source discrimination. This study presents a century-long historical record of source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dated sediments from two headwater lakes located approximately 40 and 55 km east from the main area of open pit mining activities. Concentrations of the 16 Environmental Protection Agency (EPA) priority PAHs in addition to retene, dibenzothiophene (DBT) and six alkylated groups were measured, and both PAH molecular diagnostic ratios and carbon isotopic signatures ($\delta^{13}\text{C}$) of individual PAHs were used to differentiate natural from anthropogenic inputs. Although concentrations of PAHs in these lakes were low and below the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) guidelines, diagnostic ratios pointed to an increasingly larger input of petroleum-derived (i.e., petrogenic) PAHs over the past 30 years concomitant with $\delta^{13}\text{C}$ values progressively shifting to the value of unprocessed AOS bitumen. This petrogenic source is attributed to the deposition of bitumen in dust particles associated with wind erosion from open pit mines.

Introduction

The Athabasca oil sands (AOS) found in Northern Alberta, Canada, are known to be the second largest bitumen reserve in the world, containing 169.3 billion barrels of oil.(ERCB, 2011) The continued development and expansion of this resource, however, has raised concerns regarding its potential impact on the surrounding environment. Of particular interest are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), a group of organic contaminants that are toxic to a wide range of aquatic wildlife (Colavecchia *et al.*, 2004, Newsted *et al.*, 1987) and are suspected or known carcinogens (Boffetta *et al.*, 1997, Boström *et al.*, 2002). Naturally present in AOS bitumen at concentrations of up to $\sim 3.0 \times 10^6 \text{ ng g}^{-1}$ (alkylated and unsubstituted EPA parent PAHs) (Yang *et al.*, 2011), PAHs are also released to the environment through the incomplete combustion of organic matter, including both modern biomass (e.g., forest fires) and fossil fuels, and via diagenetic processes. Evaluating atmospheric emissions associated with oil sands mining activities thus requires discrimination between anthropogenic and natural inputs.

Recent work has reported substantial loadings of airborne particulates containing PAHs to snowpack within an approximately 50 km radius from the centre of the oil sands mining

operations (Kelly *et al.*, 2009). The subsequent spring snowmelt was thus suggested as an important vector for the export of elevated levels of PAHs to the Athabasca River and its watershed. The extent to which distal sites are impacted by airborne oil sands-derived contaminants, however, remains unclear (Dowdeswell, 2011). While Hall *et al.* (Hall *et al.*, 2012) found no evidence to support a recent increase in atmospherically transported PAHs to the Athabasca Delta (situated ~200 km north of the main area of oil sands operations), Kurek *et al.* (Kurek *et al.*, 2013) reported significant up-core increases in total PAH concentrations (parent, alkylated and sulphur-containing dibenzothiophenes – DBTs) in sediments from six AOS region lakes that were attributed to atmospheric transport of oil sands-derived, petrogenic PAHs originating from bitumen upgrading facilities and/or unweathered bitumen in the form of dust particles from open pit mines. Although PAH concentrations in most of the lakes studied were below Canadian interim sediment quality guidelines, the range of atmospheric deposition was suggested to extend as far as 90 km to the northwest from the geographic centre of oil sands mining operations. Their conclusion was based on elevated levels of bitumen-associated PAHs (e.g., alkylated PAHs, DBTs) (Yang *et al.*, 2011) and on distinctive patterns in PAH molecular diagnostic ratios believed to be characteristic of either wood combustion or petrogenic sources.

However, the presence of DBTs and alkylated PAHs in aquatic sediments may not necessarily point to a petrogenic origin. The major source of DBT and its alkylated homologues in sediments of the Puget Sound basin (Washington, USA) was attributed to atmospheric input from forest fires (Bates *et al.*, 1979). The alkylated PAH retene (1-methyl-7-isopropyl phenanthrene), is a known marker for coniferous wood combustion (Benner, 1995, Ramdahl, 1983), and other alkylated phenanthrene/anthracene homologues can also comprise a significant component of the total PAHs generated by biomass burning.(Keiluweit *et al.*, 2012) For instance, Gabos *et al.* (Gabos *et al.*, 2001) reported a predominance of alkylated over parent PAHs in river sediments near sites exposed to recent forest fire activity in a sparsely populated region of Northern Alberta ~200 km northwest of the city of Edmonton. In addition to combustion or pyrolysis-related inputs, a significant component of alkylated PAHs in recent lake sediments can also originate from microbially mediated diagenetic alteration of biogenic precursors (Tan *et al.*, 1981, Wakeham *et al.*, 1980).

Furthermore, while PAH diagnostic ratios are good qualitative tools to characterize and identify sources, particular care must be taken when the concentrations of PAHs are low and are known to originate from multiple sources (Yunker *et al.*, 2002). Limitations to source discrimination using PAH diagnostic ratios are well recognized and are in general due to

different physicochemical behavior of PAHs in the atmosphere (i.e., photo-catalysis, partitioning between gaseous and particulate phases, particle scavenging by precipitation, and dry deposition) and intra-source variability and inter-source similarity of PAH source signatures (Galarneau, 2008, Tobiszewski *et al.*, 2012). Given the importance in understanding the extent to which AOS mining operations contribute to atmospheric emissions of contaminants at distal sites, alternative approaches to PAH source discrimination are essential.

In this study, we report a detailed historical analysis of airborne PAH sources and deposition in the AOS region. Sediment cores from two headwater lakes located approximately 40 and 55 km east of the main area of mining operations were dated and analyzed for PAH concentrations, deposition fluxes and molecular diagnostic ratios. Stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) of three PAHs throughout the core from one of the lakes were also measured to provide a robust and independent indicator for source apportionment. Previous work found that different petrogenic sources and PAH production pathways such as coal burning and internal engine and biomass combustion can lead to distinct $\delta^{13}\text{C}$ values (Ballentine *et al.*, 1996, McRae *et al.*, 1999, O'Malley *et al.*, 1996), and unlike PAH diagnostic ratios, $\delta^{13}\text{C}$ signatures of high molecular weight PAHs are not significantly altered by post-production photodegradation (O'Malley *et al.*, 1994, Okuda *et al.*, 2002) and biodegradation (Mazeas *et al.*, 2002, Morasch *et al.*, 2002, O'Malley *et al.*, 1994). Compound-specific isotope analysis (CSIA) thus provides a valuable tool to delineate PAH sources in aquatic sediments (Kim *et al.*, 2008, O'Malley *et al.*, 1996, Smirnov *et al.*, 1998). To the best of our knowledge, not only is this the first study to use CSIA as a tool to examine sources of PAHs in the AOS region, it is also the first successful application of this technique to evaluate sources of organic contaminants in dated boreal lake sediment cores.

Experimental Section

Study sites & sampling

The study sites are two small headwater lakes (2 to 3.5 km long and 500 m wide) surrounded by boreal forest located in the Athabasca River watershed unofficially named Alberta Lake D (ALD) and Alberta Lake E (ALE). Like many lakes in the region, both lakes are relatively shallow, with ALD having an average depth of 1 m and a maximum depth of 1.5 m, and ALE having an average depth of 1.5 m and a maximum depth of 4 m. ALE is located 55 km southeast of the main operations center (Kelly *et al.*, 2009, Kurek *et al.*, 2013), and ALD is located 40 km east of the operations (Fig. 1). The prevailing winds are in general from the

southwest and southeast. Note that PAH inputs should only be through atmospheric deposition since the bitumen-containing McMurray Formation does not crop out in the catchment of either lake (Hein *et al.*, 2000).

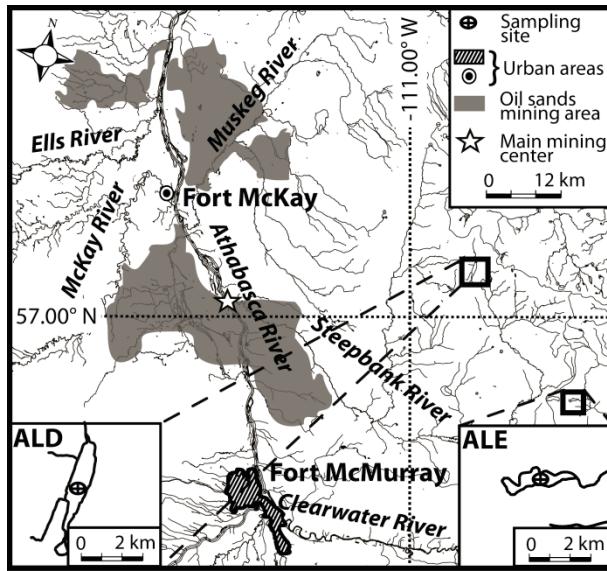


Figure 1 : Map of the study area (Northern Alberta, Canada) showing the locations of ALD (57.07° W- 110.82°) and ALE (56.88° W- 110.57°). The shaded grey area shows the current mining footprint, the hatched area and dotted circle illustrate the local urban centers and the star, the heart of the main area of surface mining operations (Kelly *et al.*, 2009, Kurek *et al.*, 2013).

Sampling was carried out in September 2010 using a custom-built raft transported by helicopter. Gravity cores were collected from the sides of the raft at a spacing of ~1 m and following a grid pattern in the deepest parts of the lakes. Seven of these cores per lake were sub-sampled at 1 cm intervals and all layers from the same depth intervals were pooled together. Combining layers from seven cores was necessary in order to obtain a sufficient amount of material required for CSIA on potentially low levels of PAHs. An additional core was used to measure ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{214}Pb to determine the age of the sediment and the sediment accumulation rate at each sampling site.

Analysis of PAHs

All the glassware used in the laboratory was combusted for 4 h at 450°C . Freeze-dried sediments were solvent-extracted with 1:1 acetone:hexane using a Microwave Accelerated Reaction System (MARS, CEM Corp.). Each sample (~10 g of freeze-dried sediment) was spiked with a mixture of 9,10-dihydrophenanthrene and m-terphenyl as recovery standards before extraction. Elemental sulfur was removed by the addition of activated copper. The

extracts were then saponified with 0.5 M KOH in sealed glass bottles with PTFE-lined caps for 2 h at 80°C. A liquid/liquid extraction of the saponified sample was done with hexane and repeated four times. The hexane phase was then evaporated to 0.5 mL with N₂ and passed through a chromatographic column packed with 14.5 g of pre-combusted (450°C for 4 h) 5% deactivated silica gel (70-230 mesh, Silicycle). The top of the column was covered with ~0.5 g anhydrous sodium sulfate to remove any residual water. The extracts were separated into the three fractions (F1, hexane; F2 hexane:dichloromethane; F3, methanol) using 50 mL of solvent for each elution. The aromatic fraction containing PAHs (F2) was evaporated down to 1 mL and spiked with o-terphenyl prior to concentration determination using an Agilent gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS) system (MSD 5975C and GC 7890A) equipped with a 30 m × 0.25 mm i.d. DB-5 column (0.25 µm film thickness). PAHs were analyzed in single ion monitoring (SIM) mode and concentrations were determined using external standards (Supporting Information, SI). Concentrations of methylated PAHs were determined using the closest external standard available (Text S1 and Tables S1 and S2) and identified with at least two different ions. The following GC temperature program was used for analysis: 70°C (hold 2 min), increase to 290°C at a rate of 8°C/min (hold 8 min), increase to 310°C at a rate of 10°C/min (hold 10 min). Based on duplicate extractions of sediment sub-sampled from the same depth interval the mean coefficient of variance for PAH concentrations was 6%. The mean recovery of PAHs was 72.1%. The results are reported in deposition fluxes (J ; µg m⁻² yr⁻¹) in order to avoid the time dilution induced by the variation of the sedimentation rate, and corrected for recovery. Naphthalene was excluded from the total PAHs due to low recoveries and a lack of reproducibility between replicate samples. PAH concentrations were not normalized to total organic carbon (TOC) since the percentage of TOC (24.07-26.05% in ALE and 26.63-28.61% in ALD) was consistent across the entire length of the core in both lakes. The sum of the alkylated PAH groups (C1-C4 phenanthrene/anthracene, C1-C4 fluoranthene/pyrene, C1-C4 dibenzothiophene (DBT), C1-C4 fluorene, C1-C4 chrysene) are reported as $\sum\text{PAH}_{\text{alkyl}}$, the sum of the parent PAH groups (16 EPA PAHs minus naphthalene, plus dibenzothiophene) as $\sum\text{PAH}_{\text{parent}}$, and the sum of the combined parent and alkylated groups (minus naphthalene and alkylated naphthalenes) as $\sum\text{PAH}_{\text{total}}$. Using the same analytical procedure described above, a freeze-dried sample (10 g dry wt.) of ground-dwelling lichens (*Cladina mitis*) collected in the vicinity of the main area of mining operations was also extracted and quantified for PAHs in order to obtain a representative modern atmospheric signature of mining-related deposition. Previous studies have demonstrated that lichens can provide a short environmental retrospective (5 years), and be used in PAH source apportionment due to the fact that they

acquire most of their nutrients through the atmosphere and are relatively unaffected by the substrate composition (Augusto *et al.*, 2010, Blasco *et al.*, 2006, Fernàndez *et al.*, 2011, Studabaker *et al.*, 2012).

Compound-specific isotope analysis (CSIA)

A further cleanup step was carried out prior to CSIA in the sediments from the best chronologically resolved core (i.e., ALE) in order to avoid biased isotopic measurements due to interfering compounds. Following a protocol similar to that described by Kim *et al.* (Kim *et al.*, 2005) and Liu *et al.* (X. Liu *et al.*, 2005), the PAH fraction and a representative mixture of PAH standards were spotted on a 30 × 30 cm activated TLC (thin layer chromatography) plate coated with 1000 µm silica (Silicycle) and eluted with a solution of 3:2 hexane:toluene. After elution the sample spot was compared with the PAH standards spot under UV light (365 nm). The spot with the same retardation factor (i.e., the ratio of the distance the spot moved above the origin to the distance the solvent front moved above the origin) as observed for standards was scraped off the plate, sonicated in dichloromethane for 20 min and vacuum filtered. The sample was evaporated to 10 µL in order to obtain roughly 20 ng of the PAH of interest in a 1 µL splitless injection. Stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) were determined using a PRISM-III dual inlet isotope ratio mass spectrometry (IRMS) system equipped with a Hewlett-Packard GC (HP 5890 Series II) and a HP-5 column (30 m × 0.32 mm × 0.25 µm) column. The combustion interface was packed with CuO only and kept at 900°C. The same temperature program previously described for GC-MS analysis was used. $\delta^{13}\text{C}$ values were analyzed using CO₂ calibrated against international carbonate standards (NBS 18 and NBS 19). To check for potential isotopic fractionation associated with CSIA, an internal standard (5- α -androstane) with known isotopic composition obtained from the Biogeochemical Laboratories at Indiana University was co-injected with every sample. In this manner the $\delta^{13}\text{C}$ values of PAHs in samples were corrected for slight variations in the $\delta^{13}\text{C}$ signature of the 5- α -androstane standard. Due to interferences from other compounds and to the generally low concentrations of PAHs found in the sediments, $\delta^{13}\text{C}$ signatures from only three PAHs are reported here: retene, DBT and C1-alkylated fluorene (C1-F). The standard deviation of triplicate sample analyses ranged from 0.1 to 0.7‰ and the accuracy was ±0.5‰ (Text S3 and Table S3).

^{210}Pb geochronology

The distribution of ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{226}Ra activities as a function of cumulative mass in ALE sediments are shown in Fig. 2a. The activity of ^{210}Pb decreases with depth and becomes undistinguishable from the low and nearly depth-invariant activity of ^{226}Ra at 1.54 g cm^{-2} (30.5 cm depth). Given the presence of a well-defined ^{137}Cs peak at 0.26 g cm^{-2} (7.5 cm depth), which suggests negligible sediment mixing, the sedimentation rate and age of the sediments were determined by the Constant Rate of Supply (CRS) model using the ^{210}Pb activity data (Robbins, 1978), which allows variations of the sedimentation rate. Sediment mass accumulation rates thus vary between 60 and $150 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in ALE sediments and are typical of what is frequently observed in boreal forest lakes (Chappaz *et al.*, 2008, Lockhart *et al.*, 1993). According to the age model applied, the ^{137}Cs peak appears in the sediments deposited in 1982 rather than in sediments deposited during the time period where the atmospheric fallout of ^{137}Cs reached a maximum (1962-1964) as a result of the aboveground testing of thermonuclear weapons. Such a discrepancy is likely due to the post-deposition mobility of ^{137}Cs as it has often been observed in lake sediments (Comans *et al.*, 1989, Davis *et al.*, 1984, Klaminder *et al.*, 2012, J. N. Smith *et al.*, 1987, J. T. Smith *et al.*, 2000).

In ALD sediments, however, the ^{210}Pb profile is different than that found in ALE (Fig. 2b). The activity of ^{210}Pb slightly increases from the sediment surface to 0.35 g cm^{-2} (9.5 cm depth) and then decreases exponentially down to the bottom of the core. This profile and the absence of a well-defined subsurface peak of ^{137}Cs strongly suggest the presence of a surface mixed layer (SML) at this site that does not allow dating the sediments. However, assuming a constant sedimentation rate, a constant input flux of $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ and negligible sediment mixing below 0.35 g cm^{-2} , the sedimentation rate (ω) can be calculated using the following relationships:

$$\omega = \frac{\lambda}{\beta} \quad (1)$$

And,

$$\beta = -\frac{\ln(C_z/C_0)}{z} \quad (2)$$

where β is the slope of $\ln(C)$ versus z below the SML, λ is the decay constant for ^{210}Pb and C_z and C_0 are respectively the activities of the $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ at cumulative dry mass z and at the top of the SML (Chappaz *et al.*, 2008, Johannessen *et al.*, 2012). Sediment mass accumulation

rate thus determined is $108 \text{ g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ which is comparable to what was determined in ALE and in other lakes from the same region. Further information on sediment dating is provided in Text S3 and Table S4.

Results & Discussion

PAH concentrations and deposition fluxes

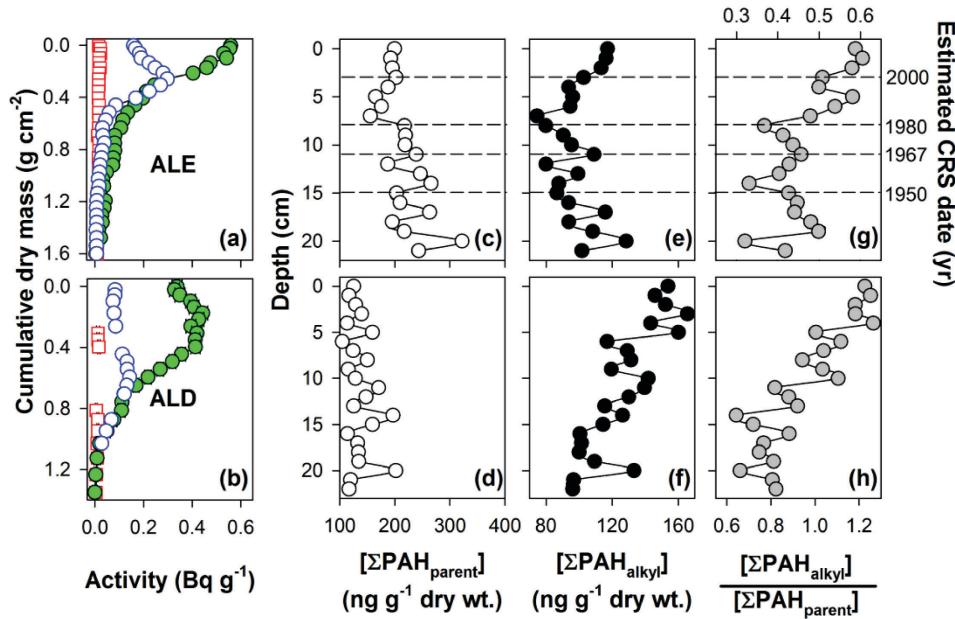


Figure 2 : Vertical profiles of ^{210}Pb (filled green circles), ^{137}Cs (open blue circles) and ^{214}Pb equivalent to ^{226}Ra (open red squares) (a,b), the sum of parent PAHs minus naphthalene (c,d), alkylated PAHs minus C1-C4 naphthalene (e,f), and ratios of alkylated to parent PAH concentrations (g,h) in ALE and ALD sediments.

$\Sigma\text{PAH}_{\text{parent}}$ in ALE ranged from 150 to 320 ng g^{-1} dry wt. with the maximum occurring at the beginning of the 20th century (Fig. 2c). The $\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ profile (Fig. 2e) showed a decreasing trend from the bottom to a depth of 7 cm (~1980) followed by an increasing trend from this horizon to the top of the core, with the concentrations ranging from 75 to 125 ng g^{-1} dry wt. Plotted as the relative abundance of alkylated versus parent PAH concentrations, an increasing trend in this ratio was observed in the top 10 cm (Fig. 2g). In ALD, the $\Sigma\text{PAH}_{\text{parent}}$ (Fig. 2d) were highly variable throughout the entire core and ranged between 100 and 200 ng g^{-1} dry wt. The $\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ were slightly higher compared to ALE (100 to 160 ng g^{-1} dry wt.) and showed an increasing trend from the bottom to the top of the core (Fig. 2f). The same increasing pattern in the ratio of alkylated versus parent PAHs was also observed for the top 10 cm in ALD (Fig. 2h), despite the sediment mixing in this lake. The increasing trends of alkylated relative to parent

PAHs in both lakes may reflect an increasing input of petrogenic PAHs relative to combustion PAHs in more recent sediments, though it is clear that there was a significant input of alkylated PAHs “pre-operations” that cannot be attributed to oil sands mining activities. It should be noted that levels of PAHs in both lakes are low and fall under the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) interim sediment quality guidelines (CCME, 2002) (Table S5). The concentrations of individual PAHs (Tables S1 and S2) are in the same range as those typically reported in ‘remote’ areas (Quiroz *et al.*, 2005, Yunker *et al.*, 2011) and are around 10 to 40 times lower compared to industrially-impacted sediments (Meniconi *et al.*, 2002, Simcik *et al.*, 1996). Further discussion of perylene, retene and DBT concentrations can be found in Text S2.

Knowing ω and the age of sediments in ALE, the chronological variations of PAH atmospheric deposition fluxes (J_{atm}^{PAH}) can be determined for this lake as follows:

$$J_{atm}^{PAH} = [PAH] \omega \frac{I_{atm}^{210Pb}}{A(210Pb)} \quad (3)$$

where ω is the sediment accumulation rate derived from the CRS model, $A(210Pb)$ is the inventory of excess ^{210}Pb as measured in our ALE core and I_{atm}^{210Pb} ($= 0.18 \text{ Bq cm}^{-2}$) is the cumulative atmospheric input of ^{210}Pb assumed to be equivalent to the inventories measured in undisturbed soils from Northern Alberta (Donahue *et al.*, 2006, Lockhart *et al.*, 1998). Note that the $I_{atm}^{210Pb} / A(210Pb)$ ratio allows correcting for basin specific processes (e.g., sediment focusing and loss of PAHs by basin outflow).

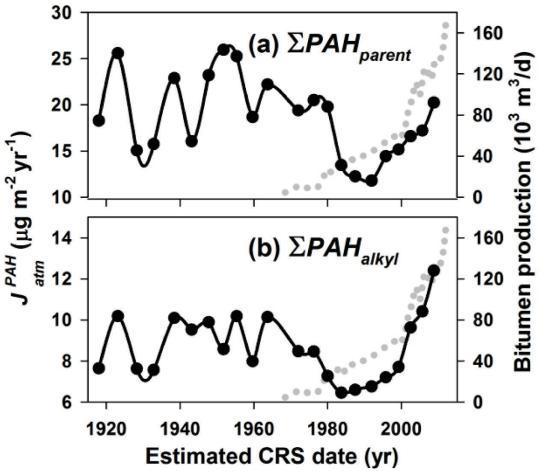


Figure 3 : Chronological variations of sediment focusing-corrected deposition fluxes (black dots) of total parent PAHs (a) and total alkylated PAHs (b) in ALE sediments plotted with the historical record (grey dotted lines) of bitumen mining production in the province of Alberta (thousand m^3 of bitumen per day) (ERCB, 2013).

The deposition fluxes of parent PAHs ($J_{atm}^{\sum PAH_{parent}}$) to ALE (Fig. 3a) ranged between 12 to 26 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ and are comparable to those reported in other remote boreal forest locations in Canada (Lockhart *et al.*, 1993). The fluxes to ALE can be grouped into five different episodes covering the past century : 1) two peaks near the beginning of the 20th century associated with pyrogenic (parent PAH) emissions that are likely related to large western North American forest fire events in 1919 (Laird *et al.*, 2000) and 1941 (Alberta SRD, 2012), 2) a peak in the 1950s that can be attributed to domestic coal combustion (Gallon *et al.*, 2005, Heit *et al.*, 1988, Hites *et al.*, 1980, Van Metre *et al.*, 2000), 3) a relatively stable plateau in the 1970s followed by 4) a sharp decrease to baseline levels that can be linked to increased emissions from internal engine combustion and the onset of stricter emissions controls starting in 1975 (Lima *et al.*, 2003, Rondia *et al.*, 1983), and 5) a recent exponential increase observed over the past several decades. This increase is more pronounced in the deposition fluxes of alkylated PAHs ($J_{atm}^{\sum PAH_{alkyl}}$) (Fig. 3b), suggesting a potential greater contribution from petrogenic PAHs compared to combustion sources. As illustrated on Fig. 3, the increase in deposition fluxes for both parent and alkylated PAHs coincides with the growth in Albertan bitumen production during this period (ERCB, 2013), pointing to a regional rather than global influence for the most recent atmospheric input.

PAH diagnostic ratios

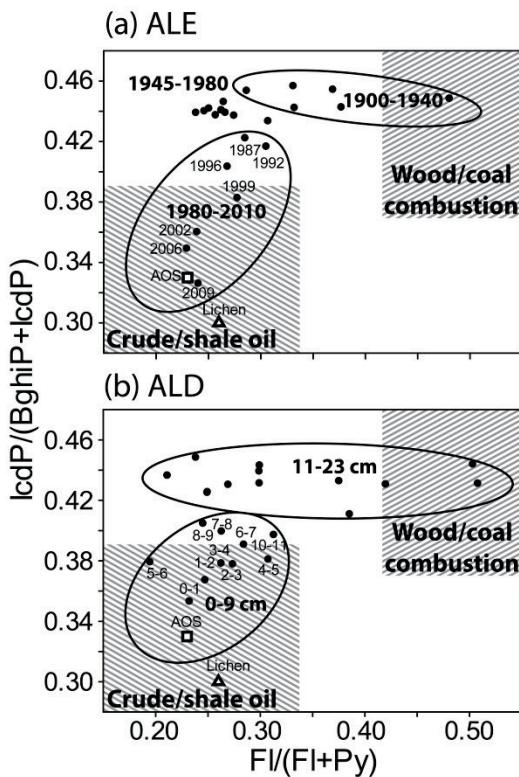


Figure 4 : PAH diagnostic ratio cross plots for ALE (a) and ALD (b). The labeled numbers in the lower left circle of (a) represent the year of deposition. The square symbol represents the PAH diagnostic ratio for an Athabasca oil sands (AOS) sample (Yang et al., 2011) and the triangle that of a ground-dwelling lichen sample (*C. mitis*) collected close to the main area of bitumen mining activities. The shaded areas define ranges of values that characterize PAHs from combustion and petroleum sources (Tobiszewski et al., 2012, Yunker et al., 2002) and the circled areas correspond to the different pools of sources identified in the sediment core. The labeled numbers in lower left circle of (b) represent the depth of the sediment layer.

Here we have used two ratios of PAH isomers with the same molecular weight (MW), indeno[1,2,3-cd]pyrene/(indeno[1,2,3-cd]pyrene+benzo[g,h,i]perylene), or $I_{cdP}/(I_{cdP}+B_{ghiP})$ (MW = 276 g mol⁻¹), and, fluoranthene/(fluoranthene+pyrene), or $F_I/(F_I+P_I)$ (MW = 202 g mol⁻¹). Diagnostic ratios involving isomers with the same MW were used to compare species with similar volatilities and hence similar particle/gas distributions in order to avoid non source related variability in concentrations (Galarneau, 2008). In general, higher ratios are interpreted to suggest a relatively greater component of pyrogenic (i.e., combustion) versus petrogenic inputs. In this environmental context these ratios provided the best representation of presumed sources, and thus were considered as the most appropriate for use in PAH source apportionment.

PAH diagnostic ratios are presented as cross plots (Fig. 4) to increase the resolution of differentiation as suggested by Yunker et al. (Yunker et al., 2000). The diagnostic ratios for bitumen extracted from AOS (Balliache, 2011) and from a lichen sample (*C. mitis*) collected close to the main area of bitumen mining activities are plotted alongside the sediment intervals to provide, respectively, a unique source end-member and a representative proxy for oil sands mining-related inputs. Based on these values and others reported in the literature (Tobiszewski et al., 2012, Yunker et al., 2002), we have plotted two ranges of values; one which is related to the combustion of wood and coal and a second one which is related to unprocessed petroleum resources (hatched areas on Fig. 4).

In ALE, three different pools of data were observed with a distinct decrease in both PAH diagnostic ratios going up-core (Fig. 4a). The first pool spans the years 1900-1940 with a constant $IcdP/(IcdP+BghiP)$ ratio around 0.45 and a range of $FI/(FI+Py)$ ratios between 0.32 and 0.50 scattered relatively close to the wood/coal combustion zone. The second pool covers a time period between 1945-1980 and is more centered around a value of 0.44 for $IcdP/(IcdP+BghiP)$ and 0.25 for $FI/(FI+Py)$ indicating a homogeneous mixture of emissions derived from various combustion sources. The $FI/(FI+Py)$ ratio decreased between the 1900-1940 to 1945-1980 periods towards a relatively stable value reached around the 1970s. Such a decrease in diagnostic ratio could be explained by a greater component of PAHs originating from higher temperature combustion sources, as would occur for a shift from wood combustion to coal combustion (Elmquist et al., 2007). This suggestion is in agreement with the assessment made of a source change from wood to coal based on the deposition fluxes pattern. The third pool shows a linear decreasing trend, particularly for the $IcdP/(IcdP+BghiP)$ ratio which changes from 0.44 to 0.32 between the early 1990s and 2010. The $FI/(FI+Py)$ ratios for this third pool showed a slight decrease from 0.32 to 0.24 during the same time period. This temporal trend coincides with the increases observed in both alkylated PAH concentrations (Fig. 2) and fluxes (Fig. 3) and is compatible with a potential shift towards petroleum-related PAH inputs during the past several decades.

Since it was not possible to obtain an accurate age model for ALD, the diagnostic ratio values are associated with depth rather than with time. Despite the inferred mixing of the top 10 cm, $IcdP/(IcdP+BghiP)$ and $FI/(FI+Py)$ patterns were similar to those found in ALE (Fig. 4b). In ALD, diagnostic PAH ratios could be divided into two distinct pools; one from the sediment surface to approximately 10 cm depth and the other one for the rest of the core. The first pool (0-9 cm) plotted close to the petroleum end member, whereas the second pool (11-23 cm)

contained higher diagnostic ratios indicating a greater contribution from combustion sources. Although the source apportionment resolution was not as sharp, the results from another set of diagnostic PAH ratios ((An/(Ph+An) and Fl/(Fl+Py)) showed similar trends to those found for IcdP/(IcdP+BghiP) and Fl/(Fl+Py) ratios (Text S5 and Fig. S1).

Isotope forensics

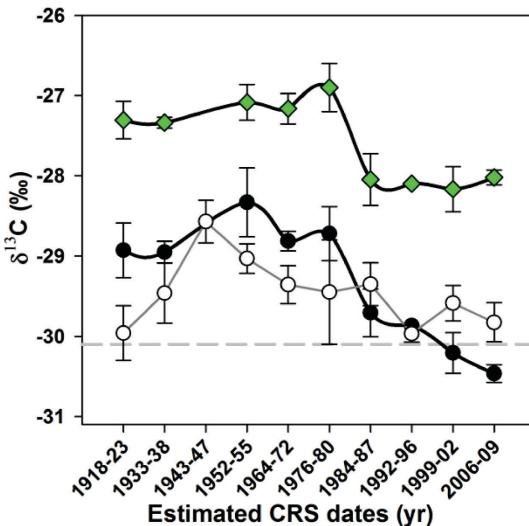


Figure 5 : $\delta^{13}\text{C}$ values of DBT (dark circles) and C1-F (green diamonds), and retene (open circles) plotted against the CRS-derived chronology for ALE. The grey dotted line indicates the $\delta^{13}\text{C}$ value of the aromatic fraction of Athabasca oil sands (-30.1‰). The vertical error bars represent standard deviations of triplicate sample analyses.

The $\delta^{13}\text{C}$ signatures of DBT, C1-F and retene measured in ALE versus the estimated CRS dates are plotted on Fig. 5. Both DBT and C1-F are present in variable concentrations in AOS bitumen (Hall *et al.*, 2012, Kelly *et al.*, 2009, Yang *et al.*, 2011), whereas retene is not (Hall *et al.*, 2012, Yang *et al.*, 2011). Conversely, retene is a known marker for coniferous wood combustion (Benner, 1995, Ramdahl, 1983) and can be produced by diagenesis of abietic acid (Tan *et al.*, 1981, Wakeham *et al.*, 1980). DBT and retene deposition fluxes showed an exponential increase in the last ten years after a long period of nearly constant baseline whereas C1-F followed a similar trend as the total PAH deposition fluxes in the last century (Fig. S2). The dominant sources of C1-F and DBT in atmospheric deposition prior to oil sands mining operations may be forest fires (Bates *et al.*, 1979) in the area or global Northern Hemisphere emissions. For DBT and C1-F a small yet significant ($p\text{-value}_{\text{DBT}} = 0.00098$, $p\text{-value}_{\text{C1-F}} = 8.98 \cdot 10^{-5}$; Text S3) $\delta^{13}\text{C}$ shift was observed beginning in the early 1980s and continuing to the present. The $\delta^{13}\text{C}$ of C1-F and DBT remained constant around $-27.2 \pm 0.1\text{‰}$ and $-28.2 \pm 0.2\text{‰}$,

respectively, until the early 1980s. Beginning in the early 1980s a negative $\delta^{13}\text{C}$ shift for both PAHs was observed from -27.2 to -28.1‰ for C1-F and from -28.7 to -30.4‰ for DBT. The 1.0 to 1.5‰ $\delta^{13}\text{C}$ depletion from the pre-1980s to post-1980s periods moved in the direction of the $\delta^{13}\text{C}$ value (-30.1 \pm 0.2‰, n = 7) determined by EA-IRMS for the aromatic fraction containing PAHs extracted from AOS (Fig. 5), which is similar to that previously determined for the AOS aromatic fraction (-30.4 \pm 0.3‰) (Balliache, 2011) and bulk bitumen (-30.1 \pm 0.4‰) (Farwell *et al.*, 2009). We assume the $\delta^{13}\text{C}$ of the AOS aromatic fraction to be a good approximation of the $\delta^{13}\text{C}$ signature of AOS-derived C1-F and DBT considering that the high molecular weight (HMW) fractions of AOS have similar $\delta^{13}\text{C}$ values (Ahad *et al.*, 2012, Jha *et al.*, 1979, Rogers *et al.*, 1974) and that the microbial maturation of bitumen is not expected to fractionate the $\delta^{13}\text{C}$ of these HMW fractions (Erdman *et al.*, 1974). In contrast to the other two PAHs reported here, the $\delta^{13}\text{C}$ signature of retene showed no discernible differences (p-value_{retene}=0.29; Text S3) between the top and the bottom of the core. The small variability in $\delta^{13}\text{C}$ values for retene (-29.4 \pm 0.4‰, n = 10) could reflect varying contributions of combustion and diagenesis-related inputs over time.

Degradation of PAHs (and hence the preferential breakdown of bonds containing ^{12}C) in the sediment may potentially explain the observation of heavier $\delta^{13}\text{C}$ values down-core. However, most studies have reported little or no significant carbon isotope fractionation of PAHs during microbial degradation (Mazeas *et al.*, 2002, Morasch *et al.*, 2002, O'Malley *et al.*, 1994), and where evidence does exist, it has been mainly observed in 2-ringed PAHs (e.g., naphthalene (Bergmann *et al.*, 2011) and alkylated naphthalenes (Yanik *et al.*, 2003)). Other degradation processes such as photolytic decomposition are not associated with significant carbon isotope fractionation effects (O'Malley *et al.*, 1994, Okuda *et al.*, 2002). In addition, even in instances where isotopic changes have been observed, the $\delta^{13}\text{C}$ signatures of sulfur-containing PAHs (e.g., DBT) appear to be less affected by biodegradation (Yanik *et al.*, 2003). We therefore consider the $\delta^{13}\text{C}$ values of DBT and C1-F to reflect source inputs and hence a change in the dominant source of PAH emissions over the past 30 years. Considering the relatively depleted $\delta^{13}\text{C}$ signatures found for bitumen (Balliache, 2011, Farwell *et al.*, 2009) and aromatic compounds (this study, (Balliache, 2011)) extracted from AOS, the negative isotopic shift observed in DBT and C1-F points to a change in source in the mid-1980s towards an input of predominantly petroleum-derived PAHs from a predominantly combustion-derived input in previous years.

Implications for Athabasca oil sands development

The deposition fluxes ($J_{atm}^{\sum PAH_{parent}}$ and $J_{atm}^{\sum PAH_{alkyl}}$) to ALE point to a small yet significant increase in the atmospheric loading of PAHs in the past ten to fifteen years (Fig. 3a, 3b) with a current maximum exceeding the peak due to combustion engine emissions in the 1970s for $J_{atm}^{\sum PAH_{alkyl}}$ (Fig. 3b). The $\sum PAH_{alkyl}$ profile in ALD shows a significant increase in the top 10 cm of the core which is not masked by the sediment mixing occurring in this lake (Fig. 2f). Similar up-core increases in PAH concentrations were also reported by Kurek et al. (Kurek et al., 2013) in six lakes situated ~ 6, 13, 25, 28, 34 and 90 km away from the center of AOS mining activities, with the clearest trends observed in the three lakes closest to (≤ 25 km) the operations. Here we have combined a robust historic reconstruction of atmospheric PAH deposition with two independent lines of evidence (well constrained PAH diagnostic ratios and $\delta^{13}\text{C}$ signatures) to provide the first strong evidence of source apportionment in AOS region lakes situated as far as 40 and 55 km east from the operations.

An increase in the loading of airborne particulates containing high levels of PAHs to the snowpack was previously reported to extend over an area of ~50 km from the main centre of oil sands mining operations (Kelly et al., 2009). The sources of airborne PAHs within the 50 km radius were assumed to be wind erosion of the open pit mines and emissions from the upgrading facilities (Kelly et al., 2009). Coking is responsible for PAH emissions (Klejnowski et al., 2012) and is one of the main processes of bitumen upgrading. It is a pyrolysis reaction occurring around 500°C (Darabi et al., 2010) that involves the cracking of complex, high molecular weight molecules into smaller ones and is associated with a significant (~ 2‰) carbon isotope fractionation effect in PAHs (Lorant et al., 2000). Since the $\delta^{13}\text{C}$ values for DBT reported here at the top of the core in ALE are identical to that of the AOS aromatic fraction, we do not consider bitumen upgrading facilities as a significant source of atmospheric PAHs to our furthest study site. Therefore, the most plausible explanation for the PAH trends reported here is the expansion of surface mining area resulting in greater sensitivity to wind erosion and transport (Jia et al., 2011). Removal of the vegetation cover and overburden in addition to a relatively dry climate and strong regional winds has accelerated the erosion of the exposed McMurray Formation. In addition, the reworking and remobilization of oil sands material by mining and transport vehicles has also likely contributed to atmospheric loading of bitumen-containing dust particulates. The results of this study suggest that the geographic extent of upgrader PAH emissions originating from the center of the AOS mining operations might be significantly

smaller than previously thought. This research highlights the potential of CSIA to distinguish not only between natural and anthropogenic PAHs, but also between different types of mining-related inputs. Future source apportionment studies in the AOS region will benefit from further isotopic analysis of individual compounds contained within AOS bitumen and upgrader stack emissions.

Acknowledgements

This research was funded by the Earth Science Sector of Natural Resources Canada (CORES Project - Coal & Oil sands Resources Environmental Sustainability) under the framework of the Environmental Geoscience Program. We thank Paul Gammon and Lisa Neville for help with fieldwork, Frederic Bouchard, Lise Rancourt, Anna Smirnoff and Hooshang Pakdel for technical assistance, and Shanti Berryman for providing lichen samples. We also wish to thank the Alberta Sustainable Resource Development team of Fort McMurray and McMurray Aviation for help with logistics, and our helicopter pilot Don Cleveland (Lakeshore Helicopters). This is Earth Sciences Sector contribution #20120420.

Supporting Information

Further details on methodology, concentration data for individual PAHs, Interim Sediment Quality Guidelines, an additional PAH diagnostic ratio, and deposition fluxes for retene, C1-F and DBT. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

SUPPORTING INFORMATION

A century-long source apportionment of PAHs in Athabasca oil sands region lakes using diagnostic ratios and compound-specific carbon isotope signatures

Josué Jautzy¹, Jason M. E. Ahad^{2}, Charles Gobeil¹, Martine M. Savard²*

¹INRS Eau Terre Environnement, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

²Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, Québec, QC, G1K 9A9, Canada, jason.ahad@nrcan.gc.ca (*corresponding author)

Number of pages : 12

Number of texts : 5

Number of tables : 5

Number of figures : 2

Text S1. Analysis and quantification of PAHs

The following PAH standards were used: coronene, perylene, dibenzothiophene and retene (Sigma-Aldrich); 16 EPA Priority PAH mixture, 2-methylnanthracene, 9,10-dimethylnanthracene, 1-methylnaphthalene, 1,4-dimethylnaphthalene, 1-methylphenanthrene and 1-methylfluorene (Anachemia Science).

The limits of quantification are the lowest concentration on the calibration curve converted into ng of PAHs per gram of sediment (dry weight). As the weight of sediment extracted depended on the amount of material available in each layer of the core, we are reporting here a lowest quantification limit and a highest quantification limit (based on a 11.3 g and 3.1 g sediment extraction). The limits of quantification were between 0.22 ng g⁻¹ to 0.80 ng g⁻¹ for ALE and 0.12 ng g⁻¹ to 0.50 ng g⁻¹ for ALD. PAH concentrations below the limits of quantification are not reported.

Limits of detection were estimated as 3 times the height of the baseline for an analyte peak on a chromatogram. As GC-MS analysis was carried out using Single Ion Monitoring (SIM) mode, our baseline was relatively variable across the entire chromatogram inducing LoD for some PAHs higher than their LoQ. We are not reporting any concentrations under this high LoD for these PAHs.

Table S1 : Concentrations of the target PAHs in ng g⁻¹ of dried sediment (corrected for recovery) and sediment accumulation rate derived from the CRS model for ALE. The error is the average standard deviation of duplicate extractions of sediment sub-sampled from the same depth interval (n = 3 different depth intervals). With $\Sigma\text{PAH}_{\text{parent}}$, the sum of the 16 EPA PAHs minus naphthalene, $\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ the sum of the alkylated PAH groups (C1-C4 phenanthrene/anthracene, C1-C4 fluoranthene/pyrene, C1-C4 dibenzothiophene (DBT), C1-C4 fluorene, C1-C4 chrysene) and $\Sigma\text{PAH}_{\text{total}}$ the sum of $\Sigma\text{PAH}_{\text{parent}}$ and $\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$.

PAH (sediment layer, cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21	21-22	22-23	LoQ max	LoQ min	LoD max	LoD min	Error (ng.g ⁻¹)	
Naphthalene	4.92	2.86	2.99	3.36	0.54	0.84		11.78	24.24	5.84	16.70	10.58	15.42	0.48		9.02	9.41	11.55	61.95	50.97	0.22	0.81	0.09	0.32	12.90			
C1- Naphthalene	12.29	10.97	8.14	11.73	3.76	5.13	0.62	0.29	27.01	32.42	19.87	24.39	17.80	22.54	5.05	2.06	22.89	17.34	25.05	66.85	51.66	0.22	0.81	0.09	0.32	11.00		
C2- Naphthalene	8.28	8.52	7.63	9.01	5.57	5.20	2.38	1.76	12.71	12.41	12.82	11.56	10.32	10.64	6.52	5.34	0.88	10.96	8.62	10.88	16.97	14.30	0.22	0.81	0.11	0.39	0.91	
C3- Naphthalene	50.38	48.65	45.88	47.60	40.53	34.35	29.43	24.55	43.65	44.58	49.34	47.07	45.55	46.65	38.31	33.01	22.68	46.08	34.48	40.47	58.36	50.54	0.22	0.81	0.11	0.39	1.39	
C4- Naphthalene																							0.22	0.81				
Acenaphthylene																								0.22	0.81	0.17	0.61	0.19
Acenaphthene																								0.22	0.81	0.14	0.52	0.36
Fluorene																								0.22	0.81	0.19	0.68	0.48
C1-Fluorene																								0.22	0.81			
C2-Fluorene																								0.22	0.81	0.19	0.68	0.05
C3-Fluorene																								0.22	0.81	0.19	0.68	0.27
C4-Fluorene																								0.22	0.81			
Dibenzothiophene																								0.22	0.81	0.14	0.52	0.07
C1-Dibenzothiophene																								0.22	0.81			
C2-Dibenzothiophene																								0.22	0.81			
C3-Dibenzothiophene																								0.22	0.81			
C4-Dibenzothiophene																								0.22	0.81			
Phenanthrene	40.27	35.40	37.33	34.99	35.64	32.93	35.08	28.07	36.03	36.34	36.74	47.92	38.85	45.24	47.07	37.51	39.56	46.56	38.87	41.07	59.79	46.04	0.22	0.81	0.20	0.71	0.73	
Anthracene	5.79	5.40	4.74	2.89	3.50	3.15	3.91	6.76	5.96	9.12	7.69	13.23	10.50	12.67	11.91	11.39	7.78	13.15	11.81	12.58	15.86	13.50	0.22	0.81	0.20	0.71	0.43	
C1-Phen/Anth	28.76	29.28	33.58	27.83	32.97	25.58	25.46	24.99	23.41	20.64	28.49	44.13	28.19	34.71	29.99	28.70	29.21	42.86	31.75	33.66	44.59	33.21	0.22	0.81	0.20	0.71	0.72	
C2-Phen/Anth	16.39	21.40	16.60	19.12	8.21	16.97	16.02	6.48	12.91	11.16	17.64	17.25	13.89	19.18	14.34	15.31	8.12	22.54	17.53	19.80	27.53	18.30	0.22	0.81	0.65	2.35	0.15	
C3-Phen/Anth																								0.22	0.81			
C4-Phen/Anth																								0.22	0.81			
Fluoranthene	14.74	13.47	13.60	15.94	14.88	13.82	14.71	14.60	20.26	21.65	19.84	22.13	15.38	24.31	28.81	20.32	22.08	24.76	18.04	19.52	43.79	23.35	0.22	0.81	0.57	2.06	0.43	
Pyrene	46.54	45.22	43.23	41.45	40.57	30.73	36.87	32.94	64.77	57.21	55.13	67.75	42.39	68.30	83.26	40.81	23.86	74.02	29.77	33.35	90.73	58.10	0.22	0.81	0.49	1.77	1.05	
C1-Fluoth/Py	9.70	10.56	11.78	8.68	11.61	9.76	10.53	9.09	9.62	8.49	9.30	13.79	10.20	13.15	13.09	14.18	15.96	15.05	14.00	14.69	15.66	14.06	0.22	0.81	0.53	1.91	0.41	
C2-Fluoth/Py																								0.22	0.81			
C3-Fluoth/Py																								0.22	0.81			
C4-Fluoth/Py																								0.22	0.81			
Retene	116.24	213.34	84.35	45.27	75.41	67.24	60.70	38.64	35.67	39.23	43.55	44.81	40.54	49.82	42.68	41.09	46.27	54.44	39.89	38.42	56.40	46.10	0.22	0.81	0.63	2.26	2.45	
Benz[a]anthracene	7.72	8.66	8.46	9.15	8.07	6.65	8.33	5.16	5.00	5.00	7.89	5.26	4.13	5.69	4.99	5.25	7.45	8.61	6.94	8.61	8.73	8.17	0.22	0.81	0.15	0.55	0.76	
Chrysene	10.35	11.34	11.45	10.31	9.35	8.32	7.93	5.90	5.76	5.21	6.02	6.18	4.73	5.66	5.94	6.13	7.76	5.92	5.70	7.07	7.74	6.65	0.22	0.81	0.15	0.55	0.34	
C1-Chrysene	35.72	29.96	28.85	33.85	26.23	23.56	23.10	20.11	19.06	28.26	20.14	14.03	11.87	14.15	13.85	13.74	20.96	16.49	15.30	20.43	17.95	16.81	0.22	0.81	0.15	0.55	0.48	
C2-Chrysene																								0.22	0.81			
C3-Chrysene																								0.22	0.81			
C4-Chrysene																								0.22	0.81			
Benz[b]fluoranthene	19.54	18.35	19.57	22.64	21.13	15.90	16.52	12.62	17.70	19.29	18.35	15.65	12.85	15.21	14.48	16.28	25.69	17.86	16.95	21.37	18.72	17.20	0.22	0.81	0.13	0.45	0.34	
Benz[k]fluoranthene	1.20	1.30	1.67	1.43	1.37	1.58	1.73	1.75	2.27	1.24	1.92	1.94	2.20	2.75	2.09	2.14	2.49	1.87	1.97	1.31	1.84	1.77	0.22	0.81	0.14	0.52	0.20	
Benz[a]pyrene	9.94	9.93	9.70	10.00	9.09	8.51	9.19	8.22	7.50	8.05	8.92	7.15	6.06	7.37	7.75	8.12	11.73	8.36	8.15	9.69	9.09	8.41	0.22	0.81	0.17	0.61	0.60	
Perylene	89.43	91.96	116.45	155.09	122.15	196.05	231.83	219.19	259.20	271.96	270.00	270.41	261.17	349.62	395.35	434.13	510.54	492.45	504.93	522.13	526.26	468.47	0.22	0.81	0.31	1.13	8.06	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	8.01	8.65	9.07	11.30	10.30	10.75	10.85	11.19	11.02	13.74	12.46	10.48	8.80	10.73	10.90	11.51	18.46	12.25	11.40	13.92	12.42	11.16	0.22	0.81	0.16	0.58	0.21	
Dibenzo[a,h]anthracene	2.45	2.89	3.18	3.10	3.57	2.21	2.45	2.05	2.37	2.34	2.34	2.20	1.83	2.30	2.31	3.02	2.52	3.22	3.11	0.00	1.55	0.22	0.81	0.17	0.61	0.73		
Benz[g,h,i]perylene	16.56	16.14	16.12	18.24	15.25	15.06	14.86	14.63	14.08	17.70	15.47	13.33	11.25	13.62	14.03	14.53	22.72	15.48	14.36	16.73	14.78	13.45	0.22	0.81	0.18	0.65	0.23	
Coronene	7.30	5.04	8.38	9.48	9.62	10.08	10.74	10.51	10.36	12.16	11.37	10.17	8.56	10.72	11.08	11.52	16.74	11.99	11.18	11.41	10.28	9.10	0.22	0.81	0.44	1.58	0.20	
$\Sigma\text{PAH}_{\text{total}}$	316.50	308.02	308.76	303.70	280.93	261.26	269.90	229.89	297.39	309.66	313.90	347.62	266.93	345.34	353.28	289.03	303.05	378.71	289.12	323.18	452.75	344.85						
$\Sigma\text{PAH}_{\text{parent}}$	199.3	191.69	195.44	200.99	187.24	165.26	175.33	155.38	217.51	219.21	218.45	238.64	186.98	246.11	265.55	202.48	209.38	262.83	195.36	213.86	324.28	243.19						
$\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$	117.2	116.33	113.32	102.71	93.69	96.00	94.57	74.51	79.88	90.45	95.45	108.98	79.95	99.23	87.73	86.55	93.67	115.88	93.76	109.32	128.47	101.66						
Mass of sediment extracted (g)	3.75	4.8	5.6	6.57	5.66	5.57	6.7	7.12	7.28	3.104	5.85	8.37	9.27	10.14	10.75	11.2	5.02	9.32	10.58	5.46	7.14	7.48						
Sediment accumulation rate (g.m ⁻² .yr)	130	119	113	100	102	94	93																					

Table S2 : Concentrations of the target PAHs in ng g⁻¹ of dried sediment corrected for recovery for ALD. The error is the average standard deviation of duplicate extractions of sediment sub-sampled from the same depth interval (n = 3 different depth intervals). With $\Sigma\text{PAH}_{\text{parent}}$, the sum of the 16 EPA PAHs minus naphthalene, $\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ the sum of the alkylated PAH groups (C1-C4 phenanthrene/anthracene, C1-C4 fluoranthene/pyrene, C1-C4 dibenzothiophene (DBT), C1-C4 fluorene, C1-C4 chrysene) and $\Sigma\text{PAH}_{\text{total}}$ the sum of $\Sigma\text{PAH}_{\text{parent}}$ and $\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$.

PAH (sediment layer, cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21	21-22	22-23	LoQ max	LoQ min	LoD max	LoD min	Error (ng.g ⁻¹)				
Naphthalene	0.32	4.38	13.18	33.50	4.76	9.12	0.82	9.95	14.46	9.40	16.93	27.76	34.57	6.88	6.93	5.41	10.42	3.60	7.12	14.07	19.50	20.42	13.57	0.12	0.50	0.06	0.25	12.90				
C1-Naphthalene	21.42	23.01	30.26	60.90	24.26	36.12	23.40	28.04	39.25	26.83	37.22	51.12	48.18	22.97	23.73	17.24	24.07	15.38	16.00	26.23	36.37	31.33	24.52	0.12	0.50	0.06	0.25	11.00				
C2-Naphthalene	30.07	20.18	21.93	27.22	17.07	21.61	28.72	18.05	24.04	18.65	21.25	22.67	20.44	15.59	18.09	13.83	15.04	13.66	12.20	13.97	13.78	14.06	13.24	0.12	0.50	0.06	0.25	0.91				
C3-Naphthalene	28.11	35.86	28.29	61.74	41.10	51.05	27.04	43.23	60.57	40.60	49.95	52.63	50.39	38.91	52.01	32.46	27.14	27.41	23.69	29.63	50.30	40.90	34.65	0.12	0.50	0.06	0.25	1.39				
C4-Naphthalene	14.48	19.90	3.05	7.99	4.67	10.43	4.06	13.74	5.00	7.38	4.58	5.10	9.19	4.87	7.06	8.36	4.15	3.31	3.90	4.36	4.36	0.12	0.50	0.06	0.25							
Acenaphthylene					0.45	0.42	0.32		0.51	0.49	0.40	0.48	0.82	0.56	0.50	0.80		0.39	0.56	0.33	0.53	0.58	0.83	0.72	0.12	0.50	0.08	0.31	0.19			
Acenaphthene																										0.12	0.50					
Fluorene	4.45	7.03	8.78	11.97	8.70	9.32	7.79	9.03	13.14	11.03	12.59	15.27	13.87	13.42	15.56	13.29	16.71	17.30	14.83	16.99	16.92	18.87	18.81	0.12	0.50	0.08	0.33	0.48				
C1-Fluorene	35.94	31.27	29.79	34.22	27.03	34.91	26.32	24.35	35.98	28.81	34.35	32.78	33.33	29.46	37.92	30.19	30.31	27.55	29.37	30.27	34.63	30.92	30.65	0.12	0.50	0.06	0.24	0.05				
C2-Fluorene	21.57	17.03	20.64	19.06	21.77	31.93	14.71	13.66	16.34	12.88	17.01	14.61	16.12	12.83	18.20	12.74	9.56	10.86	10.98	10.38	16.89	11.92	11.23	0.12	0.50	0.06	0.24	0.27				
C3-Fluorene																										0.12	0.50					
C4-Fluorene																																
Dibenzothiophene	2.55	2.80	2.00	3.48	3.61	3.16	2.38	3.24	3.44	2.82	3.21	3.30	3.16	2.78	3.49	2.13	1.99	1.97	1.40	2.01	2.94	1.90	1.87	0.12	0.50	0.07	0.27	0.07				
C1-Dibenzothiophene	1.63	1.52	1.22	2.09	1.77	2.01	1.43	1.86	1.84	1.45	1.85	2.17	2.01	1.39	2.37	1.49	0.86	1.11	0.94	1.33	0.93	0.12	0.50	0.07	0.27	0.07						
C2-Dibenzothiophene	10.43	10.35	7.83	12.49	12.24	13.02	8.41	10.79	10.19	7.95	8.64	9.68	8.09	6.09	9.40	6.30	2.86	4.08	3.34	3.95	9.78	2.10	1.90	0.12	0.50	0.07	0.27	0.07				
C3-Dibenzothiophene																										0.12	0.50					
C4-Dibenzothiophene																																
Phenanthrene	41.24	31.70	37.32	40.96	31.05	39.02	28.20	29.14	39.01	29.34	36.82	39.63	40.21	34.48	45.17	35.74	35.73	33.72	32.32	33.49	40.41	35.86	34.23	0.12	0.50	0.08	0.31	0.73				
Anthracene	2.83	2.23	1.68	1.94	1.55	1.73	1.58	2.66	2.60	2.43	1.70	2.38	1.75	2.54	1.92	2.70	2.26	2.52	2.72	3.11	2.33	2.34	0.12	0.50	0.08	0.31	0.43					
C1-Phen/Anth	43.09	36.95	41.07	47.56	35.75	39.44	30.47	37.61	39.73	35.40	42.32	39.58	35.94	32.16	24.45	33.41	25.85	29.70	28.48	30.45	39.13	31.56	31.29	0.12	0.50	0.08	0.31	0.72				
C2-Phen/Anth	15.55	15.05	22.26	22.59	15.97	14.26	14.24	13.35	16.60	13.15	18.76	20.22	16.05	15.41	16.46	13.52	13.50	13.59	11.31	15.57	13.35		0.12	0.50	0.08	0.31	0.15					
C3-Phen/Anth	0.64	0.65			0.74			0.72																0.12	0.50	0.08	0.31					
C4-Phen/Anth	2.77	3.17	2.65	1.11	2.06	2.10	2.35	3.24	1.06	0.93	1.00	1.31	1.30	1.20	1.26	1.56	1.84	1.43	1.92	2.80	3.04	3.51	3.66	0.12	0.50	0.08	0.31	0.15				
Fluoranthene	10.25	9.70	10.45	11.74	8.24	13.39	8.85	10.28	13.84	10.50	12.44	18.25	14.91	12.69	21.63	16.82	14.42	16.58	15.34	15.52	23.29	14.86	14.34	0.12	0.50	0.21	0.86	0.43				
Pyrene	33.82	29.51	27.69	32.90	18.54	55.32	22.25	28.77	42.52	16.72	27.29	54.81	40.42	21.11	69.03	50.59	19.90	38.70	35.86	36.31	87.48	14.38	14.15	0.12	0.50	0.19	0.77	1.05				
C1-Fluoth/Py	8.94	9.25	9.85	10.61	10.15	9.76	7.71	9.52	8.61	8.16	7.97	8.84	7.83	7.92	7.71	7.52	8.11	7.22	7.30	8.35	10.06	9.82	10.10	0.12	0.50	0.19	0.77	0.41				
C2-Fluoth/Py																										0.12	0.50	0.19	0.77			
C3-Fluoth/Py																										0.12	0.50	0.19	0.77			
C4-Fluoth/Py																										0.12	0.50	0.19	0.77			
Retene	41.06	42.98	48.03	47.08	36.89	43.76	41.30	38.23	42.91	32.57	43.37	50.01	58.62	43.56	53.50	57.30	52.58	53.01	227.11	52.44	87.04	59.54	56.62	0.12	0.50	0.27	1.08	2.45				
Benzo[a]anthracene	2.97	3.59	3.81	3.67	3.92	3.41	2.89	3.27	2.61	2.57	2.52	2.44	2.72	2.07	1.52	1.48	1.50	1.40	1.40	1.58	1.74	1.76	0.12	0.50	0.15	0.60	0.76					
Chrysene	6.51	6.66	7.42	7.98	7.33	6.53	5.44	6.12	5.30	5.06	5.07	5.30	4.27	4.29	4.25	3.48	3.49	2.86	2.63	3.06				0.12	0.50	0.10	0.42	0.34				
C1-Chrysene	13.21	20.68	15.29	15.82	15.81	14.78	11.35	14.01	10.98	10.77		10.32	9.41	9.06	8.51	7.76	7.64	6.47	6.36	6.24	6.36	6.78	6.37	0.12	0.50	0.10	0.42	0.48				
C2-Chrysene																										0.12	0.50					
C3-Chrysene																										0.12	0.50					
C4-Chrysene																										0.12	0.50	0.19	0.77			
Benz[b]fluoranthene	9.25	10.90	8.37	11.43	8.83	11.56	12.79	15.74	15.79	15.89	14.58	15.93	13.89	13.83	14.15	17.89		11.70	13.07	11.65	11.73	13.27	12.99	0.12	0.50	0.11	0.46	0.34				
Benz[k]fluoranthene	1.89	1.74	7.00	1.48	6.76	1.37	1.14	1.41	1.13	6.42	1.11	1.37	1.32	6.97	7.38	6.90	7.36	1.14	6.49	6.39	6.48	7.47	7.19	0.12	0.50	0.12	0.50	0.20				
Benz[a]Pyrene	2.49	2.64	3.30	3.23	3.46	3.11	2.38	2.96	2.20	2.29	2.18	2.12	2.03	1.98	1.88		1.50							0.12	0.50	0.11	0.43	0.60				
Perylene	26.95	28.07	24.28	25.85	24.64	29.15	32.33	32.80	33.98	36.25	37.50	44.19	44.30	45.90	49.57	48.94	54.17	53.84	53.64	54.59	53.73	63.63	70.84	0.12	0.50	0.09	0.35	8.06				
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	2.50	2.94	3.27	3.25	3.22	3.33	2.83	3.59	3.35	3.31	3.30	3.78	3.63	3.79	4.13	3.35	3.70	3.42	3.45	3.25	3.28	3.51	3.72	0.12	0.50	0.05	0.19	0.21				
Dibenzo[a,h]anthracene																										0.12	0.50	0.03	0.12			
Benzog[h,j]perylene	4.59	5.06	5.39	5.35	5.24	5.69	4.41	5.40	4.93	4.75	5.02	5.10	4.81	4.96	5.09	4.53	4.90	4.36	4.34	4.28	4.24	4.64	4.66	0.12	0.50	0.03	0.11	0.23				
Coronene	2.16	2.48	2.67	2.66	2.56	2.78	2.35	2.90	2.74	2.63	3.15	2.82	2.79	2.75	2.86	2.37	2.58	2.30	2.38	2.12	2.04	2.										

Text S2. Individual PAH concentrations

Perylene concentrations (Tables S1 & S2) in both lakes showed a down-core increase. This pattern is typically associated with sediment diagenesis (Tan *et al.*, 1981, Wakeham *et al.*, 1980).

Retene concentrations (Table S1 & S2) are comparable in both lakes with a baseline concentration around 50 ng g⁻¹. An increase in concentrations at the top of the ALE core is attributed to early diagenetic processes (Wakeham *et al.*, 1980) since no evidence of proximal forest fire activity has been reported in the last decade (Alberta SRD, 2012). A peak of retene in ALD at 18 cm depth (dated 1934) may be related to an input of terrestrial material into that lake at that time, because there was no evidence for an associated increase in pyrogenic PAHs in this layer (Table S2). In addition, sediment mixing is occurring in ALD might have an averaging effect on the retene sediment record.

DBT and C1-C4 DBTs are present at lower relative concentrations in our cores (0.5-2.9% for ALD and 0.01-0.24% for ALE) compared to the 3 lakes east of the operations reported by Kurek *et al.* (Kurek *et al.*, 2013) (3-17%). However, concentrations of DBTs in Athabasca oil sands are variable (Yang *et al.*, 2011), and as our study sites are situated at least two times further east, this discrepancy illustrates the relationship between atmospheric transport with distance to the source.

Text S3. Compound-specific isotopic analysis (CSIA)

The $\delta^{13}\text{C}$ values of several in-house standards (m-terphenyl, o-terphenyl, 5- α -androstane, C₁₆ and perylene) were determined using an elemental analyzer (EA) coupled to our PRISM III IRMS system. These compounds were chosen in order to cover the entire mass and isotopic range expected in our samples. Due to a lack of certified isotopic standards for PAHs, only 5- α -androstane had a commercially characterized $\delta^{13}\text{C}$ value (-31.6‰). The other standards were characterized on the EA-IRMS to be used as reference values and to check for potential isotopic fractionation in the combustion interface of the GC-C-IRMS system. All standards were injected 8 times in the GC-C-IRMS for three different mass (12.5 ng, 25 ng and 50 ng) to check the linearity of the measurement and the difference from EA-IRMS analysis. The mean standard deviation and the standard deviation to the value obtained with the EA-IRMS measurements are reported in Table S3

We reported the error associated with the GC-C-IRMS $\delta^{13}\text{C}$ measurement as the standard deviation (precision) of triplicate injections of each sediment layer. The precision ranged between 0.0 and 0.4‰ for the co-injected standard (5- α -androstane), between 0.1 and 0.4‰ for dibenzothiophene, between 0.1 and 0.3‰ for C1-alkylated fluorene and between 0.1 and 0.7‰ for retene. The accuracy was established as the mean of the differences between the true value of 5- α -androstane (-31.6‰) and the measured value of 5- α -androstane (-31.1‰ n = 6, $\pm 0.5\%$). All the data points are corrected for the slight shift of the co-injected standard.

To measure the statistical differences between pre-80s and post-80s $\delta^{13}\text{C}$ values, we performed a t-test (confidence interval 0.99) using the software R, giving us p-values of 0.00098, 8.98×10^{-5} and 0.29 for DBT, C1-F and retene respectively. According to this test, retene is the only compound not showing any significant isotopic variation during the last century.

Table S3 : Isotopic standards used for GC-C-IMRS analysis.

<i>Compound</i>	<i>Mean $\delta^{13}\text{C}$ (‰)</i>	<i>1 σ</i>	<i>Mean of 1 σ from EA measurement</i>	<i>Mass PAH injected</i>
o-terphenyl	-27.7	0.41	0.58	
C16	-29.6	0.60	1.01	
5- α -Androstane	-31.1	0.52	0.57	12.5 ng
m-terphenyl	-27.0	0.70	0.59	
Perylene	-26.3	0.64	1.42	
o-terphenyl	-27.7	0.36	0.63	
C16	-29.6	0.50	0.99	
5- α -Androstane	-31.0	0.41	0.64	25 ng
m-terphenyl	-26.8	0.39	0.36	
Perylene	-25.7	0.38	0.81	
o-terphenyl	-27.4	0.38	0.84	
C16	-29.6	0.47	1.02	
5- α -Androstane	-30.9	0.43	0.75	50 ng
m-terphenyl	-26.7	0.46	0.49	
Perylene	-25.4	0.53	0.63	

Text S4. Sediment Dating

The activities of ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{214}Pb in ALD sediments were determined by low-background gamma spectrometry in freeze-dried and homogenized sediment samples after at least one month storage in sealed polypropylene vials to achieve secular equilibration of ^{222}Rn and ^{214}Pb with ^{226}Ra (Appleby *et al.*, 1986). Excess ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) was obtained by subtracting the ^{226}Ra activity (determined by the gamma emissions of its daughter isotope ^{214}Pb) from that of measured ^{210}Pb . Counting efficiencies were determined by preparing dry sediment samples labelled with standard solutions of mixed nuclides. The measured activities were corrected for sample geometry and self-absorption (Appleby *et al.*, 1992). Similar methodology was used to measure ^{137}Cs and ^{214}Pb in ALD sediments but ^{210}Pb was determined in these samples by measuring its short-lived daughter isotope ^{210}Po (R. D. Evans *et al.*, 1980, Flynn, 1968, Rowan *et al.*, 1995). The ^{137}Cs in ALD was measured by γ -spectrometry at INRS Eau Terre Environnement (Québec, Canada) and the ^{210}Pb at MyCore Scientific (Deep River, Canada) by α -spectrometry. Five layers in the middle of the core were analyzed at both labs for ^{210}Pb to assess the variability between the different methods. The standard deviation between each pair of measurements was always lower than the error associated with γ -spectrometry, validating the equivalence between both measurements (Table S4).

The dry bulk density was determined as described by Avnimelech *et al.* (Avnimelech *et al.*, 2001) using the water and organic carbon contents in each sediment layer, and by assuming that the organic matter content is twice that of organic carbon and that the mineral and organic matter densities are 2.65 and 1.25 g cm $^{-3}$, respectively.

Table S4 : γ -spectrometry and α -spectrometry measurement comparison in 5 sediment layers in ALD.

# layer (cm)	γ -spectrometry ^{210}Pb activity (Bq/g)	α -spectrometry ^{210}Pb activity (Bq/g)	γ -spectrometry error (Bq/g)	α -spectrometry error (Bq/g)	Standard deviation γ/α
18-19	0.13965	0.12024	0.01450	0.00697	0.01373
19-20	0.11585	0.11152	0.01430	0.00559	0.00307
20-21	0.09137	0.08677	0.01320	0.00530	0.00326
21-22	0.07470	0.06034	0.01390	0.00428	0.01015
22-23	0.03867	0.02756	0.01290	0.00326	0.00786

Table S5 : Interim Sediment Quality Guidelines (ISQG) established by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2002) compared to the average PAH concentration in surficial sediment (0-5 cm) in ALE and ALD.

PAH	ISQG (μg)	ALE (μg)	ALD (μg)
Naphthalene	34.60	2.90	11.20
Acenaphthylene	5.87	0.50	0.20
Acenaphthene	6.71	3.80	0.00
Fluorene	21.20	11.30	8.20
Phenanthrene	41.90	36.70	36.40
Anthracene	46.90	4.50	2.00
Fluoranthene	111.00	14.50	10.10
Pyrene	53.00	43.40	28.50
Benz(a)anthracene	31.70	8.40	3.60
Chrysene	57.10	10.60	7.20
Benzo(a)pyrene	31.90	9.70	3.00
Dibenz(a,h)anthracene	6.22	3.00	0.90

Text S5. PAH diagnostic ratios

Two different pools were observed for (An)/(Ph+An) and FI/(FI+Py) ratios in ALE (Fig. S1a). The first grouping covers a time period between 1900 to 1980 and shows significant scatter with (An)/(Ph+An) ranging from ~0.17 to 0.23 and FI/(FI+Py) ranging from ~0.25 to 0.47. The second pool spans the years 1980 to the present and shows a near linear decrease from ~0.14 to 0.07 for (An)/(Ph+An) and a range of ~0.23 to 0.31 for FI/(FI+Py) going towards the petroleum end-member. This cross plot shows similar trends to those found for IcdP/(BghiP+IcdP) vs FI/(FI+Py) in ALE, with the main exceptions being that: 1) the chronological trend in the 2000s was not visible, 2) there are two instead of three clusters of data, and 3) the lichen diagnostic ratios are less representative of oil sands particulate input. This poor representability of the lichen (An)/(Ph+An) ratio can be explained by the fact that no anthracene was detected in oil sands (Yang *et al.*, 2011). This ratio is therefore likely indicative of some other local PAH emission source such as diesel combustion (Yunker *et al.*, 2002) from the large vehicles operating in the open pit mine areas. In ALD, the diagnostic ratio An/(Ph+An) showed no discernible trends across the entire 23 cm length of the core and thus provided no insight into PAH sources (Fig. S1b). Significant sediment mixing and very low anthracene concentrations (closer to the LoQ than in ALE) were likely the main controlling factors for this scattering.

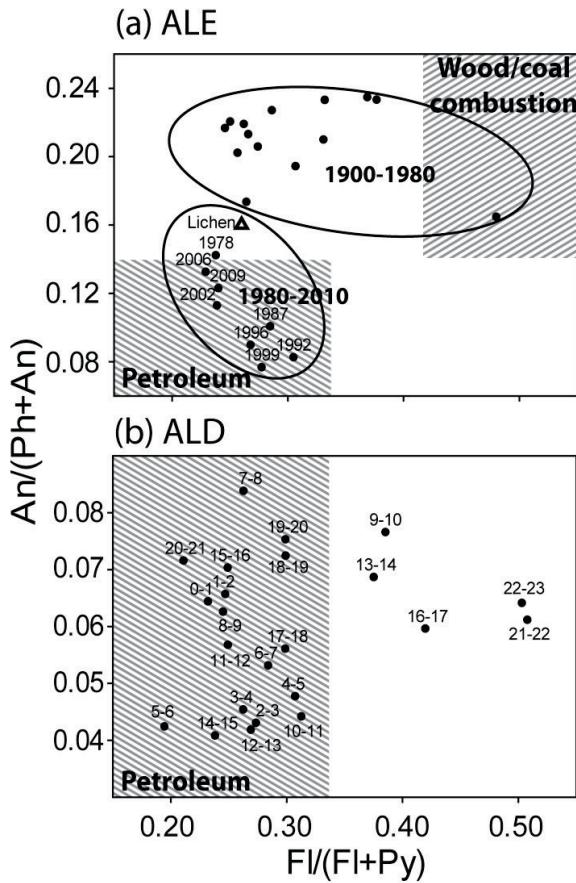


Figure S1 : PAH diagnostic ratios cross plot : $An/(Ph+An)$ vs $Fl/(Fl+Py)$ for ALE (a) and ALD (b). The triangle represents a ground-dwelling lichen sample (*C. mitis*) collected close to the main area of bitumen mining activities. The shaded areas represent combustion and petroleum sources (Tobiszewski et al., 2012, Yunker et al., 2002) and the circled areas correspond to the different pools of sources identified in the sediment core.

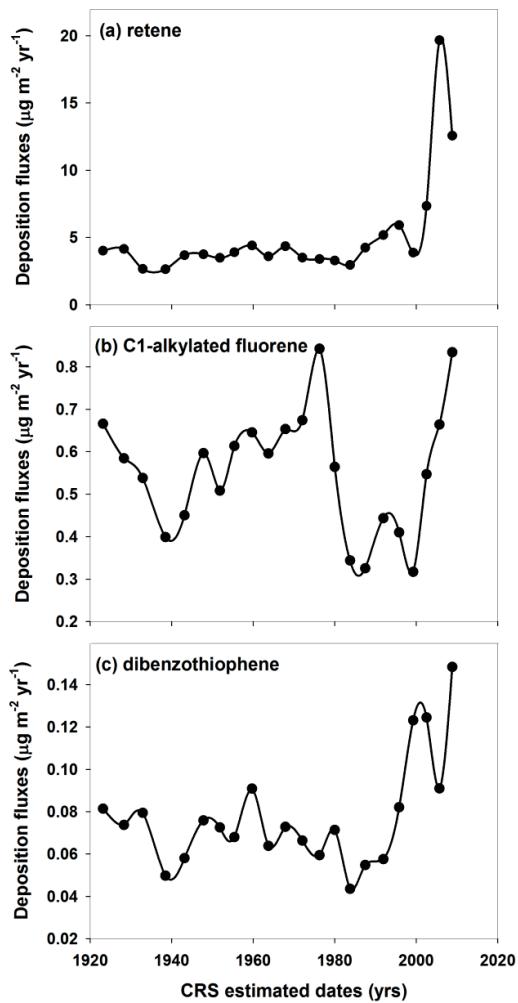


Figure S2 : Historical deposition fluxes of (a) retene, (b) C1-alkylated fluorene, and (c) dibenzothiophene in ALE.

Article 2

Auteurs :

L'article 3 intitulé « *Signatures isotopiques du carbon et de l'hydrogène sur le phénanthrène pour décrypter le transport sur longues distances des émissions issues de l'industrie des sables bitumineux* » a été coécrit par Josué J. Jautzy, Jason M. E. Ahad, Charles Gobeil, Anna Smirnoff, Ben D. Barst et Martine M. Savard.

Josué J. Jautzy a effectué l'échantillonnage, le traitement et l'analyse des échantillons, l'interprétation des résultats et l'écriture de l'article. Le Dr Ahad a conçu les bases du projet de recherche, supervisé la partie géochimie isotopique organique du travail de laboratoire, participé à l'échantillonnage et contribué significativement à la révision de l'article. Le Dr Gobeil a contribué significativement à la révision de l'article et supervisé la modélisation géochronologique ainsi que la partie géochimie isotopique inorganique du travail de laboratoire. Mme Smirnoff a supervisé le développement analytique des mesures de $\delta^2\text{H}$ sur HAP spécifiques et contribué à la révision de la partie traitant de ce développement de cet article. Ben D. Barst a contribué de manière significative à la réflexion et la révision de la discussion des potentielles sources d'HAP en présence dans le système environnemental étudié. Le Dr Savard a négocié les subventions nécessaires à la réalisation de ces travaux de recherche et a contribué significativement à la révision de cet article.

Résumé :

Cet article rapporte la reconstitution paléolimnologique de l'évolution temporelle des contributions des différentes sources d'HAP en présence dans un lac situé dans le secteur Athabasca du delta Peace-Athabasca. L'utilisation de techniques de différenciation de sources de MO a permis de confirmer l'histoire de l'hydrodynamisme de ce lac et d'identifier les 40 dernières années de dépôts sédimentaires comme étant plus sensibles aux dépôts atmosphériques. Le développement analytique de la mesure du $\delta^2\text{H}$ sur HAP spécifiques dans des matrices sédimentaires a permis le couplage des mesures de $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ sur HAP spécifiques pour révéler une contribution croissante de l'apport de particules de petcoke issues des processus de valorisation du bitume. L'application d'un modèle de mélange isotopique bayésien a permis de quantifier cette contribution à hauteur de 35 % au minimum dans la couche sédimentaire la plus récente.

Phenanthrene carbon and hydrogen isotopic signatures to decipher long-range transport of oil sands industry emissions

Josué J. Jautzy¹, Jason M. E. Ahad^{2}, Charles Gobeil¹, Anna Smirnoff², Benjamin D. Barst¹, Martine M. Savard².*

¹INRS Eau Terre Environnement, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

²Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, Québec, QC, G1K 9A9, Canada,

Author contributions: J.J.J., J.M.E.A., C.G., A.S., B.D.B., M.M.S wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail : jason.ahad@nrcan.gc.ca

Significance

This study reveals the importance of an under-considered mining-related source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions in Canada's Athabasca oil sands region: petroleum coke (petcoke), a by-product of the upgrading of bitumen. The proportion of petcoke-derived PAHs was shown to increase in the last two decades in a lake located around 150 km north of the center of oil sands mining operations. This implies a long-range (i.e., > 100 km) transport (either atmospheric, fluvial or both) of Athabasca oil sands mining-related organic contaminants to sites more distal than previously reported.

Abstract

The exponential growth of oil sands mining and upgrading activities in Canada's Athabasca oil sands (AOS) region has led to concerns about emissions of contaminants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Whereas solid evidence of these emissions has been demonstrated within around 50 km of the main center of oil sands mining and upgrading operations, the exact nature of the predominant source and the geographical extent of the deposition of these organic contaminants are still under debate. Utilizing a dated amalgamated sediment core from a lake in the Athabasca sector of the Peace-Athabasca Delta situated ~150 km downstream north of the main center of mining operations, here we report a century-long source apportionment of PAHs using dual ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) compound specific-isotope analysis on phenanthrene. The dual isotope signatures in the core were compared to those measured for the main potential sources in this region (i.e., unprocessed AOS bitumen, upgrader residual coke and forest fires). A significant concurrent increase (~ 55‰) in $\delta^2\text{H}$ and decrease (~ 1.5‰) in $\delta^{13}\text{C}$ of phenanthrene over the last two decades pointed to an increasingly greater component of petcoke-derived PAHs. At this stage, the levels of PAHs in this lake are low and largely under the Canadian Council of Ministers of the Environment guidelines. This study recognizes the importance of a previously under-considered PAH source in Northern Alberta and is the first to quantify long-range (i.e., > 100 km) fluvial and/or atmospheric transport of mining-related PAHs in the AOS region.

Introduction

Studies carried out over the past decade have demonstrated that industrial activities associated with the surficial mining and processing of Athabasca oil sands (AOS) bitumen have led to increased loadings of organic contaminants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the surrounding environment (Jautzy *et al.*, 2013, Kelly *et al.*, 2009, Kurek *et al.*, 2013, Parajulee *et al.*, 2014a). PAHs, which are found at naturally high levels in AOS bitumen (Yang *et al.*, 2011), are also produced during the incomplete combustion of organic matter (OM) and during sediment diagenesis. Understanding the impact of oil sands mining activities on the surrounding environment thus requires techniques which can discriminate between these disparate sources.

Classical source apportionment studies of PAHs are carried out using molecular concentration patterns and ratios (i.e., the ratio of a pyrogenic over a petrogenic PAH). High ratios can be interpreted as a greater relative proportion of pyrogenic sources and low ratios as a greater relative proportion of petrogenic derived PAHs (Yunker *et al.*, 2002). However, while PAH diagnostic ratios can be good qualitative tools to identify sources, particular care must be taken when the concentrations of PAHs are low and possibly originate from multiple sources (Yunker *et al.*, 2002). Further limitations to source discrimination using PAH diagnostic ratios are due to intra-source variability and inter-source similarity in source signatures (Ahad *et al.*, 2015, Tobiszewski *et al.*, 2012). Using these techniques, the main sources of mining-related PAH deposition in the AOS region have been attributed thus far to fugitive dust and/or bitumen upgrading facilities (Kelly *et al.*, 2009, Kurek *et al.*, 2013, Studabaker *et al.*, 2012). However, a more precise understanding of source contributions is inhibited by the inability of PAH concentration patterns and ratios to accurately differentiate between these two anthropogenic sources of emissions. A further complication arises from the finding that low PAH diagnostic ratios characteristic of petrogenic sources such as bitumen may also be associated with boreal forest wildfires in the AOS region (Ahad *et al.*, 2015).

To overcome these limitations, additional environmental forensics tools can be used in conjunction with diagnostic ratios. One such technique that has shown considerable success in evaluating sources of PAHs is compound-specific carbon isotope analysis (CSCIA) (Ballentine *et al.*, 1996, Kim *et al.*, 2008, McRae *et al.*, 1999, Smirnov *et al.*, 1998, Sun *et al.*, 2003b). Recent applications of CSCIA in the AOS region have provided evidence for a fugitive dust source for PAHs deposited in a headwater lake situated 55 km southeast of the main area of

mining operations (Jautzy *et al.*, 2013) and also for a predominantly wildfire contribution to PAHs deposited in northwest Saskatchewan lakes located ~100 to 220 km east-northeast of the main area of mining operations (Ahad *et al.*, 2015). Despite the potential for CSCIA to discriminate certain sources of PAHs in the AOS region, further research is needed in order to refine and quantify the contributions of the different mining and non-mining related inputs and assess the geographic extent of these emissions (Ahad *et al.*, 2014, Cho *et al.*, 2014, Galarneau *et al.*, 2014, Parajulee *et al.*, 2014a, Parajulee *et al.*, 2014b, Schindler, 2013, Z. Wang *et al.*, 2014b).

The characterization of both carbon and hydrogen isotope signatures on the same molecule (i.e., dual-CSIA) is one approach that could greatly improve source discrimination of PAHs in the AOS region. Sun *et al.* (Sun *et al.*, 2003a) demonstrated the ability of dual-CSIA of PAHs to distinguish between closely related emission sources and Wang *et al.* (Y. Wang *et al.*, 2004) revealed that this approach could shed valuable insight into the understanding of complex mixtures of PAHs dissolved in surface water. Considering the potential for highly complex mixtures in lake sediments in the AOS region, the application of both CSCIA and compound-specific hydrogen isotope analysis (CSHIA) could allow for a greater separation and possible quantification of the various natural and mining-related PAH inputs.

In this study, we report a detailed historical analysis of PAH sources and deposition in a lake located in the Peace-Athabasca Delta (PAD), an ecologically important landscape composed of a system of interconnected channels and lakes. The PAD lies outside of the previously identified zone of mining-related PAH atmospheric deposition (Kelly *et al.*, 2009, Kurek *et al.*, 2013). A variety of parameters were used to characterize OM (i.e., % total organic carbon, or TOC, $\delta^{13}\text{C}$ of TOC, C/N ratios and $\Delta^{14}\text{C}$ of the solvent-extractable OM, or SEOM) and PAHs (i.e., distributions and dual-CSIA of phenanthrene) in a dated amalgamated sediment core in order to provide a robust understanding of the source variability over the last century. A Bayesian isotopic mixing model was also used to estimate the contributions of the different sources characterized in this study.

Methods

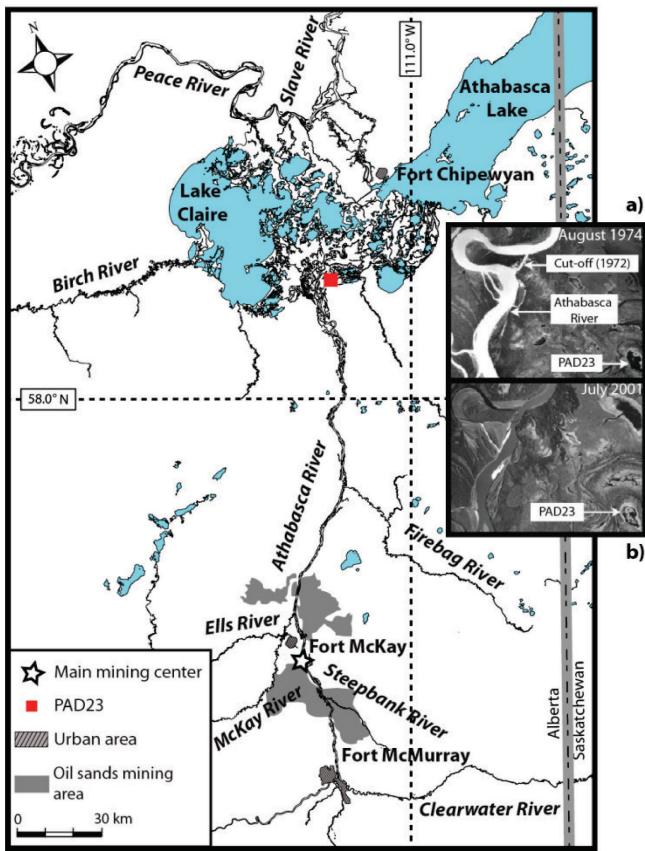


Figure 1 : Map of the study area (Northern Alberta, Canada) showing the location of PAD23 (filled red square, 58.39°N, -111.44°W). The shaded gray area shows the current mining footprint; the hatched areas illustrate the local urban centers and the star, the heart of the main area of surface mining operations (Jautzy et al., 2013, Kelly et al., 2009, Kurek et al., 2013). Aerial photography of PAD23 and the “Athabasca River cut-off” in a) 1974 and b) 2001.

The study site (58.39°N, -111.44°W) is a small (800 m long and 250 to 450 m wide), shallow (maximum depth of 1.7 m) perched lake located in the Athabasca sector of the PAD unofficially named PAD23 (Wolfe et al., 2012). Situated 5 km southeast of the Athabasca River and ~ 150 km northeast and downstream of the main operations center (Jautzy et al., 2013, Kelly et al., 2009, Kurek et al., 2013), this lake is known to record sediment material deposition from the Athabasca River watershed through periodical flooding (Wolfe et al., 2008b). The prevailing annual winds along the Athabasca River from the heart of main mining operation to the PAD (Fig.1) are from the southwest and southeast (i.e., over 50% of the time for all the seasons of the year) (<http://windatlas.ca/en/maps.php>). The prevailing wind directions are also supported by the air parcel transport analysis model results reported by Cho et al. (Cho et al.,

2014) showing that air parcels generally travel further from the main mining operations center on a N-S direction rather than on a W-E direction.

Seven sediment cores were collected and sub-sampled at 1 cm intervals and all layers from the same depth intervals were pooled together. Combining layers from seven cores was necessary in order to obtain a sufficient amount of material required for compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ analyses. PAHs were extracted and analyzed following the procedure described in Jautzy et al. (Jautzy et al., 2013). A further cleanup step using thin layer chromatography was carried out prior to CSIA in order to avoid biased isotopic measurements due to interfering compounds (Jautzy et al., 2013). The radiocarbon isotope signatures of SEOM were measured at the University of Georgia's Center of Applied Isotope Studies. Percentages of TOC, $\delta^{13}\text{C}$ -TOC and atomic C/N ratios were determined using elemental analyzers coupled to isotope ratio mass spectrometers. Measurements of ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{226}Ra were carried out on subsamples taken from the amalgamated core. The distribution of ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{226}Ra activities as a function of cumulative dry mass in PAD23 sediments are shown on Fig. 2a. The activity of ^{210}Pb shows a pattern of exponential decline with depth suggesting a depositional environment. The ^{137}Cs activity profile shows a relatively well defined maximum at 0.80 g cm^{-2} (i.e., 11.5 cm depth), which implies negligible sediment mixing. Although this lake experienced flooding from the Athabasca River (Hall et al., 2012, Wolfe et al., 2008b), the total inventory of unsupported ^{210}Pb (i.e., 0.22 Bq g^{-1}) is relatively close to the inventory of atmospheric ^{210}Pb from regional soils (i.e., 0.18 Bq g^{-1}) (Donahue et al., 2006) and headwater lakes (i.e., 0.24 - 0.27 Bq g^{-1}) (Jautzy et al., 2013), suggesting that the fluvial input of unsupported ^{210}Pb does not have a major impact on the measured flux. Therefore, a CRS model was applied on this sedimentary sequence. The age-depth relationship estimated here (Fig. 2b) is in agreement with those previously determined for this lake (Hall et al., 2012, Wolfe et al., 2008b).

Further information on the study site and sampling methods (Text S1), extraction, analysis and quantification protocol for PAHs (Table S1, Text S2), CSIA calibration and post-analysis data processing (Text S3), SEOM extraction and $\Delta^{14}\text{C}$ analysis (Text S4), extraction, analysis and quantification protocols for TOC, C/N and $\delta^{13}\text{C}$ -TOC (Text S5), and sediment core chronology (Text S6) is provided in the Supporting Information.

Results & Discussion

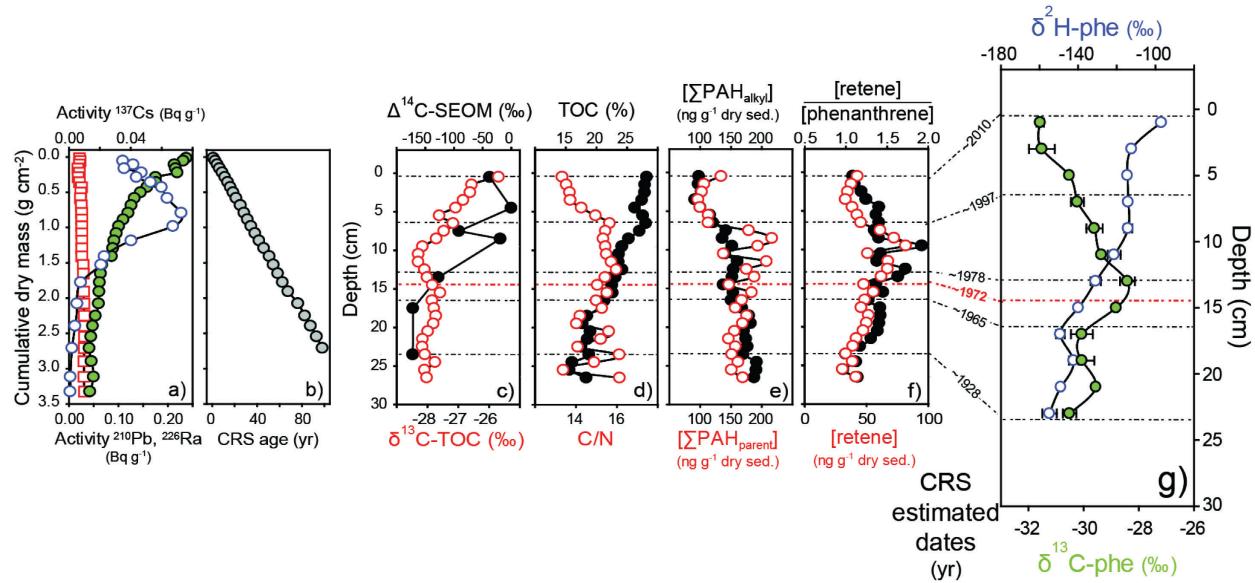


Figure 2: Vertical profiles of the activity of a) ^{210}Pb (filled green circles), ^{137}Cs (open blue circles) and ^{226}Ra (open red squares), b) CRS age profile as a function of the cumulative dry mass, c) $\delta^{13}\text{C-TOC}$ (open red circles) and $\Delta^{14}\text{C-SEOM}$ (filled black circles), d) percentage TOC (filled black circles) and C/N ratios (open red circles), e) the sum of alkylated PAHs minus C₁-C₄ naphthalene (filled black circles) and the sum of parent PAHs minus naphthalene (open red circles), f) the diagnostic ratio retene to phenanthrene (filled black circles) and the concentrations of phenanthrene (open red circles), and g) the $\delta^{13}\text{C}$ (filled green circles) and the $\delta^2\text{H}$ of phenanthrene (open blue circles) as a function of depth. The dotted horizontal lines represent the CRS estimated dates, with the year 1972 corresponding to the “Athabasca River cut-off”.

The carbon isotope profiles of OM (Fig. 2c) showed relatively depleted and stable values from 26.5 to 9.5 cm for $\delta^{13}\text{C-TOC}$ (-27.9 ± 0.2) and between 26.5 to 17.5 cm for $\Delta^{14}\text{C-SEOM}$ ($-156 \pm 26\text{\textperthousand}$), followed by subsequent increases to the top of the core (i.e., $-25.7\text{\textperthousand}$ and $-38\text{\textperthousand}$ for $\delta^{13}\text{C-TOC}$ and $\Delta^{14}\text{C-SEOM}$, respectively, at the sediment surface). These trends suggest a change in the principal OM sources beginning between 17.5 and 9.5 cm. Although more susceptible to potential modification by sediment biogeochemical processes, the % TOC and C/N ratios showed a similar source change with lower % TOC and more variable C/N ratios at the bottom of the core and higher TOC and decreasing C/N ratios at the top of the core (Fig. 2d). The shifts in OM sources deciphered from these proxies correlate with the hydrodynamic changes reported for PAD23 and occurring in 1972 due to the “Athabasca River cut-off” (Fig. 1a, b), an event which reduced flood-induced fluvial inputs (Hall *et al.*, 2012, Wolfe *et al.*, 2008b). Before 1972, PAD23 was periodically flooded by the Athabasca River, whose waters transported sediments containing low % TOC but relatively high levels of eroded bitumen (Hall *et al.*, 2012). The lower % TOC, $\delta^{13}\text{C-TOC}$ ($\delta^{13}\text{C} \sim -30\text{\textperthousand}$ for AOS bulk bitumen and aromatic fractions (Farwell *et al.*, 2009, Jautzy *et al.*, 2013)) and $\Delta^{14}\text{C-SEOM}$ values (i.e., closer to the

radiocarbon dead value of -1000‰ for AOS bitumen which is millions of years old) at the bottom part of the core can thus be explained by these flooding episodes. Following the 1972 meander “cut-off”, a less flood-susceptible period is confirmed by the observation of an increase in internal productivity (i.e., a ~3‰ enrichment in $\delta^{13}\text{C}$ -TOC towards a potentially more algal-derived OM signature and an increase in TOC) that was associated with a decrease in fluvially-derived, fossil OM (i.e., as reflected by less variable C/N ratios and an enrichment in $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM). According to the ^{210}Pb age model developed for this lake (Fig. 2a, b), the year ~1972 is located at 14.5 cm depth in the sediment sequence (Fig. 2), a depth which matches well with the hydrodynamic stages illustrated by OM parameters. Thus, the effect of the 1972 “cut-off” on PAD23 hydrodynamics history is well recorded in these sediments, demonstrating a transition to a lake receiving a relatively greater proportion of atmospheric inputs over the past ~40 years.

Concentrations of parent ($\sum\text{PAH}_{\text{parent}}$) and alkylated ($\sum\text{PAH}_{\text{alkyl}}$) PAHs ranged between 97.0 and 216.8 ng g⁻¹ and 88.1 and 194.5 ng g⁻¹ (Fig. 2e), respectively, and were similar to those previously reported by Hall et al. (Hall et al., 2012). The levels of PAHs in PAD23, which were also in the same range as those reported for headwater lakes situated within around 50 km of the main area of AOS mining operations (Jautzy et al., 2013, Kurek et al., 2013), did not exceed the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) sediment quality guidelines (2002) (Table S2, SI). The concentrations of phenanthrene in PAD23 are shown on Fig. S2a.

The relatively high levels of retene (Fig. 2f), a known marker for softwood combustion (Ramdahl, 1983), suggests an important forest fire component to parent PAHs over the past 100 years. The occurrence of two peaks in the diagnostic ratio retene to phenanthrene (Fig. 2f) concomitant with two peaks in retene concentrations (Fig. 2f) following the “cut-off” (i.e., recorded between 14.5 and 6.5 cm) suggests a higher contribution of forest fire-derived PAHs during this time period (i.e., ~1972 to ~1997). The marked decrease in retene to phenanthrene values (Fig. 2f) from 9.5 cm to the top of the core, however, suggests that a proportion of the recent phenanthrene input to this lake is related to a source other than wildfires. Other diagnostic ratios (i.e., fluoranthene/(fluoranthene+pyrene) and indeno[1,2,3-cd]pyrene/(indeno[1,2,3-cd]pyrene+benzo[ghi]perylene), Fig. S1) confirmed the importance of forest fire inputs between 14.5 and 6.5 cm depth and also pointed to a change in PAH source distributions toward the top of the core. More information on the interpretations of the diagnostic ratios profiles is provided in SI Text S7.

Carbon and hydrogen isotope signatures of phenanthrene ($\delta^{13}\text{C-phe}$ and $\delta^2\text{H-phe}$) ranged between -31.6 to -28.2‰ and -154.8 to -96.9‰, respectively (Fig. 2g), and are all lower than the values reported for specific fossil fuel sources (Sun *et al.*, 2003a). Although there are slight differences in sediment depth intervals compared to the PAH concentration and diagnostic ratios profiles, this dual-CSIA series also shows three distinct periods. The first sediment interval from 23 to 17 cm (i.e., ~1928 to ~1965) is characterized by relatively constant and low values of $\delta^{13}\text{C-phe}$ (-30.0 \pm 0.4‰) and $\delta^2\text{H-phe}$ (-148.8 \pm 5‰). The second sediment interval from 17 to 13 cm (i.e., ~1965 to ~1978) is associated with a 1‰ positive excursion in $\delta^{13}\text{C-phe}$ (to -29.0 \pm 0.7‰) and the beginning of a steady increase in $\delta^2\text{H-phe}$ (-130.7 \pm 9.3‰). The third sediment interval from 13 cm to the surface (i.e., ~1978 to 2010) is characterized by a $\delta^{13}\text{C-phe}$ decrease (-30.6 \pm 0.8‰) and a significant enrichment in $\delta^2\text{H-phe}$ values (-110.3 \pm 7.6‰) compared with the oldest section of the core ($t=-8.14$, $p=0.003$).

It is conceivable that isotopic fractionation associated with *in situ* biodegradation or photodegradation of PAHs may have modified both carbon and hydrogen isotope ratios in the PAD23 sediment sequence. For biodegradation, significant isotope fractionation of PAHs resulting in a progressive ^{13}C -enrichment in the residual substrate has thus far not been detected for $\delta^{13}\text{C}$ (Mazeas *et al.*, 2002) or has only been reported for 2-ringed naphthalene in controlled laboratory experiments for both carbon and hydrogen isotopes (Bergmann *et al.*, 2011, Morasch *et al.*, 2002). Furthermore, the efficiency of PAH biodegradation in sediments has been found to be strongly inversely correlated with OM content (Hinga, 2003, Z. Wang *et al.*, 2014a). Given the high TOC contents (16 to 28%) measured in PAD23, in conjunction with the lack of significant correlations between both $\delta^{13}\text{C-phe}$ or $\delta^2\text{H-phe}$ values and phenanthrene concentrations (Fig. S2b), it is likely that a strong sequestration of the PAHs within the OM has inhibited their biodegradation within the sediment. As for photochemical degradation, although a significant ^{13}C enrichment of approximately 2‰ has been observed in three-ringed anthracene (O'Malley *et al.*, 1994), no information exists about hydrogen isotopic fractionation in PAHs during this process. However, the depletion rather than enrichment in ^{13}C observed at the top of the core exposed to sunlight (Fig. 2g), in conjunction with the trends shown in Fig. S2b, indicate that photodegradation (if occurring) did not significantly fractionate the carbon and hydrogen isotope signatures of phenanthrene in PAD23. The variation in $\delta^{13}\text{C-phe}$ and $\delta^2\text{H-phe}$ values observed across the core is therefore interpreted as a source change rather than isotopic fractionation induced by microbial or photochemical degradation.

While the inflection points in $\delta^{13}\text{C}$ -phe and $\delta^2\text{H}$ -phe trends do not occur at the same depth (i.e., respectively 13 and 17 cm depth), probably as a result of differences between these two ratios in sensitivity to source changes, a comparison of the $\delta^{13}\text{C}$ -phe and $\delta^2\text{H}$ -phe profiles to the isotopic signatures associated with the potential main environmental sources (Table 1) still reveals a logical association with the hydrodynamic historical reconstruction for PAD23. Because PAD23 was flood-susceptible prior to the “Athabasca River cut-off” (1972), a dual isotopic signature close to that of AOS bitumen was recorded, illustrating the predominance of a single source input (i.e., bitumen) transported and deposited via flooding events. Following the “cut-off”, a decrease in flooding events resulted in a lower relative proportion of bitumen input, leading to a dual isotopic signature reflecting a more complex mixture of sources (i.e., AOS bitumen and forest fires). In the top 9 cm (i.e., last 20 years), where the sediment interval records a greater proportion of atmospheric input, $\delta^2\text{H}$ -phe signatures shifted towards a value more enriched than AOS bitumen, but similar to that for forest fires (Table 1). However, as the $\delta^{13}\text{C}$ -phe value for forest fires (i.e., $-26.7 \pm 0.4\text{\textperthousand}$) is enriched compared to those measured in the top 5 cm (i.e., $-30.6 \pm 0.8\text{\textperthousand}$), a third source needs to be taken into account to explain this recent shift in both $\delta^{13}\text{C}$ -phe and $\delta^2\text{H}$ -phe.

Table 1 : $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ signatures for different sources in the PAD.

	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
Forest fire	-26.7 ($n=7 \pm 0.4\text{\textperthousand}$) 3 samples*	-96.2 ($n=3 \pm 0.5\text{\textperthousand}$) 1 sample*
AOS bitumen	-30.2 ($n=21 \pm 0.3\text{\textperthousand}$) 4 samples†	-138.5 ($n=13 \pm 2.5\text{\textperthousand}$) 2 samples†
AOS petcoke	-32.6 ($n=5 \pm 0.3\text{\textperthousand}$) 2 samples*‡	-48.5 ($n=10 \pm 3.8\text{\textperthousand}$) 2 samples*‡
Gasoline soot	-26.5 ($n \geq 2 \pm 0.5\text{\textperthousand}$)*‡	-61.5 ($n \geq 2 \pm 5\text{\textperthousand}$)*‡
Diesel soot	-25.3 ($n \geq 7 \pm 2.3\text{\textperthousand}$) 2 samples*‡	
Coal	-22.6 to -28.3 ($n=43 \pm 1.6\text{\textperthousand}$) 3 samples§¶	

*phenanthrene specific isotopic signature, †isotopic signature of the aromatic fraction pooled with the data reported in Balliache, (Balliache, 2011), ‡values derived from Sun et al, (Sun et al., 2003a) and/or Okuda et al. (Okuda et al., 2004) and McRae et al. (McRae et al., 1999), §isotopic signature of the bulk sample, ¶approximation of the value derived from the literature (Bechtel et al., 2001, Kotarba et al., 2003, Singh et al., 2012). For forest fires, AOS bitumen, AOS petcoke, diesel soot and coal the number of different samples analyzed for each isotope are indicated, no indication were provided for the gasoline soot sample. The grey shaded sources were selected for the source apportionment modeling in this study.

Various potential sources were considered (i.e., AOS petroleum coke dust, gasoline soot, diesel soot and coal particulates; Fig. 2, Table 1) for this dual isotopic shift in the most recently deposited phenanthrene. Petroleum coke (petcoke) dust was chosen as the most likely source for this particular environmental system. Petcoke emissions are produced by the AOS

upgrading process and its subsequent handling (Jang *et al.*, 2006). Petcoke fines (i.e., 3.3 ± 1.9 μm aerodynamic particle size) derived from delayed coking technology can contain significant amounts (e.g., up to $\sim 80 \mu\text{g g}^{-1}$) of the 16 EPA Priority PAHs (Institute, 2007). A phenanthrene concentration of approximately $2 \mu\text{g g}^{-1}$ in the samples examined here confirmed that high levels of PAHs are also present in AOS petcoke. This upgrading by-product is used as road material on mining sites, stockpiled, or reused as a fuel and catalyst for the coking process (ERCB, 2013). Under mechanical stress conditions (e.g., meteorological erosion/weathering of the stockpile and erosion of the open-pit mine roads by the heavy haulers), petcoke fines could potentially be associated with PM_{2.5} dust particles that are known to experience long-range atmospheric transport (Perry *et al.*, 1997).

The petcoke $\delta^2\text{H}$ -phe signature (Fig. 2, Table 1) is significantly different from AOS bitumen due to the fractionation involved during the upgrading process. The heavier $\delta^2\text{H}$ -phe in petcoke is explained by the known mechanisms of PAH formation, leading to dehydration, induced by dehydrocyclization reactions, during which the lighter hydrogen isotopes are preferentially removed from the newly formed PAH ring structures (Sun *et al.*, 2003a). The slightly depleted petcoke $\delta^{13}\text{C}$ -phe signature compared to AOS bitumen is attributed to a kinetic isotope effect associated with carbon-carbon bond formation, cyclization and/or ring fusion during the production of PAHs from primary volatiles within the coking units (McRae *et al.*, 1998). More information regarding the rationale behind the selection of petcoke is provided in SI Text S8.

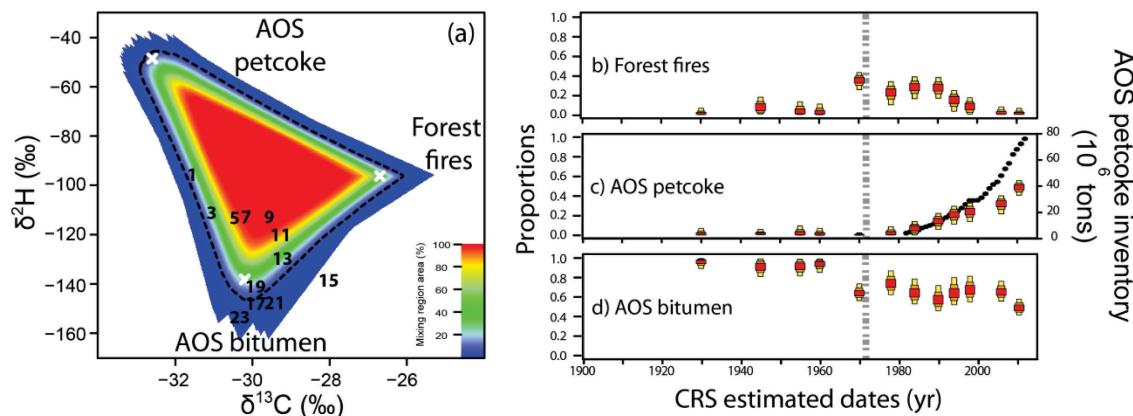


Figure 3: a) Simulated isotopic mixing region. The dashed line represents the 95% mixing region. The white crosses represent the average isotopic values for the three sources, and the numbers indicate the sediment depths of the individual samples. Temporal trends (using CRS estimated dates) of the proportions of phenanthrene attributed to b) forest fire, c) AOS petcoke, and d) AOS bitumen, as calculated by SIAR (Parnell *et al.*, 2010). The red, orange and yellow boxes represent the 25, 75 and 95% credibility intervals (CI), respectively. The dotted vertical line represents the date of the “Athabasca River cut-off”. The filled black circles represent the chronological evolution of the petcoke stock inventory in the AOS region (ERCB, 2013).

To quantitatively estimate the contribution of the different hypothetical sources (i.e., AOS bitumen, petcoke and forest fire), we applied a Bayesian isotopic mixing model, SIAR (Parnell *et al.*, 2010). Unlike regular multivariate linear mixing models, Bayesian-based mixing models allow the propagation of the intra-source variability specific to each isotope through the model. This in turn allows a refined estimation of the sources' contributions associated with credibility intervals (CI), which avoid over- or underestimation by reporting only the possible solutions with tolerance intervals. In a first step, as recommended by Phillips *et al.* (Phillips *et al.*, 2014), we simulated all the possible mixing polygons according to the isotopic distributions of the three sources selected (Fig. 3a) following a Monte Carlo approach (J. A. Smith *et al.*, 2013), and validated the subsequent application of a Bayesian isotopic mixing model. A discussion of the mixing region obtained is provided in SI Text S9. In a second step, SIAR was applied with 200,000 iterations on the three sources isotopic distributions (i.e., including standard deviation encompassing both analytical precision and intra-source isotopic variability, Fig. 2, Table 1). The model was able to explain the evolution of the sources' contributions with relatively narrow CI which gave confidence in the sources selection for this particular environmental system (Fig. 3). Forest fire-derived phenanthrene proportions computed by SIAR comprised between 0-17% (CI=95%) from ~1928 to ~1965, increased to 16-43% (CI=95%) between ~1972 and ~1990, and then decreased to 0-6% (CI=95%) at ~2010, supporting the interpretation of the retene and retene/phenanthrene profiles (Fig. 2f). AOS petcoke particulate input was absent from ~1928 to ~1978, then started to increase to a proportion comprised between 40 and 55% (CI=95%) in ~2010. The increase in the proportion of petcoke-derived phenanthrene concentrations coincides with the growth in Alberta's petcoke inventory during this period (ERCB, 2013), providing qualitative, visual support for the modeled source contributions (Fig. 3b). The proportion of AOS bitumen-derived phenanthrene determined by this model remains relatively high in the entire sediment sequence (i.e., >40% CI=95%); however, a marked decrease (i.e., from 81-100% to 87-41% CI=95%) can be observed following the "Athabasca cut-off" (1972).

We acknowledge that the sole sample analyzed for the forest fire source $\delta^2\text{H-phe}$ signature may under-represent the intra-source isotopic variability; therefore, after simulating the associate mixing region (Fig S3a), we also ran the model by increasing the range of variability in the forest fire $\delta^2\text{H-phe}$ signature by $\pm 20\text{\textperthousand}$ (Fig. S3). Although the credibility intervals were slightly broader, the trends were conserved and the up-core increase in the petcoke contribution to PAD23 (40-55% in 2010; CI 95%) was still observed (Fig. S3c).

Although it was demonstrated that PAD23 now receives predominantly atmospheric inputs (i.e., this study and elsewhere (Hall *et al.*, 2012, Wolfe *et al.*, 2008b), the occurrence of AOS bitumen-derived phenanthrene post “cut-off” (Fig. 3) suggests that intermittent flooding episodes may still deliver fluvial material to this lake. It is therefore possible that petcoke particles, following localized deposition (to the snowpack, for instance – Cho ref) near AOS mining operations, are also carried to the PAD via the Athabasca River. On the other hand, an increasingly greater component of AOS bitumen-derived phenanthrene in PAD23 post “cut-off” may also be attributed to fugitive dust associated with open pit mining activities (Jautzy *et al.*, 2013, Kurek *et al.*, 2013, Studabaker *et al.*, 2012). Whatever the dominant transport mechanism(s), the isotopic evidence for petcoke at our study site implies a long-range transport (i.e., > 100 km) of anthropogenic, mining-related PAHs to the PAD.

The model output of Isosource (Phillips *et al.*, 2003), a non-Bayesian mixing model, showed similar source contribution trends (Fig. S4) and gave solutions that were all within the credibility intervals resolved by SIAR. Further information on the model parameterization and output is provided in SI Text S10. The close agreement between both models, in conjunction with the hydrodynamic history of this lake, bring further confidence in the ranges of source proportions reported here and strengthens the argument for an increasing input of petcoke particulates to this lake to a minimum of 40% of the phenanthrene contribution in ~2010.

We provide here the first historical reconstruction of PAH source apportionment using dual-CSIA and a Bayesian mixing model in lake sediments. With the use of only $\delta^{13}\text{C}$ signatures, it was previously hypothesized that fugitive dust was the principal source for mining-related PAHs to lakes located ~50 km south-east of the main center of oil sands mining activities (Jautzy *et al.*, 2013). In conjunction with the hydrodynamic history of the lake, the application of dual-CSIA in this study allowed us to refine the source apportionment by identifying petcoke dust as a likely candidate for the long-range transport (i.e., > 100 km) of oil sands mining-related PAHs. Although the relatively low PAH concentrations in PAD23 indicate that this input remains small, the continued development and expansion of AOS mining activities may lead to future increases in fluxes of petcoke-derived contaminants. As demonstrated here, dual-CSIA provides a powerful tool to identify and quantify petcoke and other potential sources of anthropogenic PAHs in the AOS region. This information, in turn, is essential for developing successful environmental management strategies and practices.

Acknowledgments

This research was funded by the Earth Science Sector of Natural Resources Canada (CORES Project - Coal & Oil sands Resources Environmental Sustainability) under the framework of the Environmental Geosciences Program. We thank Paul Gammon and Lisa Neville for help with fieldwork, Roland Hall, Johan Wiklund and Brent Wolfe for help with site selection and radiometric analyses, Marie-Christine Simard, Hooshang Pakdel and Marc Luzincourt for laboratory technical assistance, and Hussein Wazneh for statistical support. We also wish to thank the Alberta Environment and Sustainable Resource Development team of Fort McMurray and McMurray Aviation for help with logistics and our helicopter pilot Don Cleveland (Lakeshore Helicopters). This is Earth Sciences Sector contribution #20140458.

SUPPORTING INFORMATION

Phenanthrene carbon and hydrogen isotopic signatures to decipher long-range transport of oil sands industry emissions

Josué J. Jautzy¹, Jason M. E. Ahad², Charles Gobeil¹, Anna Smirnoff², Benjamin D. Barst¹, Martine M. Savard².

¹INRS Eau Terre Environnement, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

²Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, Québec, QC, G1K 9A9, Canada, jason.ahad@nrcan.gc.ca (*corresponding author)

Number of pages : 12

Number of texts : 10

Number of tables : 5

Number of figures : 4

Text S1. Study site and sampling

A preliminary source apportionment based on PAH concentrations together with a reconstruction of the hydrodynamic history of this lake was reported by Hall et al. (Hall *et al.*, 2012). The authors suggested that inputs of petrogenic PAHs were naturally-derived and the result of erosion, transport and deposition of AOS bitumen during flooding episodes. Moreover, they reported a significant decrease in bitumen-derived PAH concentrations since a meander of the Athabasca River had been bypassed (i.e., 1972; “Athabasca River cut-off”) and thus restricted the hydrological pathways to the lake during flood events.

Sampling was carried out in September 2010 using a custom-built raft transported by helicopter. Gravity cores were collected from the sides of the raft at a spacing of ~1 m and following a grid pattern in the deepest parts of the lakes.

Text S2. Extraction, analysis and quantification of PAHs

The following PAH standards were used: coronene, perylene, dibenzothiophene and retene (Sigma-Aldrich); 16 EPA Priority PAH mixture, 2-methylnanthracene, 9,10-dimethylnanthracene, 1-methylnaphthalene, 1,4-dimethylnaphthalene, 1-methylphenanthrene and 1-methylfluorene (Anachemia Science).

Briefly, approximately 10 g of freeze-dried sediment from each sediment interval were spiked with m-terphenyl and 9,10-dihydrophenanthrene as surrogate standards and extracted using a Microwave Accelerated Reaction System (MARS, CEM Corporation, Matthews, NC, USA). The extracts were then filtered using pre-combusted (450°C for 4 h) glass fibre filters and elemental sulfur was removed by addition of activated copper. The samples were then saponified, liquid/liquid extracted using hexane, and separated into three fractions (F1, hexane; F2, hexane:dichloromethane, 1:1; F3, methanol) by silica gel chromatography. The aromatic fraction containing PAHs (F2) was evaporated down to 1 mL and spiked with o-terphenyl prior to concentration determination using a gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS) system (MSD 5975C and GC 7890A, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) equipped with a DB-5 column (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm) (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). PAHs were analyzed in selected ion monitoring (SIM) mode, and concentrations were determined using external standards. Concentrations of alkylated PAHs (Table S1) were determined using the closest external standard available and identified with at least two different ions. The

following GC temperature program was used for analysis: 70 °C (hold 2 min), increase to 290 °C at a rate of 8 °C/min (hold 8 min), and increase to 310 °C at a rate of 10 °C/min (hold 10 min).

The mean recovery of PAHs was $70 \pm 2.7\%$. Naphthalene was excluded from the total PAHs due to known low recoveries induced by the associated relative volatility and the multiple evaporation steps of the purification methodology utilized here (Jautzy *et al.*, 2013). PAH concentrations were not normalized to total organic carbon (TOC) because instead of the classic relationship induced by sorption on organic matter, a reverse relationship between PAHs concentrations and TOC content was found in this kind of hydrodynamic context (Hall *et al.*, 2012). The sum of the alkylated PAH groups (C_1-C_4 phenanthrene/anthracene, C_1-C_4 fluoranthene/pyrene, C_1-C_4 dibenzothiophene, C_1-C_4 fluorene, C_1-C_4 chrysene) are reported as ΣPAH_{alkyl} , the sum of the parent PAH groups (16 EPA PAHs minus naphthalene, plus dibenzothiophene) as ΣPAH_{parent} and the total sum of PAHs ($\Sigma PAH_{parent} + \Sigma PAH_{alkyl}$) as ΣPAH_{total} . Please note that retene, although an alkylated PAH (1-methyl-7-isopropyl phenanthrene) is not reported as part of the ΣPAH_{alkyl} group.

The limits of quantification (LoQ) are the lowest concentration on the calibration curve converted into ng of PAHs per gram of sediment (dry weight). As the weight of sediment extracted depended on the amount of material available in each layer of the core, we are reporting here a lowest LoQ and a highest LoQ (based on a 6.4 g and 38.1 g sediment extraction). The limits of quantification were between 0.39 ng g⁻¹ to 0.07 ng g⁻¹ for PAD23. PAH concentrations below the limits of quantification are not reported.

Limits of detection (LoD) were estimated as 3 times the height of the baseline for an analyte peak on a chromatogram. As GC-MS analysis was carried out using SIM mode, our baseline was relatively variable across the entire chromatogram inducing LoD for some PAHs higher than their corresponding LoQ. We are not reporting any concentrations under this high LoD for these PAHs.

Table S1 : Concentrations of the target PAHs in ng g⁻¹ of dried sediment (corrected for recovery), mass of sediment extracted (g) and sediment accumulation rate (i.e., SAR) in (g m⁻² yr⁻¹) for PAD23.

PAH (sediment layer, cm)	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15	15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21	21-22	22-23	23-24	24-25	25-26	26-27	LoQ max	LoQ min	LoD max	LoD min	Erreur (ng g ⁻¹)
C ₁ -Naphthalene	7.7	6.7	8.4	14.2	2.3	1.4	1.3	11.0	2.0	0.7	2.3	1.1	2.7	1.2	2.2	8.1	3.3	3.1	5.4	4.5	2.0	0.8	1.6	0.4	0.4	0.4	0.07	0.39	0.09	0.32	2.0	
C ₂ -Naphthalene	26.2	25.0	28.8	34.5	11.4	5.3	4.1	34.7	11.3	18.6	8.7	16.5	9.8	29.9	27.0	20.5	19.2	20.7	7.5	10.6	6.4	4.7					0.07	0.39	0.09	0.32	9.6	
C ₃ -Naphthalene	63.1	82.9	74.2	72.0	60.4	55.8	44.9	86.9	43.6	33.0	87.6	66.5	78.6	71.0	76.3	87.6	90.8	75.3	71.2	73.3	86.3	51.5	61.2	50.9	61.6	65.1	51.8	0.07	0.39	0.11	0.39	4.6
C ₄ -Naphthalene	35.3	30.1	27.4	21.7	22.2	28.4	29.4	28.2	15.4	25.9	27.7	37.6	30.3	25.3	29.0	25.1	30.1	23.2	25.4	25.3	25.6	26.6	24.8	24.8	28.5	26.2	26.1	0.07	0.39	0.11	0.39	0.7
Acenaphthylene	11.5	6.9	7.0	7.5	6.7	7.6	7.4	9.2	5.1	9.2	8.8	11.1	9.4	9.2	8.8	10.4	10.9	11.7	15.1	13.9	11.0	13.4	13.8	13.6	11.2	14.5	14.9	0.07	0.39	0.11	0.39	0.2
Acenaphthene	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.9	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.07	0.39	0.17	0.61	0.0	
Fluorene	0.7	0.6	0.8	0.9	0.8	0.9	0.7	1.3	1.1	0.5	1.2	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.07	0.39	0.17	0.61	0.1
C ₁ -Fluorene	7.4	6.9	6.8	7.0	7.2	10.9	11.2	11.9	11.5	10.9	12.1	13.9	13.2	10.5	13.2	12.2	10.6	10.4	9.7	9.2	7.5	9.0	8.9	8.9	8.1	9.9	9.9	0.07	0.39	0.19	0.68	0.2
C ₂ -Fluorene	3.6	3.1	2.9	2.5	3.1	3.7	2.9	3.8	3.6	1.8	3.7	5.2	5.1	2.6	3.1	3.3	2.7	2.7	2.8	3.0	2.2	2.5	2.4	2.0	1.8	1.8	2.0	0.07	0.39	0.19	0.68	0.2
C ₃ -Fluorene																												0.07	0.39			
C ₄ -Fluorene																												0.07	0.39			
Dibenzothiophene																												0.07	0.39			
C ₁ -Dibenzothiophene	0.7	0.5	0.6	0.6	0.6	1.1	1.4	2.7	1.1	1.9	2.6	2.8	2.7	2.3	2.3	3.8	4.1	2.8	2.3	3.7	1.7	2.4	2.7	2.4	1.9	2.3	2.1	0.07	0.39	0.14	0.52	0.2
C ₂ -Dibenzothiophene																												0.07	0.39	0.14	0.52	0.4
C ₃ -Dibenzothiophene	0.2	0.0	0.5	0.5	0.4	3.7	4.8	6.0	1.5	12.0	11.3	11.4	13.6	9.3	8.4	14.4	14.4	14.5	11.3	17.4	13.9	13.0	12.0	9.9	6.1	8.4	10.4	0.07	0.39			
C ₄ -Dibenzothiophene																												0.07	0.39			
Phenanthrene																												0.07	0.39			
Anthracene	39.4	34.2	29.4	26.6	27.5	31.1	32.4	45.4	51.7	42.5	35.8	48.9	38.9	38.0	35.1	38.4	38.3	32.4	36.5	35.7	32.2	32.1	33.4	33.5	34.1	31.8	36.3	0.07	0.39	0.20	0.71	1.0
C ₁ -Phen/Anth																												0.07	0.39	0.20	0.71	0.1
C ₂ -Phen/Anth	33.1	29.3	33.9	26.5	28.1	30.6	32.6	46.0	59.8	50.1	38.4	50.6	44.0	44.6	39.1	45.2	43.7	41.4	48.8	47.4	49.0	42.4	44.4	43.6	49.4	45.9	51.0	0.07	0.39	0.20	0.71	1.4
C ₃ -Phen/Anth	15.9	16.3	18.6	14.7	16.4	18.3	19.2	22.9	32.7	24.2	22.1	25.8	24.7	22.9	23.4	25.2	24.1	25.5	27.7	27.3	28.3	25.9	27.0	27.4	29.6	28.3	30.5	0.07	0.39	0.65	2.35	1.1
C ₄ -Phen/Anth																												0.07	0.39	0.65	2.35	0.2
Fluoranthene																												0.07	0.39	0.65	2.35	0.0
Pyrene	9.0	8.5	7.5	7.4	8.1	9.1	7.7	17.2	27.3	26.1	13.0	20.8	17.6	18.3	11.1	16.1	15.2	15.9	17.0	15.8	14.0	11.9	13.0	11.6	12.6	9.8	13.3	0.07	0.39	0.57	2.06	3.5
C ₁ -Fluoth/Py	31.3	17.7	15.4	13.5	13.6	13.3	12.4	48.9	73.5	61.1	17.9	59.8	46.5	59.9	26.7	48.0	40.1	31.7	41.6	35.6	33.6	23.4	29.5	25.1	27.3	17.2	28.1	0.07	0.39	0.49	1.77	0.8
C ₂ -Fluoth/Py	17.1	17.2	14.5	16.9	15.5	16.2	16.9	18.6	22.4	18.4	19.5	20.0	19.7	24.4	19.9	18.8	22.1	23.3	23.2	25.5	23.5	25.1	26.3	30.3	29.1	29.0	0.07	0.39	0.53	1.91	1.9	
C ₃ -Fluoth/Py	4.1	4.2	4.2	4.0	4.4	4.8	4.9	2.0	3.4	3.3	2.5	3.4	3.3	5.6	2.6	3.5	3.5	15.3	16.7	3.2	17.1	17.6	17.2	20.5	21.2	16.5	0.07	0.39	0.53	1.91	1.3	
C ₄ -Fluoth/Py	2.2	2.3	2.1	2.4	2.5	3.3	2.9	3.0	2.1	3.4	3.4	3.4	4.0	3.5	4.0	3.3	4.3	4.8	5.4	5.5	4.8	5.3	4.7	5.5	9.3	6.5	5.5	0.07	0.39	0.53	1.91	0.4
Retene																												0.07	0.39			
Benz[a]anthracene	42.7	37.7	34.9	33.1	38.6	42.5	45.4	61.1	72.3	81.7	51.0	67.4	67.1	61.9	47.9	55.7	48.7	45.7	51.7	50.1	46.7	41.9	39.1	33.3	38.8	30.8	41.5	0.07	0.39	0.63	2.26	2.4
Chrysene	1.1		1.2	0.5	0.6																							0.07	0.39	0.15	0.55	0.2
C ₁ -Chrysene	8.2	2.5	7.1	6.1	5.6	6.8	5.1	7.4	6.8	8.2	7.4	7.1	6.1	9.4	10.1	9.3	8.7	7.1	8.6	10.5	9.1	7.9	8.9	9.4	13.6	11.7	11.4	0.07	0.39	0.15	0.55	0.8
C ₂ -Chrysene	21.7	24.0	25.3	24.0	27.0	30.1	31.0	32.0	6.0	30.5	32.7	33.2	31.9	32.0	30.5	29.2	29.2	32.8	34.1	32.7	36.2	35.5	36.8	36.2	40.2	40.9	40.5	0.07	0.39	0.15	0.55	0.8
C ₃ -Chrysene																												0.07	0.39			
C ₄ -Chrysene																												0.07	0.39			
Benz[b]fluoranthene																												0.07	0.39			
Benzo[k]fluoranthene																												0.07	0.39	0.13	0.45	0.9
Benzo[a]pyrene	1.5	1.3	1.4	1.3	1.4	1.7	1.8	1.9	1.9	2.0	2.4	2.5	2.2	2.0	2.3	2.4	2.3	2.7	3.0	3.0	2.7	2.9	3.1	3.2	3.5	3.5	3.5	0.07	0.39	0.14	0.52	0.1
Perylene	2.9	3.5	3.1	2.9	3.5	3.8	3.9	3.9	4.0	4.6	5.0	5.0	4.7	4.4	4.8	8.7	4.9	5.2	5.6	5.8	6.0	6.1	6.6	7.1	7.0		0.07	0.39	0.17	0.61	0.4	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	63.6	62.6	65.7	62.2	67.9	81.3	79.2	90.2	89.8	103.5	118.4	117.2	109.7	113.8	113.6	109.0	121.8	130.0	134.7	136.5	155.4	161.1	153.2	153.1	182.3	174.0	173.6	0.07	0.39	0.31	1.13	3.1
Dibenzo[a,h]anthracene	8.2	7.6	8.3	7.4	8.3	8.7	9.9	9.7	7.2	8.1	8.2	7.8	10.2	8.0	7.8	9.0	9.6	9.1	9.6	9.3	9.4	9.2	10.2	10.9	10.7		0.07	0.39	0.16	0.58	0.3	
Benzo[gh]perylene	10.6	10.1	10.3	10.0	10.4	11.4	11.7	12.6	12.5	12.9	14.3	14.3	12.8	13.2	13.2	12.2	12.2	14.2	14.8	14.1	15.3	14.5	14.2	14.4	15.4		0.07	0.39	0.17	0.61	0.0	
Coronene	7.9	7.4	7.3	7.2	7.4	5.2	5.5	8.4	5.7	8.1	8.9	9.3	6.3	9.4	6.1	7.9	8.3	8.8	8.9	6.1	9.2	7.9</										

Text S3. Compound-specific isotope analysis (CSIA)

Compound-specific stable carbon isotope analysis (CSCIA) was carried out using a PRISM-III isotope ratio mass spectrometer (IRMS) system (Fisons Instruments, Middlewich, United Kingdom) equipped with a GC (HP 5890 Series II, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA) and a TG-5MS column (30 m × 0.32 mm × 0.25 µm) column (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The combustion reactor was packed with Cu/Ni/Pt wires and kept at 940°C. For CSCIA the same GC-oven temperature program previously described for GC-MS analysis was used. $\delta^{13}\text{C}$ values were analyzed using CO₂ calibrated against international carbonate standards (NBS 18 NBS 19 and LSVEC).

Compound-specific stable hydrogen isotope analysis (CSHIA) was done using a Delta^{plus} XL IRMS system (Thermo-Finnigan, Bremen, Germany) equipped with a GC (GC 6890, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) and a TG5-MS column (60 m × 0.32 mm × 0.25 µm) column (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). The pyrolysis reactor was an empty ceramic tube kept at 1450°C. As a 60 m GC column was used for the CSHIA, a slightly different temperature program was applied in order to optimize the chromatographic separation of compounds: 70 °C (hold 2 min), increase to 250 °C at a rate of 10 °C/min, increase to 290 °C at a rate of 6 °C/min (hold 10 min) and increase to 310 °C at a rate of 10 °C/min (hold 10 min). $\delta^2\text{H}$ values were analyzed using commercial H₂ isotopic reference gas (Oztech Trading Corporation, Safford, AZ, USA) calibrated against international standards (VSMOW). Prior to CSHIA analysis, black carbon conditioning was necessary to inactivate the ceramic tube in order to avoid hydrogen exchange with the ceramic inner wall. This conditioning was performed by passing pure methane in back flush for 5 sec followed by a standby period of 30 min. The H³⁺ factor was evaluated through the Isodat 2.0 software (Thermo-Finnigan, Bremen, Germany) using the “bellow method” (Sessions *et al.*, 2001).

To check and validate the linearity of both system measurements, an isotopic standard (5- α -androstane for CSCIA and phenanthrene for CSHIA) was repeatedly injected in both GC-IRMS systems for different masses (7.5, 12.5, 25 and 50 ng for CSCIA and 30, 40, 50, 100 and 200 ng for CSHIA). The standard deviation of these injections ranged between 0.2 and 0.4% (n=5 for each mass) for CSCIA and between 0.3 and 1.9‰ (n=3 to 9 for each mass) for CSHIA.

To be able to report absolute isotopic values, a calibration curve approach was applied using three different aromatic compound standards (5- α -androstane, phenanthrene, dibenzothiophene) with known isotopic compositions obtained from the Biogeochemical

Laboratories at Indiana University. These compounds were chosen in order to cover the entire mass and isotopic range expected in our samples. For CSCIA measurements, 5- α -androstane and phenanthrene ($\delta^{13}\text{C}$ of -31.35 and -25.39‰, respectively) were used to build a linear calibration curve and dibenzothiophene ($\delta^{13}\text{C}$ of -27.68‰) was used to validate the calibration obtained by testing the equation on the measured values. For CSHIA measurements, 5- α -androstane and dibenzothiophene ($\delta^2\text{H}$ of -293 and +85‰, respectively) were used to build the linear calibration curve and phenanthrene was used to validate the calibration. The accuracy of the CSCIA calibration curve was established as the mean of the differences between the true value of dibenzothiophene (-27.7‰) and the calculated value (-27.6 \pm 0.1‰, n = 6,). The same approach was used to test the accuracy of the CSHIA calibration curve with a true $\delta^2\text{H}$ for phenanthrene of -84.10‰ and a calculated value of -83.62 \pm 3‰, n = 6. All the measured samples were corrected with these 2 point calibration curves.

To monitor for potential isotopic fractionation associated with CSIA, an internal standard (5- α -androstane for CSCIA and *n*-C₁₅ for CSHIA) with known isotopic composition obtained from the Biogeochemical Laboratories at Indiana University was co-injected with every sample. In this manner the potential fractionation induced by both systems were closely monitored during analysis. We reported the error associated with the CSIA as the standard deviation (precision) of duplicate (CSCIA) or triplicate (CSHIA) injections for each sample. For CSCIA the precision for both the co-injected standard (5- α -androstane) and phenanthrene ranged between 0.0 and 0.5‰ and for CSHIA between 0.2 and 2.6‰ (for both *n*-C₁₅ and phenanthrene). The potential memory effect (Olsen *et al.*, 2006) of the CSHIA measurement was tested by repeated co-injection of closely eluting compounds (i.e., dibenzothiophene and phenanthrene) and no influence of the $\delta^2\text{H}$ of the first eluting compound was observed on the second. Due to a large petrogenic unresolved complex mixture (UCM) “hump” and interferences from other compounds, only the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^2\text{H}$ signatures of phenanthrene (phe) are reported here.

The dual-CSIA measurements were carried out in every pooled 2 cm sedimentary intervals of the amalgamated core as well as in two samples of AOS petcoke and deep sedimentary intervals (i.e., pre-dating 1800 and spanning over 300 years of deposition) of several headwater lakes in Saskatchewan in order to obtain an isotopic signature representative of forest fire emissions.

To measure the statistical differences between pre-1972 and post-1990 $\delta^2\text{H}$ values, we performed a t-test (confidence interval 0.99) using the R package FactoMineR, giving us a p-

value of 0.003. According to this test, the phenanthrene $\delta^2\text{H}$ values pre ~1972 and post ~1990 are significantly different.

Text S4. $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM (solvent-extractable OM)

The ^{14}C content of SEOM was determined to characterize the relative amount of AOS bitumen in the sediment. Approximately 2 g of sediment from seven different 1 cm sediment intervals spanning the entire length of the core were extracted twice (1st extraction: hexane:acetone 1:1, 2nd extraction dichloromethane:methanol 9:1) using a Microwave Accelerated Reaction System (MARS, CEM Corporation, Matthews, NC, USA). The SEOM extracts were then filtered using pre-combusted (450°C for 4 h) glass fibre filters and elemental sulfur was removed by addition of activated copper.

$\Delta^{14}\text{C}$ ratios of SEOM were measured at the Center for Applied Isotope Studies (CAIS), University of Georgia (Cherkinsky *et al.*, 2010). Briefly, the SEOM samples dissolved in dichloromethane were transferred to quartz combustion tubes, evaporated under a flow of ultra-pure N₂ at room temperature, evacuated, sealed off and combusted at 900°C in the presence of CuO. Following combustion, the resulting carbon dioxide was cryogenically purified from the other reaction products and catalytically converted to graphite following the procedure of Vogel *et al.* (Vogel *et al.*, 1984). Graphite $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratios were measured using the CAIS 0.5 MeV accelerator mass spectrometer (National Electrostatics Corporation, Middleton, WI, USA). The sample ratios were compared to the ratio of Oxalic Acid I (NBS SRM 4990) and reported in $\Delta^{14}\text{C}$ notation normalized to $\delta^{13}\text{C}$ following international convention (Stuiver *et al.*, 1977). Associated uncertainty (accuracy and precision) for $\Delta^{14}\text{C}$ measurements was $\pm 10\%$.

Text S5. Total organic carbon (TOC), atomic C/N ratios & $\delta^{13}\text{C}$ -TOC

The percentages of TOC and $\delta^{13}\text{C}$ -TOC were determined using an elemental analyzer (Carlo Erba NC 2500, CE Instruments, Milan, Italy) coupled to a PRISM-III IRMS (Fisons Instruments, Middlewich, United Kingdom), on ~0.2 mg of homogenized sediment samples decarbonated with H₂SO₃. For $\delta^{13}\text{C}$ -TOC, the measurements were corrected with a two-point calibration curve made using IAEA carbonate standards (NSB and LSVEC) and tested with an in-house laboratory standard (vanillin, C₈H₈O₃). The % TOC were determined with a two-point calibration curve using the CO₂ peak area of known TOC concentrations standards (i.e., birch

and algae obtained from Elemental Microanalysis) tested with an IAEA standard (CH6; C₁₂H₂₂O₁₁). All samples were analyzed in replicate.

Atomic C/N ratios were determined by dividing the results of the percentages TOC with the measurements of the total nitrogen determined using an elemental analyzer (Costech 4010, Costech Analytical Technologies, Valencia, CA, USA) coupled to a Delta V IRMS (Thermo-Electron Corporation, Bremen, Germany) and multiplying this value by the ratio of atomic weight of nitrogen on carbon. The measurements of the % of total nitrogen were carried out using a two-point calibration curve built on the N₂ peak area of known concentration standards (i.e., coconut shell and birch leaf, Elemental Microanalysis). The calibration curve was tested with a third concentration standard (i.e., olive stone, Elemental Microanalysis).

Text S6. ²¹⁰Pb geochronology

Sediment mass accumulation rates determined with the application of the CRS age model vary between 200 and 320 g m⁻² yr⁻¹ and are slightly higher than what is frequently observed in boreal forest lakes (Lockhart *et al.*, 1993, Tessier *et al.*, 2014). According to the age-depth relationship obtained, the ¹³⁷Cs peak appears in the sediments deposited in 1982 rather than in sediments deposited during the time period where the atmospheric fallout of ¹³⁷Cs reached a maximum (1962-1964) as a result of the aboveground testing of thermonuclear weapons. Such a discrepancy is likely due to the post-deposition mobility of ¹³⁷Cs as it has often been observed in lake sediments (Comans *et al.*, 1989, Davis *et al.*, 1984, Klaminder *et al.*, 2012, J. N. Smith *et al.*, 1987, J. T. Smith *et al.*, 2000). Due to the requirement of pooling together sediment intervals from multiple cores in order to obtain sufficient mass for isotopic measurements, the estimated CRS chronology is referred to as an approximate chronology in the paper.

Table S2 : Sediment Quality Guidelines (SQG) established by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2002) compared to the average PAH concentration in surficial sediment (0-5 cm) in PAD23.

PAH	SQG ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	PAD23 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Naphthalene	34.6	7.1
Acenaphthylene	5.87	0.6
Acenaphthene	6.71	0.8
Fluorene	21.2	7.1
Phenanthrene	41.9	31.0
Anthracene	46.9	0.1
Fluoranthene	111	8.1
Pyrene	53	17.8
Benz[a]anthracene	31.7	0.7
Chrysene	57.1	0.6
Benzo[a]pyrene	31.9	3.2
Dibenz[a,h]anthracene	6.22	0

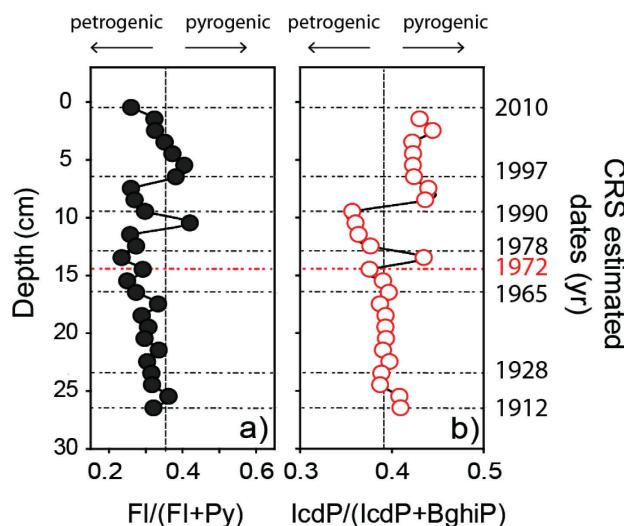


Figure S1: Vertical concentration profile of a) the diagnostic ratios $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Py})$ (filled grey circles) and b) the diagnostic ratios $\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$ (open red circles). The dotted horizontal lines mark the CRS estimated dates (year).

Text S7. PAH concentrations & diagnostic ratios

Three periods were characterized with the help of PAH concentrations (Fig. 2e) and diagnostic ratios data (Fig. S1a, b): i) A flood-prone period from 27 to 15 cm (i.e., ~1912-1972) characterized by fluvial sedimentary input rich in petrogenic PAHs (i.e., bitumen) inferred from high and relatively stable $\sum\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ (i.e., $172.1 \pm 16.4 \text{ ng g}^{-1}$) and $\sum\text{PAH}_{\text{parent}}$ (i.e., $161.5 \pm 11.4 \text{ ng g}^{-1}$) and a predominant petrogenic PAH diagnostic ratio signature (i.e., fluoranthene/(fluoranthene+pyrene) or $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Py})$ between 0.25 and 0.35 and indeno[1,2,3-*cd*]pyrene/(indeno[1,2,3-*cd*]pyrene+benzo[*ghl*]perylene) or $\text{IcdP}/(\text{BghiP}+\text{IcdP})$ between 0.38 and

0.41), ii) A transition period of lower flooding occurrences revealing pyrogenic sources input (i.e., forest fires) after the “Athabasca River cut-off” from 15 to 5 cm (i.e., ~1972-1997) characterized by higher $\sum\text{PAH}_{\text{parent}}$ relative to $\sum\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ (i.e., $185.7 \pm 25.7 \text{ ng g}^{-1}$ and $148.3 \pm 8.8 \text{ ng g}^{-1}$, respectively) and higher variability of the PAH diagnostic ratios (i.e., FI/(FI+Py) between 0.22 and 0.43 and IcdP/(IcdP+BghiP) between 0.36 and 0.43), and iii) A recent non flood-prone period from 5 to 0 cm, recording mostly atmospheric PAH input characterized by lower and more stable $\sum\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ and $\sum\text{PAH}_{\text{parent}}$ (i.e., $109.8 \pm 12.3 \text{ ng g}^{-1}$ and $105.1 \pm 9.7 \text{ ng g}^{-1}$, respectively) and PAH diagnostic ratios indicating a predominance of pyrogenic sources for IcdP/(IcdP+BghiP) with relatively stable values between 0.42 and 0.44. In the same sediment interval FI/(FI+Py) shows an increase to 0.41 (i.e., potentially associated with wildfires sources in this region (Ahad *et al.*, 2015)) followed by a decrease to a value of 0.32 at the sediment water interface. The lack of coherence between these two ratios’ trends in the most recent part of the core supports the need for additional isotopic source apportionment techniques in order to better understand the sources of PAHs in this lake.

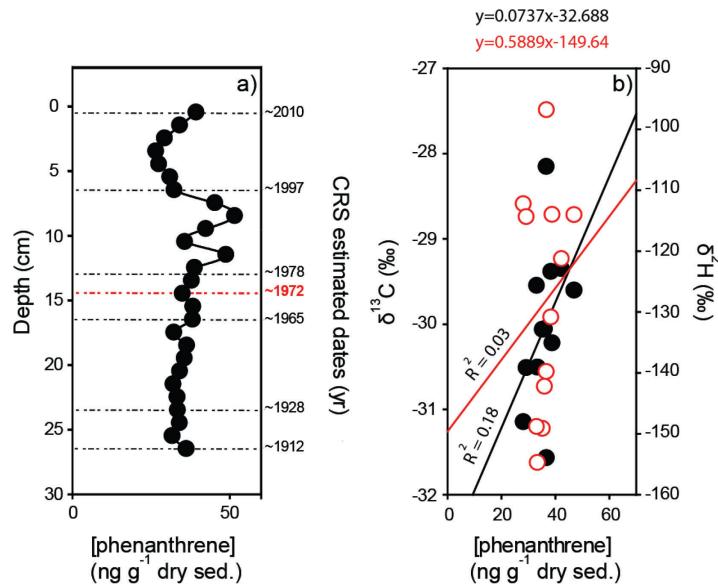


Figure S2 : Vertical concentration profile of a) phenanthrene. The dotted horizontal lines mark the CRS estimated dates (year). b) Linear relationships between $\delta^{13}\text{C}$ -phe and phenanthrene concentrations (filled black circles) and between $\delta^2\text{H}$ -phe and phenanthrene concentrations (open red circles).

Text S8. Rationale as for the source choice prior to source apportionment modeling

Gasoline and diesel combustion particulates from the Fort McMurray urbanized area, Highway 63 and the heavy haulers used on mining sites can be ruled out since the up-core shift in $\delta^{13}\text{C}$ -phe towards more depleted values is inconsistent with the enriched values reported for these types of sources (i.e., -26.5‰ and -25.3, respectively, Table 1) (McRae *et al.*, 1996, Okuda *et al.*, 2004, Sun *et al.*, 2003a).

Although to the best of our knowledge there is no readily available data for the isotopic compositions of coal deposits in Alberta, an approximation can be derived from the literature. The global range in bulk $\delta^{13}\text{C}$ values for coal is in general relatively enriched (i.e., between -22.6 and -28.3‰; refs. (Bechtel *et al.*, 2001, Kotarba *et al.*, 2003, Singh *et al.*, 2012). Consequently, coal can also be ruled out as a potential source for the more depleted phenanthrene signatures found at the top of the core.

The dual isotopic signature of AOS petcoke measured here on two different industrial samples (i.e., $\delta^{13}\text{C}$ -phe = $-32.6 \pm 0.3\text{\textperthousand}$ and $\delta^2\text{H}$ -phe = $-48.5 \pm 2.3\text{\textperthousand}$) fits with the concurrent depletion in $\delta^{13}\text{C}$ -phe and enrichment in $\delta^2\text{H}$ -phe. Consequently, petcoke was selected as the source most likely responsible for the recent up-core shift observed over the last two decades.

Text S9. Bayesian isotopic modeling of source proportions

The application of an isotopic mixing model as a source apportionment approach requires a preliminary step in order to validate its use. This step is classically carried out by plotting the samples and the sources average values in a dual isotopic plot in order to characterize a unique mixing polygon and the relative locations of the sample to this polygon. In the case of Bayesian modeling approach, because the sources data are distributions not averages, this first step is done by using an R based model which simulates all possible mixing polygons by propagating the intra-source variability in a Monte Carlo simulation (J. A. Smith *et al.*, 2013). This simulation allows us to test the ability of every single mixing polygon to establish a mass balance. This particular R code is classically used in trophic food web characterization in ecology and therefore comprises a trophic enrichment factor parameter (TEF) which takes into account potential isotopic fractionations during consumers' metabolism of the food

sources. For the purpose of this study as the isotopic signatures are considered conservative between the emission of the compound and its deposition, these parameters were set to 0. To stabilize the variance of the mixing regions (integrating all the possible mixing polygons), the number of iterations of the model was set at 1500. The results of this simulation are similar for both sources dataset and are presented in Fig S3a and Fig. 4a.

Height sediment interval samples are comprised within the 95% mixing region (within the dashed line). Five samples are outside the 95% mixing region but remain close to the AOS source end-member. These five samples are all located at the bottom of the sediment sequence and integrate the flood prone period of the lake when a significant amount of the PAHs deposited are believed to come from erosion of naturally-occurring AOS outcrops on the banks of the Athabasca River. We believe that these samples can still be in large part explained by an AOS source input considering the proximity of the source end-member. However, a fourth undetermined source (i.e., coal outcrops within the Athabasca watershed) transported by the Athabasca River might need to be taken into account in order to fully resolve the source apportionment in the bottom part of the sedimentary sequence. The sediment sequence representing the non-flood-prone period in PAD23 (i.e., 0-13 cm) is entirely comprised within the 95% mixing region of the set of polygons simulated and therefore are explained by the source data chosen for this study. Thus, a Bayesian isotopic mixing model can be applied in this particular case, although caution will be needed for the interpretation of the bottom of the sediment sequence (i.e. 13-23 cm).

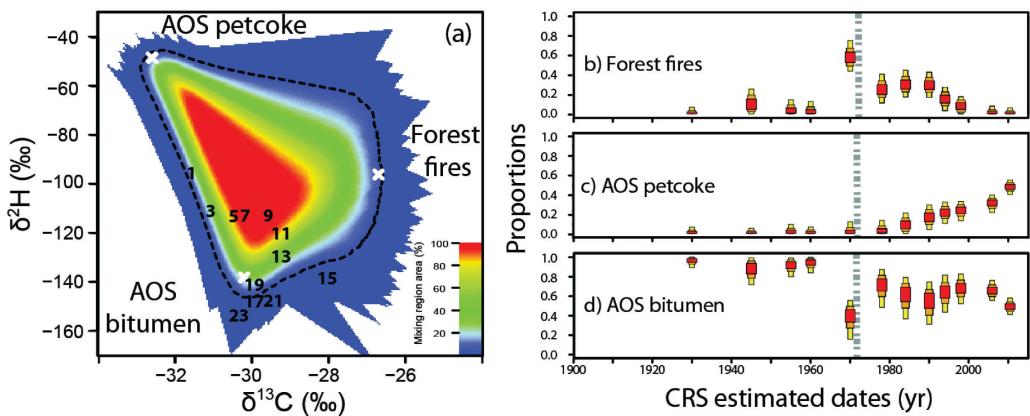


Figure S3 : a) Simulated isotopic mixing region. The dashed line represents the 95% mixing region. The white crosses represent the average isotopic values for the three sources, and the numbers plotted indicate the sediment depths of the individual samples. CRS-derived chronology (integrating the extrapolation of the variability of the forest fire hydrogen isotope signature) of the proportions of phenanthrene calculated by SIAR (Parnell *et al.*, 2010) and attributed to b) AOS bitumen, c) petcoke, and d) forest fires. The red boxes represent the 25% credibility intervals (CI), the orange boxes the 75% CI and the yellow boxes the 95% CI. The dotted vertical line represents the date of the “Athabasca River cut-off” (i.e., 1972).

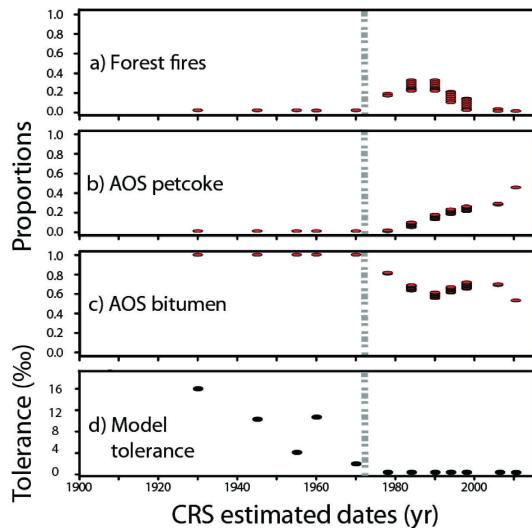


Figure S4 : CRS-derived chronology (integrating the extrapolation of the variability of the forest fire hydrogen isotope signature) of the particular solutions of proportions of phenanthrene calculated by Isosource (Phillips *et al.*, 2003) and attributed to a) AOS bitumen, b) petcoke, and c) forest fires. The parameterized tolerance implemented in the model for the different sediment samples depth is shown on (d). The dotted vertical line represents the date of the “Athabasca River cut-off” (i.e., 1972).

Text S10. Isosource

Isosource (Phillips *et al.*, 2003) was set with a tolerance interval of 0.3‰ and an increment of 1%. The tolerance was low in order to avoid any forcing of the data to fit the model. It is important to note, however, that prior to ~1972 the tolerance had to be increased in order to find solutions to the model (Fig. S4d). The results of the model are presented in Fig. S4 and show similar trends to those previously obtained with SIAR (Parnell *et al.*, 2010) with 0% contribution from forest fire, 46% contribution from petcoke and 54% contribution from AOS bitumen in ~2010. Isosource, however, was not able to deconvolute the sources' contributions during the flood-prone period (i.e. ~1928-1972) because this model cannot take into account the intra-source variability of specific isotopes. The inability of the model to deal with variability in the isotopic distributions of specific sources leads to particular solutions which encompass tighter ranges of proportions, thus likely overestimating the precision of the source apportionment.

Article 3

Auteurs :

L'article 2 intitulé « *Différenciation des sources des HAP du bruit de fond dans le delta Peace-Athabasca à l'aide d'analyse de radiocarbone à l'échelle moléculaire* » a été coécrit par Josué J. Jautzy, Jason M. E. Ahad, Roland I. Hall, Johan A. Wiklund, Brent B. Wolfe, Charles Gobeil et Martine M. Savard.

Josué J. Jautzy a effectué l'échantillonnage, le traitement et l'analyse des échantillons, l'interprétation des résultats et l'écriture de l'article. Le Dr Ahad a conçu les bases du projet de recherche, supervisé la partie géochimie isotopique organique du travail de laboratoire, participé à l'échantillonnage et contribué significativement à la révision de l'article. Les Dr Hall, Wiklund et Wolfe ont contribué significativement à la révision de cet article concernant l'hydrodynamisme du lac d'étude. Le Dr Gobeil a contribué significativement à la révision de l'article et supervisé la modélisation géochronologique ainsi que la partie géochimie isotopique inorganique du travail de laboratoire. Le Dr Savard a négocié les subventions nécessaires à la réalisation de ces travaux de recherche et a contribué significativement à la révision de cet article.

Résumé :

Cet article s'attache à caractériser l'apport en HAP au delta Peace-Athabasca via le bassin versant de la rivière Peace qui ne comprend aucune mine à ciel ouvert exploitant les sables bitumineux de la région. Il y est présenté les résultats d'analyse de concentrations d'HAP couplés aux analyses de carbone radioactif sur HAP spécifiques pour un lac situé dans le secteur Peace du delta Peace-Athabasca et recevant des apports sédimentaires de la rivière Peace durant les épisodes de crues printanières. Les résultats d'analyses démontrent une contribution majeure d'HAP pétrogéniques issus du bassin versant de la rivière Peace au « background » d'HAP du delta. Une équation de bilan de masse isotopique a permis de quantifier l'apport en HAP pétrogéniques du bassin versant de la rivière Peace à hauteur de 93 % durant les 50 dernières années. De plus, en raison de sa caractéristique majoritairement fossile, le rétène a été suggéré comme étant un potentiel indicateur spécifique de l'apport d'HAP pétrogénique du bassin versant de la rivière Peace.

Source apportionment of background PAHs in the Peace-Athabasca Delta (Alberta, Canada) using molecular level radiocarbon analysis

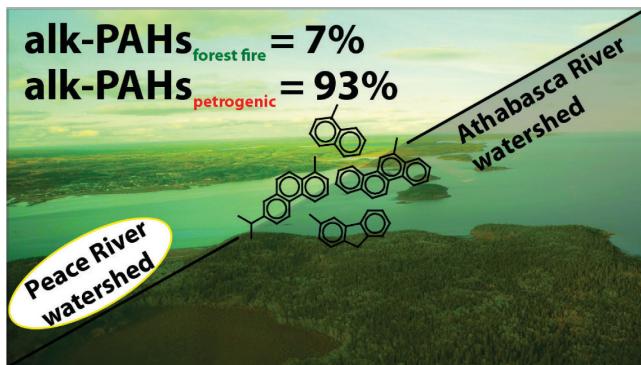
Josué J. Jautzy¹, Jason M. E. Ahad^{2*}, Roland I. Hall³, Johan A. Wiklund³, Brent B. Wolfe⁴, Charles Gobeil¹, Martine M. Savard²

¹INRS Eau Terre Environnement, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

²Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, Québec, QC, G1K 9A9, Canada, jason.ahad@nrcan.gc.ca (*corresponding author)

³Department of Biology, University of Waterloo, Waterloo, ON, N2L 3G1, Canada

⁴Department of Geography and Environmental Studies, Wilfrid Laurier University, Waterloo, ON, N2L 3C5, Canada



Submitted to *Environmental Science & Technology*

9 December 2014

Revised 20 march 2015

Abstract

The downstream accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Peace-Athabasca Delta (PAD), an ecologically important landscape, is a key issue of concern given the rapid development of the oil sands industry in Northern Alberta, Canada. In addition to PAHs derived from *industrial* activity (i.e., oil sands mining) within the Athabasca watershed, however, forest fires and erosion of fossil fuel deposits within both the Athabasca and Peace watersheds are two potentially important *natural* sources of PAHs that are delivered to the PAD. Consequently, a detailed and quantitative understanding of natural, background sources and pathways of PAHs is required to examine the impact that recent mining activities may have on the PAD. Here, we utilize molecular-level natural-abundance radiocarbon (^{14}C) measurements on an amalgamated sediment record from a flood-susceptible oxbow lake in the northern Peace sector of the PAD to quantitatively discriminate the relative sources of naturally occurring alkylated PAHs (fossil and modern biomass). The study lake receives floodwaters only from the Peace River and thus is ideally situated to assess natural PAH delivery to the PAD via the Peace River watershed. A radiocarbon mass balance quantified a predominantly petrogenic source (93% petrogenic, 7% forest fire) for alkylated PAHs during the past ~50 years. Additionally, a significant petrogenic component determined for retene, a compound usually considered a biomarker for softwood combustion, suggests that its use as a unique forest fire indicator may not be suitable in PAD sediments receiving Peace watershed-derived fluvial inputs. Findings demonstrate that the Peace River watershed is an important source of natural, petrogenic alkylated PAHs for the PAD.

Introduction

The Peace-Athabasca Delta (PAD), one of the largest inland deltas on Earth, is situated ~150 km downstream of the main geographic center of Athabasca oil sands (AOS) mining operations. This floodplain landscape, composed of a system of interconnected channels and lakes, is a hydrologically-dynamic environment fed by both the Athabasca and Peace River watersheds (Figure 1). A growing number of studies conducted within the Athabasca watershed have investigated the potential transport of mining-related polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the PAD and their differentiation from natural sources of emission (M. S. Evans *et al.*, 2002, Hall *et al.*, 2012, K. P. Timoney *et al.*, 2011). In contrast, however, the transport of PAHs to the PAD from the Peace River watershed – where oil sands surface mining activities do not

occur but where there are multiple natural sources of PAHs – has thus far received little attention. Since floodwaters from the Peace River can inundate the PAD (Peters *et al.*, 2006, K.P. Timoney, 2013), identifying the sources of PAHs that are derived from this watershed is essential for accurate characterization of the natural PAH background in the delta.

Potentially important PAH sources in the Peace River watershed include both biomass-derived and petrogenic inputs. The former include PAHs associated with forest fires, which occur frequently in Northern Alberta (Larsen, 1997) and are a dominant source of atmospheric PAHs deposited to boreal forest lakes (Ahad *et al.*, 2015). Bleached kraft pulp mills operating within the Peace River watershed may also be a source of biomass-derived PAHs (Wrona *et al.*, 2001), although the very low PAH concentrations measured in pulp mill effluent (Culp *et al.*, 2000, Lowell *et al.*, 1995) suggest a very limited contribution. Possible major sources of petrogenic PAHs in the Peace River watershed include the coal-bearing Lower Cretaceous Gates and Gething Formations (Gibson, 1992, Langenberg, 1983) (Figure 1) and potential Peace oil sands (POS) bitumen outcrops (Wolfe *et al.*, 2006). Techniques which can help elucidate the main sources of Peace River watershed-derived PAHs are crucial to understanding the overall non-oil sands mining-related PAH background in the PAD. This information, in turn, is necessary to evaluate the environmental impact of AOS mining activities.

One promising approach to organic contaminant source apportionment in the PAD is the application of compound-specific radiocarbon analysis (CSRA). This technique is based on the fact that fossil fuels, which are millions of years old and hence contain no detectable ^{14}C (i.e., “fossil” carbon; $\Delta^{14}\text{C} = -1000\text{\textperthousand}$), can be readily distinguished from recently fixed organic matter (OM) that reflects the ^{14}C content of modern atmospheric CO_2 ($\Delta^{14}\text{C} = +55\text{\textperthousand}$ in 2006) (Turnbull *et al.*, 2007). Utilizing an automated preparative capillary gas chromatography (PCGC) system (Gerstel GmbH, Mülheim a.d. Ruhr, Germany), Eglinton *et al.* (1996) were able to separate and recover sufficient quantities of individual compounds (i.e., alkanes, fatty acids and sterols) from complex matrices for natural abundance radiocarbon (^{14}C) analysis by accelerator mass spectrometry (AMS). Currie *et al.* (1997) highlighted the potential of CSRA to differentiate and quantify the sources of PAHs (modern versus fossil biomass combustion) using an isotopic mass balance model. CSRA was successfully applied on aerosol samples from across Europe, the Southern U.S.A, and Japan to quantify and differentiate biomass combustion-derived PAHs from fossil fuel combustion-derived PAHs (Kumata *et al.*, 2006, Mandalakis *et al.*, 2005, Sheesley *et al.*, 2009, Xu *et al.*, 2012, Zencak *et al.*, 2007a). This technique has also been used to delineate sources of PAHs in the Stockholm metropolitan area, Tokyo, and the Laurentian

Great Lakes region in sedimentary deposits (Kanke *et al.*, 2004, Mandalakis *et al.*, 2004, Slater *et al.*, 2013).

This study reports the application of natural abundance CSRA on several alkylated PAH groups in amalgamated sediment samples from cores collected in a small, periodically flooded oxbow lake in the northern Peace sector of the PAD. The flood history in this lake has previously been reconstructed using paleolimnological approaches and the origin of the sediment is largely allochthonous (Wolfe *et al.*, 2008a, Wolfe *et al.*, 2006). Since the PAD receives sedimentary materials from the Peace River watershed only during flooding events (Peters *et al.*, 2006, K.P. Timoney, 2013), this lake is perfectly situated to record its associated PAH input to the delta. The main purpose of this research was, therefore, to assess variability in the composition of non-oil sands mining-related PAHs transported to the PAD via the Peace River watershed to improve knowledge of the PAH background in the delta. Moreover, we make use of a radiocarbon mass balance to calculate the proportion of modern biomass versus fossil PAHs.

Experimental Section

Study site and sampling

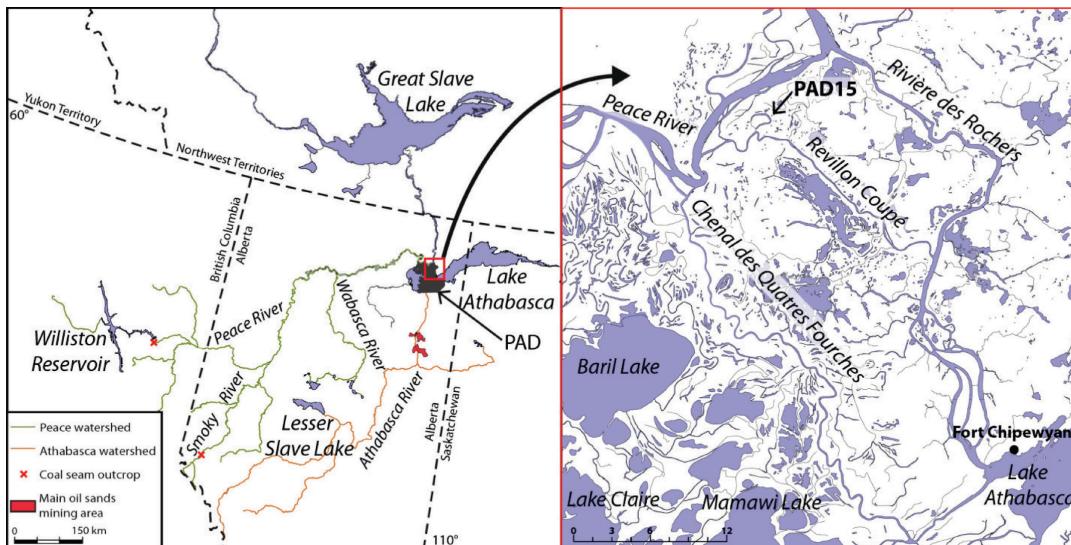


Figure 1 : Map of the study area showing the location of PAD15 (58.95°N, 111.48°W). The rivers in green are within the Peace River watershed whereas the rivers in orange are within the Athabasca River watershed. The black area represents the approximate delimitation of the PAD (Wolfe *et al.*, 2006) and the red areas the main regions of bitumen surface mining (Jautzy *et al.*, 2013). The red crosses represent the reported locations of river bank coal outcrops (Gibson, 1992, Langenberg, 1983).

The study site is an oxbow lake (2600 m long and 100 m wide on average) located in the Peace sector of the PAD and unofficially named PAD15 (locally known as Pete's Creek; Figure 1). The lake is relatively shallow with a maximum depth of 3.5 m. This lake is periodically flooded during high water events on the Peace River, via the Revillon Coupé, which are preserved in the sediment record exploited previously to reconstruct flood frequency for the past several hundred years (Wolfe *et al.*, 2008a, Wolfe *et al.*, 2006).

Sediment-core sampling of PAD15 was carried out in September 2010 from a custom-built raft transported to the lake by helicopter. Gravity cores were collected from the sides of the raft at ~1 m spacing and following a grid pattern at the western arm of the oxbow near to where prior sediment cores had been collected (Wolfe *et al.*, 2008a). Seven of these cores (between 40 and 44 cm long) were sectioned at 2-cm intervals, and all samples from the same depth were pooled together to obtain sufficient mass for subsequent organic geochemical and isotopic analysis. An additional non-pooled sediment core (44 cm long) was sectioned at 1.0-cm intervals and was used for radiometric analyses.

Wolfe *et al.* (2008a) observed a diluted ^{210}Pb activity profile in the same lake (i.e., unsupported ^{210}Pb activity indistinguishable to the supported ^{210}Pb), which prevented the use of ^{210}Pb dating and the attribution of specific dates for each sediment intervals. As a result, a linear extrapolation of the age-depth relationship from the maximum of ^{137}Cs activity to the sediment-water interface was applied and allowed us to estimate that our pooled stratigraphic record spanned ~50 years of sediment deposition. More details on the approach used to estimate the timespan represented by the pooled sediment record are provided in the SI.

Analysis of PAHs

PAHs were extracted following the procedure described in Jautzy *et al.* (2013). Approximately 10 g of freeze-dried sediment from each sediment interval were spiked with m-terphenyl and 9,10-dihydrophenanthrene as surrogate standards and extracted with hexane:acetone (1:1) using a Microwave Accelerated Reaction System (MARS, CEM Corporation, Matthews, NC, USA). The extracts were then filtered using pre-combusted (450°C for 4 h) glass fibre filters and elemental sulfur was removed by addition of activated copper. The samples were then saponified, liquid/liquid extracted using hexane, and separated into three fractions (F1, hexane; F2, hexane:dichloromethane; F3, methanol) by silica gel chromatography. The aromatic fraction containing PAHs (F2) was evaporated down to 1 mL and

spiked with o-terphenyl prior to analysis using an Agilent gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS) system (MSD 5975C and GC 7890A) equipped with a 30 m × 0.25 mm i.d. DB-5 column (0.25 µm film thickness). PAHs were analyzed in selected ion monitoring (SIM) mode, and concentrations were determined using external standards (Text S1, SI). Concentrations of alkylated PAHs were determined using the closest external standard available (Text S1 and Table S1, SI) and identified with at least two different major ions. The following GC temperature program was used for analysis: 70 °C (hold 2 min), increase to 290 °C at a rate of 8 °C/min (hold 8 min), and increase to 310 °C at a rate of 10 °C/min (hold 10 min). The mean recovery of PAHs determined using surrogate standards was 80.8 ± 4.7%. Naphthalene was excluded from the total PAHs due to known low recoveries induced by the associated relative volatility and the multiple evaporation steps of the purification methodology utilized here (Jautzy *et al.*, 2013). PAH concentrations were not normalized to total organic carbon (TOC) since TOC (1.6 ± 0.2%, Figure S1, SI) varied over a narrow range in the non-pooled core (not including the top layer, whose relatively high TOC is attributed to freshly deposited plant debris). The sum of the alkylated PAH groups (C₁-C₄ phenanthrene/anthracene, C₁-C₄ fluoranthene/pyrene, C₁-C₄ dibenzothiophene, C₁-C₄ fluorene, C₁-C₄ chrysene) are reported as $\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ and the sum of the parent PAH groups (16 EPA – Environmental Protection Agency – PAHs minus naphthalene, plus dibenzothiophene) as $\Sigma\text{PAH}_{\text{parent}}$. Note that retene, although an alkylated PAH (1-methyl-7-isopropyl phenanthrene), is not reported as part of the $\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ group because it is primarily considered a biomarker for softwood combustion.(Ramdahl, 1983)

Purification for Compound-Specific Radiocarbon Analysis (CSRA)

CSRA was carried out on PAHs extracted from three different pooled sediment intervals (44-33, 25-17 and 9-0 cm) spanning the past ~50 years of sediment deposition. Five amalgamated sections (44-33, 33-25, 25-17, 17-9 and 9-0 cm) were subsampled for $\Delta^{14}\text{C}$ -TOC analysis. PAHs were initially extracted and purified following the same procedure used for concentration analysis, scaled up for large samples (~1.2 kg for each pooled sediment interval, Table S2, SI). Using a protocol similar to that described by Kim *et al.* (2005), Liu *et al.* (2005) and Jautzy *et al.* (2013) the PAH fraction was further purified on a 20 × 20 cm activated TLC (thin layer chromatography) plate coated with 2000 µm silica (Silicycle, Québec, QC, Canada) and eluted with a solution of 3:2 hexane/toluene. Following a protocol adapted from Mandalakis *et al.* (2003), individual or groups of PAHs for radiocarbon analysis were separated and

collected using an Agilent 7890A GC equipped with two 30 m × 0.53 mm i.d. ZB-5 columns (0.5 µm film thickness; Phenomenex, Torrance, CA, USA) and a flame ionization detector (FID) coupled to a Gerstel preparative fraction collection (PFC) system. The injection volume was 4 µL, and each sample was injected ~200 times. The temperature program of the Gerstel cold injection system (CIS) was set as follows: 8 °C for 0.10 min, increase to 310 °C at 12 °C/min, hold for 10 min. The temperature program of the GC oven was set as follows: 40 °C for 2 min, increase to 170 °C at 60 °C/min, increase to 300 °C at 4 °C/min, hold for 10 min. The transfer line between the GC and PFC and the PFC interface was set at 340 °C. The following PAH fractions were harvested: alkylated naphthalenes and fluorenes or Alk-Na/FI (C₁-C₄ naphthalene/fluorene), alkylated phenanthrenes and anthracenes or Alk-Phe/Ant (C₁-C₄ phenanthrene/anthracenes), alkylated fluoranthenes/pyrenes/chrysenes or Alk-Flt/Py/Chry (C₁-C₄ fluoranthenes/pyrenes/chrysenes), retene and perylene or Ret/Per, and parent PAHs (phenanthrene, benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[ghi]perylene). The isolated fractions were collected in pre-combusted 100 µL glass U-traps kept in a methanol bath at -20 °C to avoid loss of the most volatile PAHs. For several PAH groups (Ret/Per, Alk-Flt/Py/Chry), the glass U-traps were kept at room temperature as this resulted in improved recovery. After harvesting, the U-traps were eluted with dichloromethane and further purified using fully activated Al₂O₃. The purity of each fraction was then checked in TIC mode by GC-MS (Text S2, Figure S2, Supporting Information). No significant amounts of PAHs were detected in method blanks.

¹⁴C analysis

$\delta^{13}\text{C}$ and $\Delta^{14}\text{C}$ ratios of TOC and grouped PAHs were measured at the Center for Applied Isotope Studies (CAIS), University of Georgia (Cherkinsky *et al.*, 2010). Briefly, the different PAH groups dissolved in dichloromethane were transferred to quartz combustion tubes, evaporated under a flow of ultra-pure N₂ at room temperature, evacuated, sealed off and combusted at 575°C in the presence of CuO. For TOC, the sediment samples were first treated with 1N HCl at 80°C, rinsed and dried at 105°C overnight to remove carbonates. The samples were then combusted in evacuated and sealed quartz tubes at 900°C. Due to potential isotope fractionation during the PCGC separation step (Eglinton *et al.*, 1996), we are not reporting compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ values for PAHs.

Following combustion, the resulting carbon dioxide was cryogenically purified from the other reaction products and catalytically converted to graphite following the procedure of Vogel

et al. (1984). Graphite $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$ ratios were measured using the CAIS 0.5 MeV accelerator mass spectrometer (National Electrostatics Corp. Middleton, WI, USA). The sample ratios were compared to the ratio of Oxalic Acid I (NBS SRM 4990) and reported in $\Delta^{14}\text{C}$ notation normalized to $\delta^{13}\text{C}$ following international convention (Stuiver *et al.*, 1977). Associated uncertainty (accuracy and precision) for the $\Delta^{14}\text{C}$ measurements was $\pm 20\%$ for PAHs and $\pm 10\%$ for TOC (Ahad *et al.*, 2011, Ahad *et al.*, 2013, Cherkinsky *et al.*, 2013).

Results & Discussion

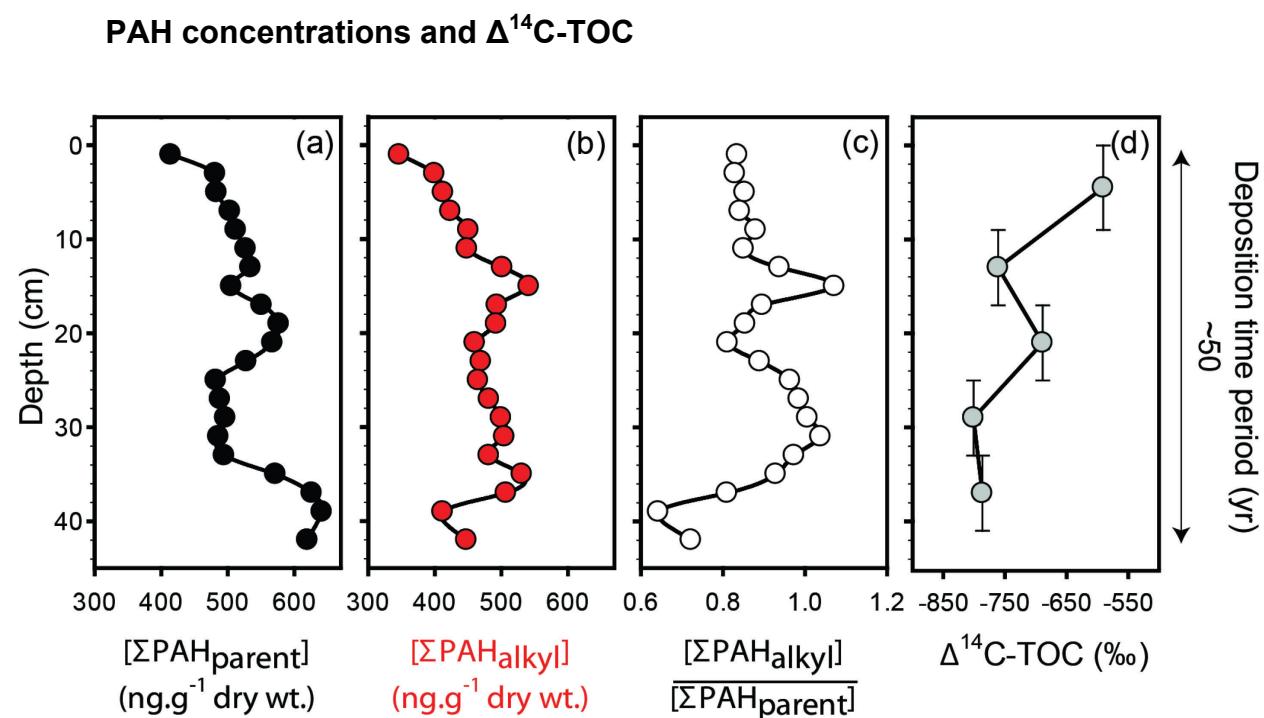


Figure 2 : Vertical depth profiles of the sum of (a) parent PAHs minus naphthalene (filled black circles), (b) the sum of alkylated PAHs minus C1-C4 naphthalene (filled red circles), (c) the ratios of alkylated to parent PAHs concentrations (open black circles), and (d) the $\Delta^{14}\text{C}$ signatures of the total organic carbon (TOC) (filled grey circles). The error associated with AMS measurements ($\pm 10\%$), is less than the width of the symbol, and the vertical bars represent the sediment intervals integrated in the measurement.

$\Sigma \text{PAH}_{\text{parent}}$ in PAD15 sediments ranged from 415 to 641 ng g⁻¹ dry wt., with a maximum occurring at 39 cm (Figure 2a). The $\Sigma \text{PAH}_{\text{alkyl}}$ profile (347 to 541 ng g⁻¹ dry wt; Figure 2b) shows two periods of higher concentrations at 35 and 15 cm depth, separated by lower and more constant concentrations between 25 and 17 cm and a decreasing trend observed in the upper 9 cm. The decrease in concentrations toward the top of the core observed in both parent and alkylated PAHs may be due to an increase in sedimentation rate. The profile of alkylated relative to parent PAHs (Figure 2c) shows peaks at 31 and 15 cm depth, which may reflect an increase

in the input of petrogenic relative to pyrogenic PAHs during these time periods. Measured concentrations are relatively high and, for some PAHs, they exceed the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) sediment quality guidelines (2002) (i.e., phenanthrene, benz[a]anthracene, dibenz[a,h]anthracene; Table S3, SI). While the concentrations of individual PAHs (Tables S1, SI) are higher than those typically reported in “remote” areas (Quiroz *et al.*, 2005, Yunker *et al.*, 2003) or even in some lakes located in the vicinity of the center of the oil sands operations (Jautzy *et al.*, 2013, Kurek *et al.*, 2013), they fall within a similar range to those measured in other lakes that receive floodwaters from the Athabasca River in the PAD (Hall *et al.*, 2012).

In the five amalgamated samples, $\Delta^{14}\text{C-TOC}$ is relatively depleted (-802 to -591‰), indicating a substantial fossil component to the organic matter (OM) deposited within this lake during the past ~50 years. By comparison, these values are around 500 to 700‰ lower than those which have been reported over the same time period in another Canadian boreal forest lake (Siskiwit Lake, Northern Ontario) (Slater *et al.*, 2013). For intervals 44-33, 33-25 and 17-9 cm depth, the $\Delta^{14}\text{C-TOC}$ are more depleted (i.e., respectively -787, -802 and -761 ‰) compared to the depth intervals 25-17 and 9-0 cm (i.e., respectively -689 and -591 ‰) (Figure 2d). Lower $\Delta^{14}\text{C-TOC}$ values indicate inputs of aged (100s to 1000s of years old; e.g., peat) or fossil (> 50,000 years old; petrogenic sources such as shale, coal and petroleum) OM, whereas higher $\Delta^{14}\text{C-TOC}$ values point to a greater component of modern OM inputs (i.e., terrestrial plant or algal biomass). The Laurentide Ice Sheet retreat occurred around 10 ka BP in this region (Bednarski, 1997, Fisher *et al.*, 2009), so the most depleted values (i.e., $\Delta^{14}\text{C-TOC} < \text{ca. } -760\text{\textperthousand}$) cannot be explained by the predominance of aged, boreal plant inputs since the corresponding TOC radiocarbon dates (ca. 13.0 to 11.5 ka BP) predate any potential significant biomass development and carbon fixation. The variation in $\Delta^{14}\text{C-TOC}$ illustrated in Figure 2d thus points to an input of significantly more ^{14}C -free or fossil OM to the lake relative to aged boreal plant OM. Moreover, this $\Delta^{14}\text{C-TOC}$ trend is consistent with the changes observed in PAH concentration profiles during the past ~50 years (Figures 2b, 2c), suggesting that higher levels of PAHs were associated with a greater component of fossil OM (i.e., lower $\Delta^{14}\text{C-TOC}$).

PAH diagnostic ratios

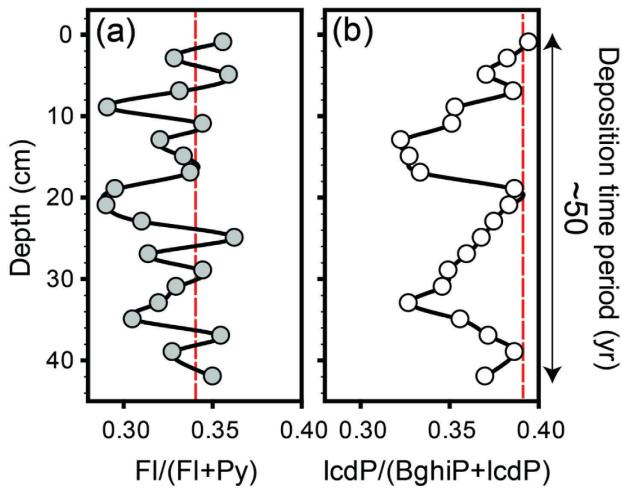


Figure 3 : Vertical depth profiles of PAH diagnostic ratios : (a) fluoranthene/(fluoranthene+pyrene) and (b) indeno[1,2,3-cd]pyrene/(indeno[1,2,3-cd]pyrene+benzo[g,h,i]perylene). The vertical red dashed lines represent the threshold ratio value between petrogenic-dominant sources to the left and pyrogenic-dominant sources to the right.

Two different PAH isomer diagnostic ratios were used to also elucidate sources of PAHs deposited in sediments of PAD15: fluoranthene/(fluoranthene+pyrene) or $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Py})$ (MW = 202 g mol⁻¹) (Figure 3a) and indeno[1,2,3-cd]pyrene/(indeno[1,2,3-cd]pyrene+benzo[ghi]perylene) or $\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$ (MW = 276 gmol⁻¹) (Figure 3b). These ratios were chosen to exploit isomers with similar MW and to avoid non-source related variability in concentrations (Benner, 1995). They also provided a continuous profile throughout the amalgamated stratigraphic record. In general, higher diagnostic ratios suggest greater relative contributions of pyrogenic sources, whereas lower ratios are interpreted to be indicative of greater relative petrogenic inputs (Tobiszewski *et al.*, 2012, Yunker *et al.*, 2002). Although no significant overall temporal trend in $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Py})$ ratios was observed, values for most samples fell within the petrogenic-source zone or are scattered around the high end-member petrogenic value (Figure 3a). The ratio $\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$ is more informative in this sediment sequence and shows well-defined trends peaking near to the threshold value at 39, 19, 7, and 1 cm depth and reaching as low as 0.33 at 33 and 15 cm (Figure 3b) coincident with the variations observed for the $\Sigma\text{PAH}_{\text{alkyl}}$ concentrations, the proportions of alkylated PAHs relative to un-substituted PAHs, and the $\Delta^{14}\text{C-TOC}$ (Figure 2b, c, d). These co-variations point to an elevated input of petrogenic hydrocarbons to PAD15 during these sediment intervals (i.e., 33-25 and 17-9 cm), which is very likely due to increase in frequency of flooding events. In fact, if we apply the approximate geochronology developed for this amalgamated stratigraphic record (Text S3, Figure S3), these

elevated inputs of petrogenic PAHs recorded in the 33-25 and 17-9 cm depth intervals correspond to periods of frequent flooding (Wolfe *et al.*, 2008a, Wolfe *et al.*, 2006). Moreover, a relationship between high-energy flood events and dark-colored laminations and beds was previously observed in the sedimentary record of PAD15 (Wolfe *et al.*, 2006). It was speculated that these dark flood deposits contain bitumen-rich sediment originating from an upstream source eroded by the Wabasca River, an important tributary believed to be a major source of suspended sediment to the Peace River during intense spring freshets (Prowse *et al.*, 1996).

Compound-specific radiocarbon isotope analysis

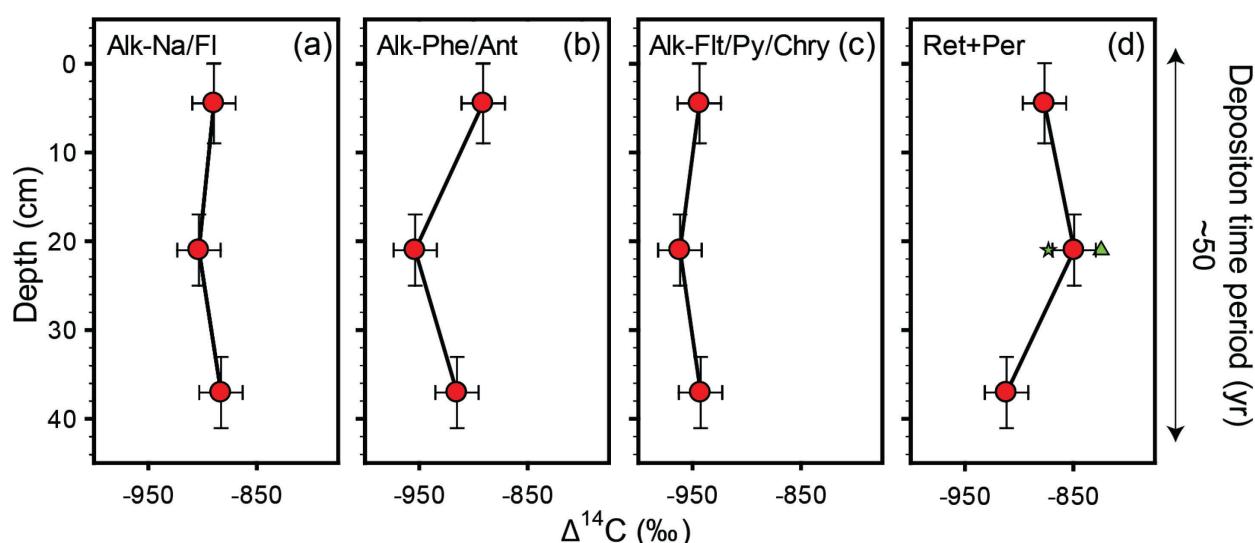


Figure 4 : Vertical depth profiles of $\Delta^{14}\text{C}$ (red filled circles) signatures of PAH groups: alkylated-naphthalene/fluorene (Alk-Na/Fl) (a), alkylated-phenanthrene/anthracene (Alk-Phe/Ant) (b), alkylated-fluoranthene/pyrene/chrysene (Alk-Flt/Py/Chry) (c), and retene/perylene (Ret/Per) (d). The green filled symbols plotted in Figure 4(d) represent the individual $\Delta^{14}\text{C}$ signatures of perylene (star) and retene (triangle). The horizontal error bars represent the uncertainty associated with CSRA analyses (Ahad *et al.*, 2011, Ahad *et al.*, 2013, Cherkinsky *et al.*, 2013), and the vertical bars represent the sediment intervals integrated in the measurement.

The ^{14}C contents of the three alkylated PAH groups and Ret/Per are shown in Figure 4 ($\Delta^{14}\text{C}$ for the parent PAH group are not reported here due to poor sample purity; see Text S2, SI for further details). The $\Delta^{14}\text{C}$ signatures of all four groups were relatively depleted for all samples analyzed, with values ranging from a minimum of -962‰ (Alk-Flt/Py/Chry in the middle sample) to a maximum -849‰ (Ret/Per in the middle sample). Within the same PAH group, no large differences in $\Delta^{14}\text{C}$ were observed between the different sediment intervals. The equivalent ^{14}C age of all the PAH groups reported here (Table S1) were significantly older than

around 10 ka BP (i.e., the approximate date of the Laurentide Ice Sheet retreat), thus indicating a predominantly fossil rather than an aged boreal OM origin.

The range of $\Delta^{14}\text{C}$ values for alkylated PAHs groups found in this study are comparable with those reported for alkylated phenanthrenes and some pyrogenic PAHs determined in sediments from central Tokyo (Kanke *et al.*, 2004) and Stockholm (Mandalakis *et al.*, 2004) and for the atmospheric PAHs in aerosol samples from the Southern U.S.A. (Xu *et al.*, 2012), Greece, and Croatia (i.e., -911, -914, and -888‰, respectively) (Mandalakis *et al.*, 2005). These depleted values were explained by the emission of PAHs originating from fossil fuel combustion sources. In contrast, the $\Delta^{14}\text{C}$ of PAHs extracted from PAD15 sediments were more depleted than those reported for pyrogenic PAHs in the entire sediment sequence of Siskiwit Lake (i.e., -783 to -388‰) (Slater *et al.*, 2013) and for atmospheric PAHs in Sweden (Mandalakis *et al.*, 2005, Sheesley *et al.*, 2009), suburban Tokyo (Kumata *et al.*, 2006) and the Balkans (Zencak *et al.*, 2007a), which all revealed a greater contribution from biomass combustion.

The depleted $\Delta^{14}\text{C}$ values (i.e., -912, -849 and -877‰ for the bottom, middle and top sediment intervals, respectively) for the group Ret/Per (Figure 4d) are lower than the corresponding $\Delta^{14}\text{C-TOC}$ (-787, -689 and -591‰ for the bottom, middle and top sediment intervals, respectively; Figure 2d), indicating a higher proportion of fossil carbon in the Ret/Per group compared to TOC. These results are somewhat unexpected as retene and perylene are considered as being derived from softwood combustion and early bacterial or fungal diagenesis stages in the sediment, respectively (Ramdahl, 1983, Tan *et al.*, 1981, Wakeham *et al.*, 1980). To further explore this aspect, we conducted ^{14}C measurements on both compounds separately in the middle sediment interval (Figure 4d), where sufficient mass allowed for this investigation. The $\Delta^{14}\text{C}$ signatures of retene (-824‰) and perylene (-873‰) revealed that both these compounds were comprised predominantly of fossil carbon, as observed in the combined Ret/Per group.

While *in situ* production from a ^{14}C -depleted (i.e., fossil) fraction within the TOC (Slater *et al.*, 2013) is one possible explanation for the low ^{14}C content of perylene, these results show that retene, which is typically considered a good biomarker for softwood combustion (Ramdahl, 1983, Reddy *et al.*, 2003), may not necessarily be suitable for these purposes in the PAD. Particulate coal can be a significant source of PAHs in soils and sediments (Stout *et al.*, 2008). As both retene and perylene are also found in coal deposits (Kalkreuth *et al.*, 1998, Miranda *et al.*, 1999, Stout *et al.*, 2008), their fossil signatures in PAD15 sediments may be explained by the presence of outcrops of the Lower Cretaceous Gething and Gates formations reported in the

Peace River canyon (Hudson's Hope area, British Columbia) (Gibson, 1992) and on the Smoky River (Langenberg, 1983), respectively, a tributary of the Peace River (Figure 1). It is therefore likely that a significant component of the petrogenic PAHs delivered to the northern Peace sector of the PAD originate from naturally occurring coal deposits, with a minor input potentially associated with coal mining activities within the Smoky River watershed (Grande Cache area, Alberta, ~360 km west of the city of Edmonton). Alternatively, while retene was not detected (Ahad *et al.*, 2015) and perylene was measured at concentrations up to 5.29 µg g⁻¹ of total solvent extractable materials in AOS (Yang *et al.*, 2011), it is possible that both of these compounds are present in the POS deposit, which as previously speculated may be eroded by the Wabasca River, a major tributary of the Peace River (Wolfe *et al.*, 2006). A more precise understanding of the nature and origin of the petrogenic PAHs delivered to the PAD from the Peace River watershed remains a goal of future research.

Due to the very low abundances of PAHs determined in pulp mill effluent (Culp *et al.*, 2000, Lowell *et al.*, 1995), in conjunction with the minor contribution from this source in the upstream section of the Peace River (Carey *et al.*, 1997), we assume that forest fires are the main source for modern biomass-derived PAHs. To estimate the fractions (*f*) of PAHs in PAD15 derived from fossil (i.e., *f_{fossil}*, petrogenic) and modern (i.e., *f_{modern}*, forest fire) sources, the following mass-balance equation was applied:

$$\Delta^{14}C_{PAH} = \Delta^{14}C_{fossil}f_{fossil} + \Delta^{14}C_{modern}f_{modern} \quad (1)$$

While the $\Delta^{14}C$ signature of the fossil end-member (i.e., $\Delta^{14}C_{fossil}$) is assumed to be -1000‰, the $\Delta^{14}C$ value of the modern end-member (i.e., $\Delta^{14}C_{modern}$) associated with CO₂ fixation into biomass will vary during the time period represented by the sediments analyzed in this study due to the spike in ¹⁴C of atmospheric CO₂ in the 1960s caused by the above-ground testing of thermonuclear weapons. The gradual decrease in "bomb" carbon from the bottom to the top of the stratigraphic record should, therefore, be reflected in the $\Delta^{14}C$ signature of PAHs derived from biomass burning. Due to the generally high occurrences of forest fires in Northern Alberta (Larsen, 1997), we assume the bulk of the biomass burned during these events to originate from plants grown within the past century. Consequently, three different contemporaneous modern end-members spanning the time period examined here were utilized: $\Delta^{14}C_{modern\sim 2000s} = 164\text{‰}$, $\Delta^{14}C_{modern\sim 1980s} = 137\text{‰}$ and $\Delta^{14}C_{modern\sim 1960s} = 90\text{‰}$. Details concerning the rationale behind the choice of $\Delta^{14}C_{modern}$ end-members are provided in the SI (Table S4, Text S4, SI). The calculated fractions of modern carbon (Table S5, SI) for the four PAH groups

reported here were all very low (Table S5), with a mean of 8%. The group with the highest f_{modern} in the sedimentary sequence was Ret/Per (13% in the middle sediment interval) and the group with the lowest f_{modern} was Alk-Flt/Py/Chry (3% in the middle sediment interval). The low f_{modern} for the three alkylated PAH groups (i.e., Alk-Na/Fl, Alk-Phe/Ant, Alk-Flt/Py/Chry), in conjunction with the depth profiles for PAH concentrations and diagnostic ratios, indicates that the vast majority ($93\% \pm 3\%$) of the alkylated PAH input to PAD15 is fossil-derived. Converted to concentrations, this corresponds to mean inputs for the whole sediment sequence of 245 ± 5 and $18 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$ dry wt. of petrogenic- and biomass-derived alkylated PAHs, respectively, and 227 ± 5 and $27 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$ dry wt. of petrogenic- and biomass-derived Ret/Per, respectively.

One delta, two major rivers, several sources of petrogenic PAHs

Our study focused on the sediment record of PAD15 because prior hydrological and paleohydrological knowledge ensured that it is well situated to characterize the input of PAHs conveyed by the Peace River to the Peace-Athabasca Delta during flooding events, and our findings identify that they are predominantly petrogenic in origin. The PAD is, therefore, exposed to fluxes from multiple sources of non-oil sands mining-related petrogenic PAHs, including the AOS deposit naturally eroded by the Athabasca River (Hall *et al.*, 2012), and from coal and possibly POS deposits naturally eroded and transported by the Peace River (Figure 1). Greater understanding of both watersheds' relative natural PAH contributions to the delta is necessary to properly assess and monitor potential anthropogenic impacts in this area. As demonstrated here by its ability to characterize and quantify the petrogenic versus wildfire PAH background in PAD15 sediments and to provide valuable insight into the origins of individual biomarkers such as retene, CSRA offers a powerful tool to address this challenge.

Supporting Information

Further details on methodology, concentration data for individual PAHs, sediment quality guidelines and $\Delta^{14}\text{C}$ data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

Corresponding Author

*Tel : 418-654-3721; fax : 418-654-2615; e-mail : jason.ahad@nrcan.gc.ca.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgments

This research was funded by the Earth Sciences Sector of Natural Resources Canada (CORES Project – Coal & Oil sands Resources Environmental Sustainability) under the framework of the Environmental Geoscience Program. We thank Paul Gammon and Lisa Neville for help with fieldwork and discussions that improved the manuscript, Anna Smirnoff, Marie-Christine Simard, Hooshang Pakdel and Marc Luzincourt for laboratory technical assistance, and Alexander Cherkinsky and technical staff at the University of Georgia for ^{14}C support. We also wish to thank the Alberta Environment and Sustainable Resource Development team of Fort McMurray and McMurray Aviation for help with logistics and our helicopter pilot Don Cleveland (Lakeshore Helicopters). This is Earth Sciences Sector contribution #20140273.

SUPPORTING INFORMATION

Source apportionment of background PAHs in the Peace-Athabasca Delta (Alberta, Canada) using molecular level radiocarbon analysis

Josué Jautzy¹, Jason M. E. Ahad^{2*}, Roland I. Hall³, Johan A. Wiklund³, Brent B. Wolfe⁴, Charles Gobeil¹, Martine M. Savard²

¹INRS Eau Terre Environnement, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

²Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, Québec, QC, G1K 9A9, Canada, jason.ahad@nrcan.gc.ca (*corresponding author)

³Department of Biology, University of Waterloo, Waterloo, ON, N2L 3G1, Canada

⁴Department of Geography and Environmental Studies, Wilfrid Laurier University, Waterloo, ON, N2L 3C5, Canada

Number of pages : 9

Number of texts : 4

Number of tables : 5

Number of figures : 3

Text S1. Analysis and quantification of PAHs

The following PAH standards were used: coronene, perylene, dibenzothiophene and retene (Sigma-Aldrich); 16 EPA Priority PAH mixture, 2-methylnanthracene, 9,10-dimethylnanthracene, 1-methylnaphthalene, 1,4-dimethylnaphthalene, 1-methylphenanthrene and 1-methylfluorene (Anachemia Science).

The limits of quantification (LoQ) are the lowest concentration on the calibration curve converted into ng of PAHs per gram of sediment (dry weight). As the weight of sediment extracted depended on the amount of material available in each amalgamated sediment interval, we are reporting here a lowest quantification limit and a highest quantification limit (based on a 14.1 g and 5.6 g sediment extraction). The limits of quantification were between 0.18 ng g⁻¹ to 0.44 ng g⁻¹ for PAD15. PAH concentrations below the limits of quantification are not reported.

Limits of detection (LoD) were estimated as 3 times the height of the baseline for an analyte peak on a chromatogram. As GC-MS analysis was carried out using Single Ion Monitoring (SIM) mode, our baseline was relatively variable across the entire chromatogram inducing LoD for some PAHs higher than their LoQ. We are not reporting any concentrations under this high LoD for these PAHs.

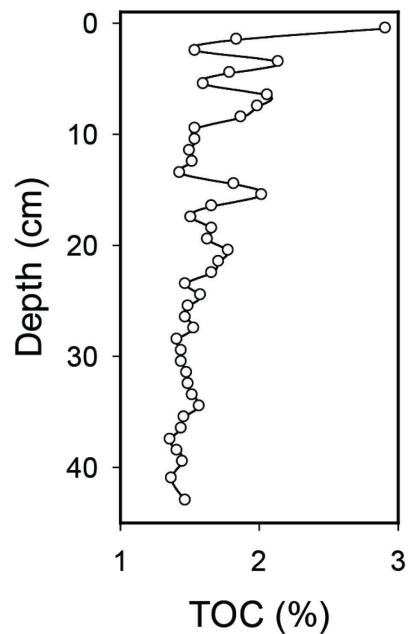


Figure S1 : Sediment TOC profile determined on the non-pooled sediment core by Rock Eval analysis for PAD15 ($\text{TOC}_{\text{average}} = 1.6 \pm 0.2\%$, excluding the top layer). The relatively high amount of TOC in the top layer is attributed to plant debris.

PAH (sediment interval, cm)	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32	32-34	34-36	36-38	38-40	40-44	LoQ max	LoQ min	LoD max	LoD min		
Naphthalene									0.9					0.7									0.18	0.44	0.09	0.32	
C1-Naphthalene	1.4	1.4	5.6	1.5	0.6	0.4	4.2	12.1	18.6	0.8	3.3	10.0		8.9	0.8	0.9	21.7	6.1	1.5	0.8	0.6		0.18	0.44	0.09	0.32	
C2-Naphthalene	7.0	10.1	10.1	13.6	14.3	4.0	16.5	19.7	17.8	12.0	20.8	32.6		32.2	11.0	11.1	62.0	35.7	15.8	11.4	3.9		0.18	0.44	0.11	0.39	
C3-Naphthalene	29.2	37.7	38.3	59.8	65.5	30.3	48.8	101.4	90.2	57.7	65.5	78.1	11.3	75.0	57.6	70.2	99.6	86.2	67.2	68.1	38.4		0.18	0.44	0.11	0.39	
C4-Naphthalene	10.5	13.8	13.0	13.4	15.4	13.8	15.9	17.8	17.3	14.7	15.9	15.3	8.6	15.0	15.4	17.0	16.7	17.6	18.4	18.7	14.6		0.18	0.44	0.11	0.39	
Acenaphthylene									0.9	0.6			1.4	1.0	0.6	1.0	0.6						0.18	0.44	0.17	0.61	
Acenaphthene																							0.18	0.44			
Fluorene									0.7	1.7	1.8	1.8	1.4	1.9	1.4	1.9	2.2	2.5	5.0	1.2	2.0	2.1	1.3	2.4	2.1	8.2	5.6
C1-Fluorene	10.0	9.6	10.1	9.3	11.1	10.1	12.2	15.0	13.3	7.3	9.1	9.9	7.6	12.8	12.0	12.4	12.2	12.0	10.1	7.5	6.7		0.18	0.44	0.19	0.68	
C2-Fluorene	8.4	9.1	10.4	11.0	12.0	11.2	13.8	16.7	14.2	10.8	10.9	12.3	14.4	15.3	14.7	13.9	14.8	13.9	12.9	9.7	10.1		0.18	0.44	0.19	0.68	
C3-Fluorene																							0.18	0.44			
C4-Fluorene																							0.18	0.44			
Dibenzothiophene	4.6	3.2	2.8	5.8	6.7	2.1	2.4	9.2	6.3	5.3	4.3	4.7	0.8	3.9	3.1	2.2	6.5	4.5	5.1	5.1	4.3		0.18	0.44	0.14	0.52	
C1-Dibenzothiophene	2.2	2.6	2.6	5.3	4.3	2.4	2.9	8.2	3.8	5.1	3.9	4.0	2.2	3.9	3.4	3.2	2.4	4.8	5.7	6.1	4.8		0.18	0.44	0.14	0.52	
C2-Dibenzothiophene	5.0	8.6	7.9	15.6	17.0	9.3	10.2	20.0	16.8	16.9	16.0	16.7	3.8	13.0	11.1	9.7	12.5	11.0	12.7	12.7	14.0		0.18	0.44	0.14	0.52	
C3-Dibenzothiophene																							0.18	0.44			
C4-Dibenzothiophene																							0.18	0.44			
Phenanthrene	54.8	57.1	55.1	68.6	71.9	57.8	63.5	84.9	80.2	77.4	82.2	79.1	37.0	75.0	73.7	81.2	82.0	89.6	90.0	93.7	80.9		0.18	0.44	0.20	0.71	
Anthracene	4.6	6.2	6.5	10.8	7.3	7.1	7.3	6.7	7.3	11.5	11.7	9.3	5.8	7.9	7.5	7.8	7.9	10.7	12.9	12.6	11.2		0.18	0.44	0.20	0.71	
C1-Phen/Anth	92.0	112.5	114.4	126.2	129.1	125.8	132.8	152.6	146.9	135.9	138.8	137.0	104.3	143.7	143.7	146.0	144.1	153.9	149.6	132.3	130.9		0.18	0.44	0.20	0.71	
C2-Phen/Anth	57.6	69.2	71.1	76.5	76.4	80.0	82.7	86.2	84.9	81.3	80.2	80.3	93.4	83.3	85.4	84.5	83.7	89.9	91.1	83.8	85.8		0.18	0.44	0.65	2.35	
C3-Phen/Anth	15.0	17.6	19.6	20.7	12.8	21.6	25.6	16.7	15.9	14.8	14.7	15.2	17.7	15.7	15.6	19.7	5.5	18.9	25.2	22.5	27.0		0.18	0.44	0.65	2.35	
C4-Phen/Anth	1.2	1.3	1.2	1.3	1.1	1.8	1.3	1.3	1.3	1.4	0.8	1.3	1.7	1.2	1.3	1.5	1.6	1.7	1.2	1.1	1.6		0.18	0.44	0.65	2.35	
Fluoranthene	15.3	19.3	18.9	18.7	17.5	19.1	17.1	20.6	21.2	19.6	19.0	19.5	15.5	17.3	19.7	18.9	19.0	20.5	29.6	28.0	27.8		0.18	0.44	0.57	2.06	
Pyrene	27.7	39.4	33.7	37.7	42.5	36.4	36.3	41.0	41.5	46.8	46.5	43.3	27.3	37.7	37.4	38.4	40.4	46.6	53.8	57.4	51.5		0.18	0.44	0.49	1.77	
C1-Fluoth/Py	76.8	76.4	79.4	56.5	89.3	83.9	108.0	114.3	88.9	108.4	78.9	80.6	98.1	84.5	105.6	106.1	102.6	110.8	84.7	77.4	63.0		0.18	0.44	0.53	1.91	
C2-Fluoth/Py	31.7	37.9	38.6	37.9	40.6	39.5	48.0	48.1	45.2	43.0	44.9	43.8	52.7	44.5	44.3	45.8	42.2	47.0	45.5	39.9	41.1		0.18	0.44	0.53	1.91	
C3-Fluoth/Py	8.0	9.8	11.5	11.9	13.2	13.2	11.2	11.8	12.8	12.7	7.6	13.5	11.8	13.0	12.6	13.3	11.9	14.4	13.2	12.1	11.5		0.18	0.44	0.53	1.91	
C4-Fluoth/Py																							0.18	0.44			
Retene	121.6	147.0	170.4	145.8	190.1	147.2	157.3	141.3	139.8	140.5	140.0	134.0	124.3	130.1	128.9	125.6	124.9	133.7	148.3	149.8	132.8		0.18	0.44	0.63	2.26	
Benz[a]anthracene	60.5	69.5	74.5	76.6	79.2	81.1	82.9	83.0	86.4	83.7	86.8	69.0	75.1	80.0	81.6	79.3	78.0	89.3	90.4	86.4	90.6		0.18	0.44	0.15	0.55	
Chrysene	50.9	58.9	54.3	59.8	24.5	68.5	65.2	20.8	44.3	34.8	23.8	27.4	26.3	24.4	22.4	23.4	22.7	26.3	28.9	27.3	26.6		0.18	0.44	0.15	0.55	
C1-Chrysene	38.8	44.6	45.8	51.4	43.8	49.7	52.8	50.6	49.7	54.9	54.5	55.0	57.4	50.7	50.1	48.7	48.0	52.8	55.3	6.7	51.0		0.18	0.44	0.15	0.55	
C2-Chrysene																							0.18	0.44			
C3-Chrysene																							0.18	0.44			
C4-Chrysene																							0.18	0.44			
Benz[b]fluoranthene	56.8	65.4	69.5	68.7	72.1	71.2	71.5	68.5	74.5	80.7	79.6	77.5	84.4	70.3	70.0	65.4	66.1	74.7	80.2	81.8	81.9		0.18	0.44	0.13	0.45	
Benzo[k]fluoranthene	13.0	15.5	15.5	16.2	15.3	15.5	15.4	14.3	15.8	20.3	20.6	18.4	18.2	15.0	14.6	13.7	13.9	17.1	20.5	22.1	20.7		0.18	0.44	0.14	0.52	
Benzo[a]pyrene	21.2	25.5	24.6	25.1	28.3	27.7	28.4	26.1	28.9	31.6	31.4	27.7	27.9	23.1	25.2	25.3	26.0	31.2	34.6	36.7	35.3		0.18	0.44	0.17	0.61	
Perylene	347.0	374.2	347.3	312.4	420.4	394.4	383.3	357.2	426.7	384.8	362.6	363.9	408.0	322.6	378.6	351.0	365.6	392.5	402.4	385.3	428.8		0.18	0.44	0.31	1.13	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	26.3	31.6	31.8	31.8	34.3	32.8	29.9	27.7	31.1	41.3	40.3	37.6	39.2	32.3	32.1	29.5	27.7	36.9	42.5	45.5	43.1		0.18	0.44	0.16	0.58	
Dibenz[a,h]anthracene	14.5	15.1	16.6	17.0	17.1	17.0	17.3	16.3	17.8	22.6	22.0	19.5	20.4	17.0	16.9	15.8	16.1	19.4	22.7	23.7	22.9		0.18	0.44	0.17	0.61	
Benzo[ghi]perylene	40.4	50.9	54.0	50.6	62.7	60.6	62.7	56.7	62.1	65.5	64.7	62.7	67.3	57.5	59.7	55.6	56.9	66.7	71.8	72.2	73.4		0.18	0.44	0.18	0.65	
Coronene	23.5	22.8	23.7	13.5	30.5	28.6	32.6	26.8	30.4	33.0	31.3	28.5	32.1	25.3	30.4	27.4	28.5	35.1	40.2	39.5	43.3		0.18	0.44	0.44	1.58	
Total PAHs extended	760.9	880.5	895.8	927.1	961.0	975.41	1035.7	1046.9	1043.79	1069.3	1027.6	996.9	947.4	969.8	996.1	990.9	975.4	1102.8	1133.4	1053.3	1067.4						
Mass sediment extracted (g)	14.07	11.15	11.49	11.35	12.81	13.1	12.66	13.27	11.26	7.33	6.8	9.21	10.13	12.62	13.64	13.19	13.01	8.75	6.74	5.64	6.71						
Recovery (%)	72.8	77.2	82	77.2	81.6	81.2	82.8	88.4	84.8	76.4	79.2	75.2	78	81.2	83.6	88.8	86	80	75.6	75.6							

Table S1 : Concentrations of the target PAHs in ng g⁻¹ of dried sediment (corrected for recovery), mass of sediment extracted (g) and recovery of the extraction/purification protocol (%) for PAD15.

Table S2 : Compound-specific radiocarbon analysis data for the three sediment intervals reported here alongside the corresponding University of Georgia AMS sample identification number (UGAMS#). The mass of PAHs refers to the amount collected by preparative capillary GC and submitted for AMS analysis.

UGAMS#	Sample name		Total sediment extracted (g)	Mass of PAHs (μg)	$\Delta^{14}\text{C}$ (‰)	^{14}C ages (years BP)
13595	PAD15 0-9cm	<i>Alk-Na/FI</i>	1100	104	-890.10	17730
13596	PAD15 0-9cm	<i>Alk-Phe/Ant</i>		106	-891.40	17840
13597	PAD15 0-9cm	<i>Ret/Per</i>		69	-876.70	16810
13599	PAD15 0-9cm	<i>Alk-Flt/Py/Chry</i>		213	-944.00	23150
17185	PAD15 17-25cm	<i>Alk-Na/FI</i>	1390	86	-903.87	18810
17184	PAD15 17-25cm	<i>Alk-Phe/Ant</i>		488	-954.15	24760
17180	PAD15 17-25cm	<i>Ret</i>		25	-824.47	13960
17182	PAD15 17-25cm	<i>Per</i>		24	-873.11	16580
17181	PAD15 17-25cm	<i>Alk-Flt/Py/Chry</i>		281	-961.75	26220
13522	PAD15 33-44cm	<i>Alk-Na/FI</i>	1147	49	-883.60	17280
13523	PAD15 33-44cm	<i>Alk-Phe/Ant</i>		83	-915.60	19860
13524	PAD15 33-44cm	<i>Ret/Per</i>		57	-911.70	19500
13526	PAD15 33-44cm	<i>Alk-Flt/Py/Chry</i>		96	-942.80	22990

Text S2. Compound-specific radiocarbon analysis (CSRA) and sample purity

The purity of the PAH groups selected for ^{14}C analysis was determined by GC-MS.

$$\text{Purity}_{PAH-group} = 100 - \left(\frac{A_{impurity}}{A_{PAH-group}} \times 100 \right) \quad (\text{S1})$$

$A_{impurity}$ is the area of the impurity peak on the GC-MS chromatogram, and $A_{PAH-group}$ is the area of the PAH-group peak on the same chromatogram (Figure S2).

The purity ranged between 96 and 99% for Alk-Na/FI, 93 and 98% for Alk-Phe/Ant, 82 and 94% for Alk-Flt/Pyr/Chry, 78 and 83% for Ret/Per, and 52 and 66% for parent PAHs. The extraction and cleanup steps involved with purifying PAHs for CSRA did not introduce any impurities (i.e., siloxanes, plastic-derived compounds) to the sample. All the compounds contributing to the impurities in the PAH groups were identified as alkylated PAHs.

A second simple two end-member isotopic mass balance equation was used to estimate the potential contribution of non-targeted, interfering compounds (i.e., impurities) to the $\Delta^{14}\text{C}$ signatures of the PAH groups:

$$\Delta^{14}\text{C}_{\text{sample}} = \Delta^{14}\text{C}_{\text{PAH-group}} f_{\text{PAH-group}} + \Delta^{14}\text{C}_{\text{impurities}} f_{\text{impurities}} \quad (\text{S2})$$

where $\Delta^{14}\text{C}_{\text{sample}}$ represents the measured value of a particular sample, $\Delta^{14}\text{C}_{\text{PAH}}$ the value for the pure PAH fraction (i.e., assuming no impurities), $\Delta^{14}\text{C}_{\text{impurities}}$ the value of the non-targeted, interfering compounds, f_{PAH} the fraction of the targeted PAH group, and $f_{\text{impurities}}$ the fraction of impurities in the sample. Applying different $\Delta^{14}\text{C}_{\text{impurities}}$ to the above equation allowed us to evaluate the potential range of uncertainty associated with the samples. A $\Delta^{14}\text{C}_{\text{impurities}} = -164\text{\textperthousand}$ (i.e., modern; see Text S4 for details) induced unrealistic values (i.e., $\Delta^{14}\text{C}_{\text{PAH-group}} \leq -1000\text{\textperthousand}$) for all PAH groups and in every sediment interval. Consequently, a predominantly modern carbon source for impurities was discounted. At the other end of the spectrum, assuming $\Delta^{14}\text{C}_{\text{impurities}} = -1000\text{\textperthousand}$ (i.e., fossil) resulted in an enrichment of around $34\text{\textperthousand}$ in the PAH group with the lowest purity reported here (i.e., Ret/Per). As this value was only slightly greater than the total uncertainty associated with CSRA measurements ($\pm 20\text{\textperthousand}$), the $\Delta^{14}\text{C}$ signatures of samples were not corrected for impurities.

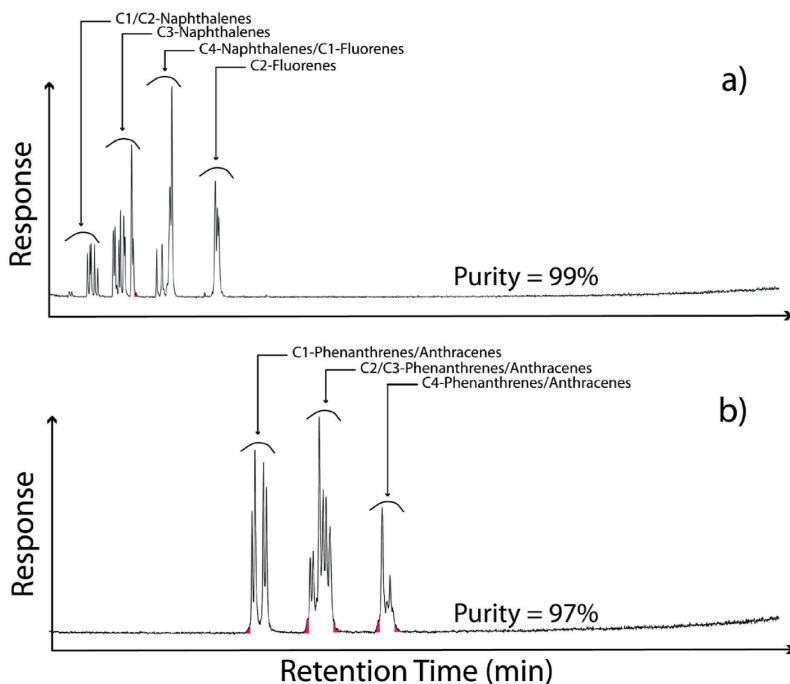


Figure S2 : Representative GC-MS total ion current chromatograms after purification : a) Alk-Na/Fl, b) Alk-Phe/Ant fractions. The red area represents the impurities of the fractions.

Text S3. Geochronology and comparison with Wolfe et al. (2008a) PAD15 sediment core.

Caesium-137 (^{137}Cs) was measured by γ -spectrometry at INRS-Eau Terre Environnement (Québec, QC) on the non-pooled sediment core. Negligible sediment mixing, as demonstrated by the laminated structure of the sediment, provided confidence in use of the ^{137}Cs maximum activity for sediment dating. In this study, ^{137}Cs maximum activity was observed at a depth of 41 cm (Figure S3); therefore, we estimated an average sedimentation rate ($\bar{\omega}$) as follows,

$$\bar{\omega} = \frac{z_{^{137}\text{Cs}_{\max}}}{t_0 - t_{\text{nuclear spike}}} \quad (\text{S } 3)$$

where t_0 is the date at the top of the core (i.e., sampling date), $t_{\text{nuclear spike}}$ is the date where the atmospheric fallout of ^{137}Cs reached a maximum (i.e., 1963) as a result of the aboveground testing of thermonuclear weapons (Appleby, 2002), and $z_{^{137}\text{Cs}_{\max}}$ is the depth of the maximum activity of ^{137}Cs . The mean sediment accumulation rate thus determined is $\bar{\omega}=0.86 \text{ cm yr}^{-1}$, which is in close agreement with the sedimentation rate of 0.92 cm yr^{-1} reported by Wolfe et al. (2008a).

Good agreement of the ^{137}Cs profiles between our record and that of Wolfe et al. (2008a) was achieved after accounting for 4.5 cm of deposition during the five years since the Wolfe et al. (2008a) core had been collected in 2005 (Figure S3). We estimate that the basal depth of our core (i.e., 43 cm) is ~ 1960 and so the sediment record reported here represents approximately 50 years (i.e. ~ 1960 -2010) of deposition.

Since the pooled stratigraphic record spans approximately the same depth as the non-pooled sediment core, we assume the pooled stratigraphic record also represents ~ 1960 -2010. Initial pooling of 2 cm intervals among the seven cores and then subsequent analysis incorporating multiple 2 cm sediment intervals combined to blur the ability to distinguish individual flood events. Moreover, we acknowledge that the assumption of a linear sedimentation rate does not accurately represent the sediment deposition dynamic in this periodically flooded lake. Consequently, the geochemical data presented in this study were plotted by depth, although we speculate that pooled depth intervals 33-25 cm and 17-9 cm roughly correspond to high flood frequency intervals of 1972-1980 and 1996-2004, respectively.

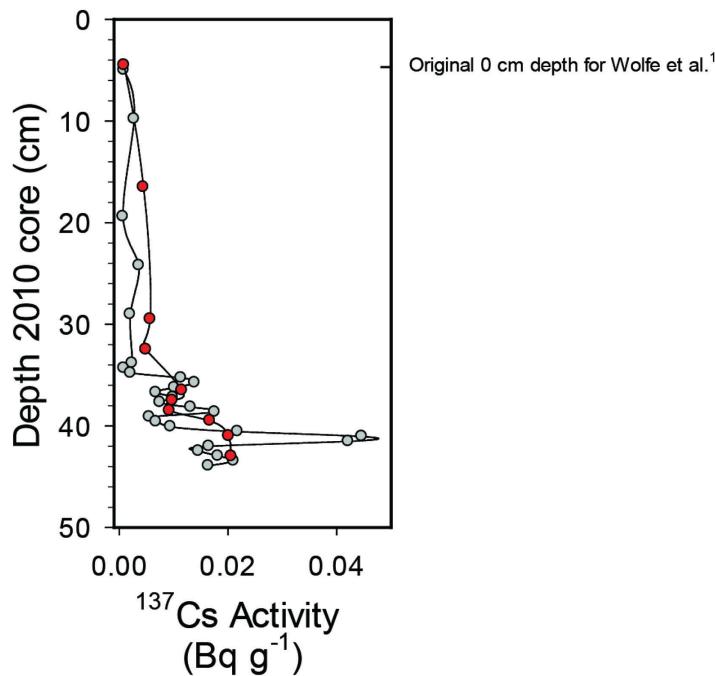


Figure S3 : Matched ^{137}Cs activity profiles for the sediment core collected in 2005 (Wolfe et al. (Wolfe et al., 2008a) filled grey circles) and 2010 (this study, filled red circles) taken from PAD15. The depth of the Wolfe et al. (Wolfe et al., 2008a) core was modified to fit that of the 2010 core plotted on the y-axis. The horizontal dotted line indicates the original 0 cm depth of the Wolfe et al. (2008a) core. Note that the ^{137}Cs activity in the upper 5 cm of the 2010 core was not measured. The peak in ^{137}Cs activity serves as the age-depth marker for the 1963 peak atmospheric deposition due to above-ground nuclear bomb testing.

Table S3 : Sediment Quality Guidelines (SQG) established by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2002) compared to the average PAH concentration in surficial sediment (0-5 cm) in PAD15.

PAH	SQG ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	PAD15 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Naphthalene	34.6	0.1
Acenaphthylene	5.87	0.4
Acenaphthene	6.71	0.0
Fluorene	21.2	1.0
Phenanthrene	41.9	55.7
Anthracene	46.9	5.8
Fluoranthene	111	17.8
Pyrene	53	33.6
Benz[a]anthracene	31.7	68.2
Chrysene	57.1	54.7
Benzo[a]pyrene	31.9	23.8
Dibenz[a,h]anthracene	6.22	15.4

Text S4. $\Delta^{14}\text{C}_{\text{modern}}$ end-member estimation

Using the chronological ^{14}C tree ring record (assuming equal tree ring volume) from the northern hemisphere reflecting evolution of atmospheric CO_2 (Quarta *et al.*, 2005), and the $\Delta^{14}\text{C}$ value of TOC from surficial sediment (0-2 cm, $\Delta^{14}\text{C} = +11\text{\textperthousand}$) sampled in a small and remote headwater lake in Northern Saskatchewan (Sask10M, 56.92°N 109.73°W) in 2010 as the modern $\Delta^{14}\text{C}$ value of atmospheric CO_2 , we derived three theoretical $\Delta^{14}\text{C}_{\text{modern}}$ end-members, each one simulating the value of a PAH derived from the contemporary combustion of a 71 year old tree (i.e., the average age in a boreal forest) (Bergeron, 2004) at the estimated deposition date of the sediment layer of interest (Table S4).

Table S4 : Estimation of the theoretical values of the $\Delta^{14}\text{C}_{\text{modern}}$ in 71 year-old boreal forest trees, variable over time due to the spike in atmospheric ^{14}C in the early 1960s caused by the above-ground testing of thermonuclear weapons.

Time periods	Estimation of $\Delta^{14}\text{C}_{\text{modern}} (\text{\textperthousand})$
$\Delta^{14}\text{C}_{\text{modern}2000-10}$	+164
$\Delta^{14}\text{C}_{\text{modern}1980-90}$	+137
$\Delta^{14}\text{C}_{\text{modern}1960-70}$	+90

Table S5 : Summary of the calculated fractions of modern carbon (f_{modern}) for the four PAH groups from the three sediment intervals reported here.

	2000 s +164 \textperthousand	1980 s +137 \textperthousand	1960 s +90 \textperthousand
f_{modern} Alk-Na/Fl	9.4	8.4	10.7
f_{modern} Alk-Phe/Ant	9.3	4.0	7.7
f_{modern} Ret/Per	10.6	13.2	8.1
f_{modern} Alk- Flt/Pyr/Chry	4.8	3.4	5.2

Section IV

SYNTÈSE DES RÉSULTATS & CONCLUSIONS

Afin d'appréhender l'origine des HAP dans les différents lacs d'études, il a été nécessaire au préalable de comprendre la dynamique de dépôt du matériel sédimentaire pour chacun d'entre eux. Une première idée de cette dynamique a pu être tirée des profils des radioéléments mesurés (Section II). Des mesures complémentaires telles que celle du pourcentage de COT ont été utilisées dans les lacs d'études comme indicateur qualitatif de la granulométrie des dépôts et afin d'obtenir une première estimation de l'origine de la MO. Une discussion croisée des profils sédimentaires de COT pour les quatre lacs de cette étude est présentée à l'annexe 3 (Section V, Annexe 3). Pour le lac PAD23, en raison de la complexité du dynamisme hydrologique rapportée par Hall *et al.* (2012), un certain nombre de mesures complémentaires ont été effectuées (c.-à-d., C/N, $\delta^{13}\text{C}$ du COT et $\Delta^{14}\text{C}$ sur la fraction extractible par solvant de la MO total). Ces analyses ont permis de reconstruire l'évolution de l'hydrodynamisme de ce lac en accord avec la reconstruction de Hall *et al.* (2012) et sont détaillées dans l'article 3 (Section III, Article 3) et ses annexes et à l'annexe 3 de ce manuscrit de thèse (Section V, Annexe 3).

1. Reconstitution de l'historique de dépôt des HAP

Les résultats de l'analyse des concentrations d'HAP dans les séquences sédimentaires des lacs de têtes ALE et ALD ainsi qu'une discussion détaillée de ces mêmes résultats sont présentés dans l'article 1 et ses annexes (Section III, Article 1).

Il est à noter que toutes les concentrations individuelles des HAP listés par le « Canadian Council of Ministers of the Environment » se trouvent en deçà des seuils critiques donnés dans le texte fédéral « Sediment Quality Guidelines » (CCME, 2002). La comparaison de la moyenne des concentrations mesurées dans les 5 cm supérieurs des carottes des deux lacs avec les seuils légaux de concentration du gouvernement fédéral canadien (CCME, 2002) se trouve dans les annexes de l'article 1 (Section III, Article 1). Il est possible d'interpréter, dans ces deux lacs, l'augmentation des ratios des HAP alkylés sur les HAP parents comme une augmentation de l'apport d'HAP pétrogéniques dans les intervalles sédimentaires les plus récents (c.-à-d., correspondant aux trois dernières décennies pour le lac daté, à savoir ALE). Cependant, il est important de noter que des concentrations non négligeables d'HAP alkylés sont mesurées dans le bas des carottes pour les deux lacs, soit ~ 1920 , donc avant tout développement industriel de la région et spécialement celui de l'industrie des sables bitumineux. Ainsi il est nécessaire de prendre en considération la présence de sources naturelles d'HAP alkylés. Les sources naturelles possibles pour ces HAP alkylés peuvent être

liées à la combustion du bois lors des feux de forêt (Bates *et al.*, 1979, Gabos *et al.*, 2001, Keiluweit *et al.*, 2012) fréquents dans cette région (Larsen, 1997) comme démontré par Ahad *et al.* (2015), lors des premières étapes de la diagenèse précoce des sédiments (Tan *et al.*, 1981, Wakeham *et al.*, 1980), ou en raison du transport atmosphérique de longue distance des émissions industrielles du début du siècle dans l'hémisphère nord.

Les résultats de l'analyse des concentrations d'HAP dans les carottes des lacs PAD15 et PAD23 ainsi qu'une discussion détaillée de ces résultats sont présentés respectivement dans les articles 2 et 3 et leurs annexes (Section III, Articles 2 et 3). Dans le cas de PAD15, de manière générale les concentrations d'HAP sont les plus élevées de tous les lacs étudiés au cours de cette étude (c.-à-d., entre 415 et 641 ng g⁻¹ pour la $\Sigma\text{HAP}_{\text{parent}}$ et entre 347 à 541 ng g⁻¹ pour la $\Sigma\text{HAP}_{\text{alkyl}}$).

PAD15 et PAD23 enregistrent en général des concentrations d'HAP plus élevées que ce qui est rapporté dans la littérature pour des systèmes environnementaux isolés de toutes influences anthropiques directes (Quiroz *et al.*, 2005, Yunker *et al.*, 2011) ou encore pour des lacs situés à proximité du cœur des opérations d'extraction du bitume tels qu'ALE et ALD (Jautzy *et al.*, 2013, Kurek *et al.*, 2013). De plus, ces deux lacs situés dans le PAD semblent enregistrer des dépôts d'HAP d'amplitudes significativement différentes, allant du simple au double entre PAD23 et PAD15. En effet, un certain nombre d'HAP individuels (c.-à-d., phénanthrène, benzo[a]anthracène, dibenzo[g,h,i]perylène) enregistrés dans la carotte de PAD15 excèdent les seuils de tolérance fixés par le gouvernement canadien (CCME, 2002) alors que dans le cas de PAD23, les HAP ne dépassent jamais ces seuils. La comparaison entre les moyennes des concentrations mesurées dans les 5 cm supérieurs des carottes des deux lacs et les seuils légaux de concentration du gouvernement canadien (CCME, 2002) se trouve dans les annexes des articles 2 et 3 (Section III, Articles 2 et 3). Les différences drastiques de concentrations entre ces deux lacs peuvent s'expliquer, de la même manière que pour les profils de COT, par la plus grande connectivité de PAD15 avec la rivière adjacente (c.-à-d., rivière Peace) par rapport à la connectivité observée pour PAD23 (c.-à-d., rivière Athabasca) induisant une sensibilité accrue aux dépôts atmosphériques pour PAD23.

Les flux de dépôt sédimentaire de contaminants ont l'avantage de prendre en compte la variation du taux de sédimentation et ainsi éviter les biais d'interprétations des profils de polluants induits par la dilution des concentrations due à une augmentation des taux de sédimentations. Dans le cas de ces travaux de recherche, le lac ALE est le seul pour lequel une chronologie CRS rigoureuse a pu être appliquée. Les flux de dépôt des $\Sigma\text{HAP}_{\text{parent}}$ et des

$\Sigma\text{HAP}_{\text{alkyl}}$ ainsi qu'une mise en relation de l'évolution de ces flux avec l'historique des émissions d'HAP durant l'anthropocène récent sont présentés dans l'article 1 (Section III, Article 1). De plus, la comparaison de l'évolution de ces flux avec l'évolution de la production de bitume dans la région de l'Athabasca (ERCB, 2011) a permis de mettre en évidence une influence régionale de l'industrie bitumineuse durant les 10 dernières années sur le dépôt d'HAP dans ALE plutôt qu'une influence globale due à l'émission et aux transports sur longue distance d'HAP dans l'hémisphère nord.

2. Différenciation préliminaire des sources d'HAP : Ratios diagnostiques

Tel que présenté en introduction de cette thèse, les ratios diagnostiques d'HAP sont utilisés classiquement à des fins de différenciation de sources d'émissions dans les systèmes environnementaux. Dans ces travaux de recherche, deux ratios diagnostiques principaux ont été utilisés ici : fluoranthène sur fluoranthène plus pyrène ($\text{Fl}/(\text{Fl}+\text{Py})$) et Indeno[1,2,3-c,d]pyrène sur Indeno[1,2,3-c,d]pyrène plus benzo[g,h,i]perylène ($(\text{IcdP}/(\text{BghiP}+\text{IcdP}))$) (Figure 4.1). Des descriptions et interprétations détaillées de ces ratios diagnostiques obtenus pour ces quatre lacs sont présentées dans les articles 1, 2 et 3 (Section III, Articles 1, 2 et 3)

Le profil de $\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$ pour PAD23 n'étant pas décrit dans l'article 3, une présentation succincte se trouve ci-après (Figure 4.1 h). On observe des valeurs relativement stables autour du seuil pyrogénique pétrogénique entre 27 et 9 cm de profondeur à l'exception d'une excursion vers des valeurs pyrogéniques à 14 cm de profondeur. La seconde partie du profil quant à elle est caractérisée par des valeurs pyrogéniques pour les 8 cm supérieurs de la séquence sédimentaire.

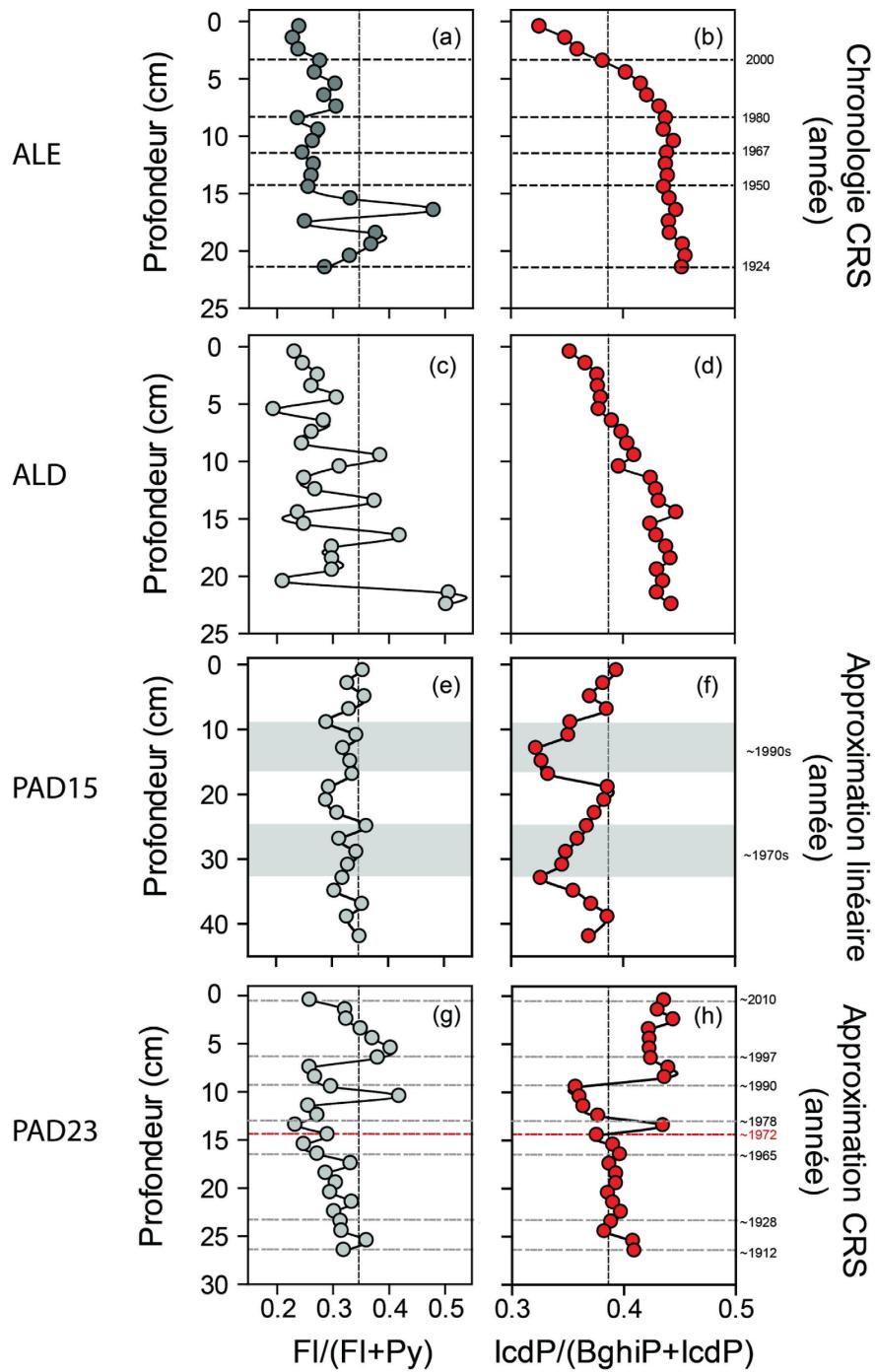


Figure 4.1 : Profils stratigraphiques des ratios diagnostiques du fluoranthène sur fluoranthène plus pyrène ($\text{FI}/(\text{FI}+\text{Py})$) pour a) ALE, c) ALD, e) PAD15 et g) PAD23 et du Indeno[1,2,3-c,d]pyrène sur Indeno[1,2,3-c,d]pyrène plus benzo[g,h,i]perylène ($\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$) pour b) ALE, d) ALD, f) PAD15 et g) PAD23. Les lignes pointillées horizontales noires indiquent les dates CRS correspondants aux couches sédimentaires pour ALE. Les lignes pointillées horizontales grises indiquent les dates issues de l'approximation du modèle CRS pour PAD23 et la ligne pointillée horizontale rouge la date issue de l'approximation du modèle CRS correspondant à la dérivation de la rivière Athabasca. Les bandes grises représentent les décennies approximatives issues de l'approximation linéaire du taux de sédimentation moyen basée sur le profil de ^{137}Cs pour PAD15. Les lignes pointillées verticales noires représentent les valeurs seuils pour les ratios diagnostiques d'HAP (Tobiszewski *et al.*, 2012, Yunker *et al.*, 2002) avec à droite de la ligne la prédominance de sources pyrogéniques et à gauche de la ligne la prédominance de sources pétrogéniques.

De manière générale, les profils de $\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$ semblent exhiber de plus faibles fréquences de variations que celles trouvées dans les profils de $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Py})$ à l'exception de PAD15 dans lequel un profil relativement stable est observé. En se basant uniquement sur le franchissement des valeurs seuils tirées de la littérature (Tobiszewski *et al.*, 2012, Yunker *et al.*, 2002), les profils mesurés pour ALE, ALD et PAD23 semblent permettre une différenciation entre les sources de dépôts pyrogéniques et pétrogéniques. Ainsi, dans le cas des lacs enregistrant un dépôt atmosphérique seulement (c.-à-d., ALE et ALD), les profils de ratios diagnostiques semblent indiquer l'influence grandissante de la prédominance de sources pétrogéniques durant les 30 dernières années pour ALE (c.-à-d., 0-9 cm de profondeur) et au sein de l'intervalle sédimentaire 0-10 cm de profondeur pour ALD. PAD23 semble, quant à lui, révéler deux périodes distinctes influencées majoritairement par des sources pétrogéniques de 27 à 9 cm de profondeur (c.-à-d., ~1912-1990) puis par des sources majoritairement pyrogéniques dans les 9 cm supérieurs de la carotte sédimentaire.

Dans le cas de PAD15, bien que des variations soient observées, elles sont quasiment toutes comprises à l'intérieur du spectre des valeurs pétrogéniques. Ce profil particulier peut laisser penser qu'une prédominance de sources pétrogéniques est présente dans ce lac bien que l'influence de sources pyrogéniques mineures soit en mesure de modifier les valeurs de $\text{IcdP}/(\text{IcdP}+\text{BghiP})$ spécifiquement dans les intervalles sédimentaires 44-33, 25-17 et 9-0 cm de profondeur.

Les profils de ratios diagnostiques ont permis de confirmer la différenciation de sources préliminaire effectuée à l'aide des reconstructions historiques des dynamiques hydrologiques de ces lacs ainsi que par les mesures de concentrations d'HAP. En revanche, en se basant uniquement sur le franchissement de valeurs seuils de ratios diagnostiques, la différenciation de sources apportée par les deux ratios ne semble cohérente dans aucun des lacs. Ce phénomène peut potentiellement être expliqué par la grande diversité de sources d'HAP enregistrée par ces lacs et par les phénomènes de variations inter et intra sources des patrons de concentrations. En effet, de faibles ratios $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Py})$ peuvent être produit par la combustion de bois en fonction de l'espèce brûlée (Keiluweit *et al.*, 2012, Oros *et al.*, 2001), et il a été révélé récemment que ce type de ratios se retrouvaient dans cette région du globe associé aux épisodes de feux de forêt (Ahad *et al.*, 2015).

3. Différenciation des sources d'HAP : Approches isotopiques moléculaires

C'est ici qu'interviennent les techniques de différenciation de sources d'HAP par la mesure des abondances d'isotopes stables et radioactifs à l'échelle moléculaire afin de raffiner l'interprétation de ces profils.

Ainsi dans un premier temps la validité de cette approche isotopique au niveau moléculaire a été testée pour le $\delta^{13}\text{C}$ sur un lac enregistrant majoritairement des dépôts atmosphériques puisqu'une première bonne idée des sources responsables des concentrations mesurées a pu être déduite par la relative concordance observée entre les différents indicateurs de sources précédemment appliqués (c.-à-d., COT, $\sum\text{HAP}_{\text{parent}}$, $\sum\text{HAP}_{\text{alkyl}}$ et ratios diagnostiques). Le lac ALE, pour lequel une reconstitution chronologique relativement fiable a pu être produite, a ainsi été le candidat idéal afin de s'assurer de la validité de cette approche. Les résultats de CSCIA mesurés dans la séquence sédimentaire de ce lac sont présentés plus loin dans la synthèse de ce manuscrit de thèse et ont été publiés dans l'article 1 (Section III, Article 1, (Jautzy *et al.*, 2013)).

Dans un deuxième temps, le développement analytique de la mesure des isotopes stables de l'hydrogène sur HAP spécifiques (c.-à-d., CSHIA), son couplage avec la mesure de CSCIA et la modélisation isotopique de la quantification des sources ont été effectués à partir de la séquence sédimentaire du lac PAD23. En effet, ce lac, de par sa localisation éloignée du cœur des opérations d'extraction des sables bitumineux a permis d'apporter des éléments de réponses à la question de l'étendue géographique du dépôt atmosphérique de HAP reliée à l'exploitation de ce bitume. De plus, les concentrations d'HAP relativement élevées mesurées dans ce lac ont permis l'application de la mesure du $\delta^2\text{H}$ nécessitant dix fois plus de matériel que les mesures de CSCIA. Les résultats du couplage des mesures de CSCIA et CSHIA effectuées sur les sédiments de ce lac sont présentés ci-après et dans l'article 3 (Section III, Article 3).

Pour finir, la faisabilité et la pertinence de la quantification des apports pétrogéniques et pyrogéniques par la mesure du $\Delta^{14}\text{C}$ au niveau moléculaire ont été testées sur le lac PAD15. En effet, ce lac, d'après les ratios diagnostiques et les mesures de concentrations d'HAP effectuées, semble enregistrer majoritairement des sources d'HAP pétrogéniques, mais la quantité relative d'HAP pétrogéniques et pyrogéniques ne peut être appréhendée en raison de la non-concordance entre les ratios diagnostiques étudiés. Les résultats de CSRA mesurés

dans la carotte de ce lac sont présentés plus loin dans la synthèse de ce manuscrit et dans l'article 2 résultant de ces travaux de recherche (Section III, Article 2, (Jautzy *et al.*, Submitted)).

3.1 Analyses isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$) sur composés spécifiques (CCSIA & CSHIA)

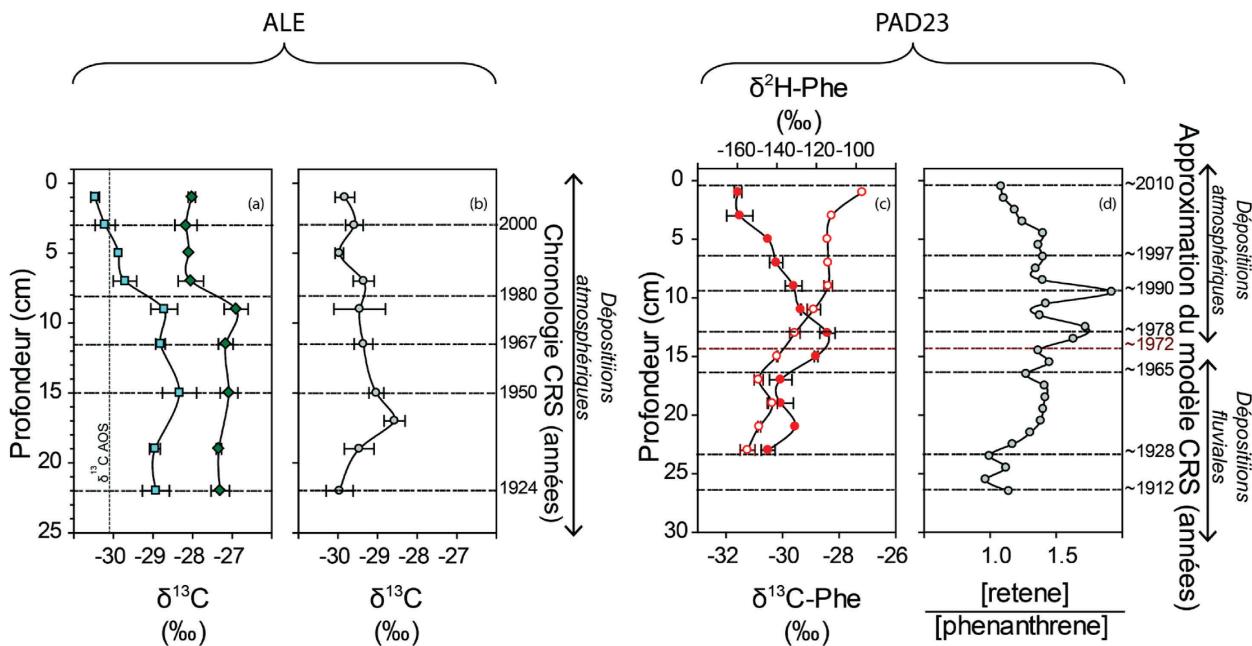


Figure 4.2 : Profils stratigraphiques a) des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ sur dibenzothiophène (carrés pleins bleus) et C1-fluorène (losanges pleins verts), b) sur le rétène (cercles pleins gris) pour ALE. Profils stratigraphiques c) des mesures du $\delta^{13}\text{C}$ (cercles pleins rouges) et des mesures du $\delta^2\text{H}$ (cercles vides rouges) sur phénanthrène et d) des ratios du phénanthrène sur le rétène (cercles pleins gris). La ligne pointillée verticale noire représente la valeur moyenne du $\delta^{13}\text{C}$ de la fraction aromatique des AOS. Les lignes horizontales pointillées noires pour a) et b) représentent les dates correspondantes aux couches sédimentaires tirées de la modélisation CRS. Les lignes horizontales pointillées noires pour c) et d) représentent l'approximation des dates correspondantes aux couches sédimentaires tirées de l'approximation du modèle CRS pour PAD23. La ligne horizontale pointillée rouge pour c) et d) représente l'année de dérivation de la rivière Athabasca (c.-à-d. 1972). Les flèches à droite des graphiques illustrent les périodes de dépôts atmosphériques et fluviaux pour ALE et PAD23. Les barres d'erreurs représentent les déviations standards d'au moins 3 analyses pour les mesures de $\delta^2\text{H}$ et d'au moins 2 analyses pour le $\delta^{13}\text{C}$.

Les analyses isotopiques de l'hydrogène et du carbone sur HAP spécifiques ont été effectuées sur les carottes d'ALE et PAD23. Des descriptions détaillées des profils des $\delta^{13}\text{C}$ du dibenzothiophène, du C1-fluorène et du rétène pour ALE (Figure 4.2a, b) et du profil des $\delta^{13}\text{C}$ du phénanthrène pour PAD23 (Figure 4.2c) sont présentées respectivement dans les articles 1 et 3 (Section III, Articles 1 et 3). Les résultats des analyses de $\delta^2\text{H}$ sur phénanthrène pour PAD23 sont présentés à la Figure 4.2c et détaillés dans l'article 3 (Section III, Article 3).

3.1.1 Fractionnement isotopique par dégradation

Avant toute interprétation des profils de signatures isotopiques sur HAP spécifiques dans ces deux lacs (c.-à-d., ALE et PAD23), il a été nécessaire de pouvoir appréhender le potentiel fractionnement isotopique induit sur ces molécules par des processus de dégradations postémissions. Or, comme mentionné dans l'introduction de cette thèse, peu de littérature existe à ce sujet au jour d'aujourd'hui. Ainsi des approches alternatives indirectes ont été entreprises pour pouvoir répondre à cette question.

Dans un premier temps, il sera traité des potentiels fractionnements isotopiques induits par la biodégradation bactérienne postdépôt. En effet, des phénomènes de fractionnement ont été observés lors de biodégradation d'HAP de faibles poids moléculaires (c.-à-d., 128 g mol⁻¹ naphthalène) (Bergmann *et al.*, 2011, Mazeas *et al.*, 2002, Morasch *et al.*, 2002). En revanche, il a également été reporté que la présence de pourcentage de COT relativement élevé (c.-à-d., >5 %) inhibait la biodégradation des HAP dans le sédiment (Hinga, 2003, Kalantary *et al.*, 2013, Z. Wang *et al.*, 2014a). Dans le cas d'ALE et de PAD23, où les pourcentages de COT sont élevés dans l'intégralité de leurs carottes (c.-à-d., 15.6 à 27.1 % COT), une biodégradation *in situ* des HAP semble ainsi très peu probable. Par conséquent, un fractionnement issu de la biodégradation ne peut expliquer les tendances observées dans leurs séquences sédimentaires respectives. De plus, dans le cas d'ALE, le rétène déposé de manière atmosphérique provient de la combustion du bois survenant durant les feux de forêt dans cette région et sa variabilité en δ¹³C tout au long de la séquence sédimentaire (Figure 4.2 b) peut être expliquée par l'hétérogénéité de la signature isotopique issue de la combustion d'essences d'arbres différentes dans cette région ou encore de l'absence de contrôle sur la température de combustion du bois lors de ces mêmes événements. En revanche, malgré cette variabilité en δ¹³C, aucune tendance significative à l'appauvrissement ou à l'enrichissement en ¹³C du rétène n'est observable tout au long de la séquence sédimentaire (valeur de p=0.29, n=10), ce qui suggère qu'aucune biodégradation postdépôt n'induit de fractionnement isotopique sur cette molécule. Or le dibenzothiophène et le C1-fluorène étant de masse moléculaire comparable avec le rétène, il est très probable que, de la même manière, aucune dégradation biologique n'affecte leurs signatures postdépôt. En ce qui concerne la dégradation par voie photolytique, elle semblerait induire un enrichissement en ¹³C (O'Malley *et al.*, 1994, Okuda *et al.*, 2002). Dans le cas d'ALE et de PAD23, ce type de dégradation devrait survenir dans les couches superficielles des séquences sédimentaires exposées à la lumière en raison de la faible profondeur d'eau de ces lacs (c.-à-d., profondeur moyenne ~1.5 m). Or, ces couches

enregistrent un appauvrissement en ^{13}C au lieu d'un enrichissement ce qui implique que la photodégradation (et la biodégradation) ne joue probablement pas de rôle de fractionnement isotopique dans ces systèmes d'études. Les tendances observées pour les signatures de $\delta^{13}\text{C}$ du dibenzothiophène et du C1-fluorène dans les séquences sédimentaires d'ALE et pour les signatures de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ du phénanthrène dans celle de PAD23 ont été par conséquent, considérées comme illustrant des changements réels de sources d'HAP au cours du temps plutôt que des phénomènes de fractionnement induits par leurs dégradations.

3.1.2 Interprétation du $\delta^{13}\text{C}$: Identification des sources

Afin d'identifier les sources d'émissions d'HAP responsables de l'appauvrissement en ^{13}C mesuré sur les HAP spécifiques dans ces deux lacs, un certain nombre de sources potentielles ont été considérées et sont présentées au tableau 1 de l'article 3 (Section III, Article 3, Table 1). Ce tableau compile les signatures isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ de sources analysées dans le cadre de cette thèse et des données de la littérature (Balliache, 2011, Bechtel *et al.*, 2001, Kotarba *et al.*, 2003, McRae *et al.*, 1996, Okuda *et al.*, 2003, Singh *et al.*, 2012, Sun *et al.*, 2003a). Par comparaison des signatures en $\delta^{13}\text{C}$ des sources potentielles avec celles des HAP mesurés pour les deux lacs étudiés ici, l'appauvrissement en ^{13}C observé dans la partie supérieure des séquences sédimentaires serait le mieux expliqué par l'apport de particules de bitume ou encore de particule de coke de pétrole (c.-à-d., petcoke) issues des processus de valorisation du bitume sur les sites d'extraction. En effet, les signatures en $\delta^{13}\text{C}$ pour les HAP spécifiques mesurés se dirigent vers les signatures $\delta^{13}\text{C}$ de la fraction aromatique du bitume et de la signature isotopique du phénanthrène d'échantillons de petcoke. Dans le cas d'ALE, il apparaît qu'avant 1980 (c.-à-d., ~ 9 cm de profondeur) un mélange de sources pyrogéniques relativement homogène au cours du temps était enregistré dans sa carotte. L'année 1980 marque un tournant dans la distribution des sources enregistrées, qui tendent à indiquer l'apparition d'une nouvelle source prenant graduellement plus d'importance au cours des 30 dernières années. Cette source a été associée aux particules de bitume érodées et transportées par voie éolienne en raison de la mise à nue de la formation de McMurray sur les sites d'extraction à ciel ouvert de sables bitumineux (Jautzy *et al.*, 2013) (Section III, Article 1). Cependant, en comparant les signatures $\delta^{13}\text{C}$ sur les HAP dans les couches superficielles de la carotte d'ALE avec les signatures $\delta^{13}\text{C}$ des sources potentielles, il semblerait que les particules de petcoke (analysées à posteriori de la publication de l'article 1 (Jautzy *et al.*, 2013)) pourraient également influencer la signature isotopique des HAP mesurée dans le sédiment au cours des

30 dernières années. Dans le cas de PAD23, en raison de l'histoire de la dynamique hydrologique de ce lac, le profil de $\delta^{13}\text{C}$ est un peu plus complexe mais cependant en parfait accord avec ce qui a déjà pu être démontré précédemment dans cette thèse au sujet des sources de MO et sédimentaire. En effet, dans un premier temps la signature $\delta^{13}\text{C}$ du phénanthrène est similaire à celle de la fraction aromatique du bitume AOS entre 23 et 17 cm de profondeur (c.-à-d., ~1912-1965) qui suggèrent que celui-ci aurait été apporté lors des épisodes de crues de la rivière Athabasca (Hall *et al.*, 2012). Entre 17 et 13 cm une augmentation du signal $\delta^{13}\text{C}$ du phénanthrène est observable probablement en raison de l'isolement hydrologique du lac dû à la dérivation de la rivière Athabasca induisant un accroissement de sa sensibilité aux dépôts atmosphériques. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ enregistrées au sein de cet intervalle sédimentaire sont similaires au $\delta^{13}\text{C}$ des feux de forêt, du charbon ou encore des particules de suie émises par les moteurs à combustion. Et enfin, un appauvrissement de la signature en $\delta^{13}\text{C}$ du phénanthrène est observable entre 13 cm et la surface de la séquence sédimentaire vers des valeurs similaires à celles mesurées dans la fraction aromatique des AOS et pour le phénanthrène du petcoke. Or, comme la connectivité hydrologique de ce lac a été considérablement réduite, cet appauvrissement en ^{13}C pour le phénanthrène est très probablement dû à un dépôt atmosphérique de petcoke ou de bitume AOS qui est nécessairement d'origine anthropique. L'outil analytique de CSIA sur HAP spécifique a permis, conjointement à l'utilisation d'indicateurs de sources de MO et d'HAP, d'identifier une source pétrogénique récente dans les deux lacs étudiés ici. De plus, les mesures de $\delta^{13}\text{C}$ au niveau moléculaire ont permis d'affiner l'identification en cernant les particules de bitume AOS et/ou de petcoke comme sources probables de cette augmentation d'apport pétrogénique. En revanche, une question reste en suspend, à savoir laquelle de ces deux sources pétrogéniques (c.-à-d., particule de bitume AOS ou petcoke) contribue le plus à l'enregistrement sédimentaire récent d'HAP dans ces deux lacs. C'est l'application de CSHIA en parallèle à celle de CSCIA qui va permettre de répondre à cette question.

3.1.3 Couplage du $\delta^2\text{H}$: raffinement de l'identification des sources

Dans le lac PAD23, en raison de la plus grande quantité d'échantillons disponible et du développement des mesures de CSHIA postérieur à l'étude du lac ALE, les mesures des abondances naturelles des isotopes stables de l'hydrogène au niveau moléculaire (c.-à-d., CSHIA) ont également été effectuées sur le phénanthrène afin de raffiner la différenciation de source en doublant la résolution isotopique de l'analyse. De manière générale, les résultats

obtenus révèlent un comportement antagoniste à ce qui a été observé pour le profil de $\delta^{13}\text{C}$ du phénanthrène. La tendance générale à l'enrichissement de la signature $\delta^2\text{H}$ se dirige vers les valeurs des sources de feux de forêt et de petcoke (Section III, Article 3, Table 1) en revanche si l'on associe l'évolution des signatures en $\delta^{13}\text{C}$ à l'interprétation des sources influentes, c'est la source de petcoke qui semble être la candidate la plus appropriée pour expliquer le changement conjoint de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ observé sur le dessus de la séquence sédimentaire de PAD23.

Ainsi l'augmentation de la résolution isotopique à des fins de différenciation de sources d'HAP dans le lac PAD23 a permis de raffiner l'interprétation en suggérant la source de petcoke comme étant à l'origine du changement de source observé en surface de la séquence sédimentaire. Cinq sources potentielles différentes ont été considérées ici (Section III, Article 3, Table 1) et les sources de feux de forêt, particule de bitume AOS et particule de petcoke ont été retenues pour expliquer le dépôt de phénanthrène dans ce lac. En effet, la seule association de ces trois sources a permis de contraindre les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ observées tout au long de la séquence sédimentaire. Une discussion plus détaillée des sources considérée pour le lac PAD23 se trouve dans l'article 3 et ses annexes (Section III, Article 3).

3.1.4 Dimension quantitative par modèle de mélange isotopique

Afin d'apporter une dimension quantitative à la différenciation de sources d'HAP dans le lac PAD23, des modèles de mélange isotopique intégrant trois sources comportant chacune deux signatures isotopiques distinctes ont été appliqués. Dans un premier temps, une approche bayésienne en utilisant le modèle codé en R (c.-à-d., SIAR) (Parnell *et al.*, 2010) a été appliquée afin de prendre en compte la variabilité intra source des signatures $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ pour les trois sources sélectionnées. Dans un second temps, ce modèle a été comparé avec les sorties d'un modèle multivarié linéaire de mélange isotopique (c.-à-d., Isosource) (Phillips *et al.*, 2003) communément appliqué dans les contextes de différenciation de sources de contaminant.

3.1.5 Validation de l'approche de modélisation

Pour valider l'utilisation de modèles de mélange isotopique et tel que recommandé par Phillips *et al.* (2014), les points de mesures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$) pour les différentes couches sédimentaires ainsi que les signatures isotopiques ($\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$) des sources sélectionnées ont été représentés dans un graphique de corrélation à double entrée avec en

axe des ordonnées les valeurs de $\delta^{2\text{H}}$ et en axe des abscisses les valeurs de $\delta^{13\text{C}}$ (Section III, Article 3, Figure 3a et S4a). Ce type de représentation graphique permet de vérifier si les mesures effectuées sur les échantillons peuvent être expliqués par la contribution des différentes sources considérées. Ainsi les sources permettent de produire ce que l'on appelle un polygone de mélange et, les points de mesures des échantillons, pour pouvoir être expliqués par celles-ci doivent se retrouver à l'intérieur de la zone dessinée par ce polygone. En règle générale, le polygone de mélange est formé par les moyennes des valeurs isotopiques des sources en présence, dans le cas de l'utilisation d'un modèle bayésien qui permet la propagation de la variabilité isotopique intra-source spécifique aux deux isotopes mesurés, une approche légèrement différente a dû être mise en œuvre.

Ainsi, tel que suggéré par J. A Smith *et al.* (2013), une simulation de Monte-Carlo via le modèle codé en R (J. A. Smith *et al.*, 2013) a permis la simulation de tous les polygones de mélange possibles en testant la capacité d'établissement d'un bilan de masse pour chacun des échantillons à l'intérieur de chaque polygone de mélange simulé. Cette simulation a été appliquée dans un premier temps sur les distributions des mesures isotopiques obtenues pour le jeu de sources sélectionné (Section III, Article 3, Figure 3a). Dans un deuxième temps, et afin d'exploiter au maximum les possibilités de l'approche bayésienne la variabilité du $\delta^{2\text{H}}$ pour la source « feux de forêt » a été extrapolée à $\pm 20\text{‰}$ (Section III, Article 3, Figure S4a). En effet, la valeur isotopique pour cette source représente une bonne moyenne puisqu'elle intègre environ 200 ans de dépôt de phénanthrène précédent le 19^{ème} siècle (c.-à-d., l'intervalle sédimentaire de 22 à 40 cm de profondeur d'un lac situé dans le nord-ouest du Saskatchewan). En revanche, en raison du faible nombre d'échantillons différents mesurés en $\delta^{2\text{H}}$ pour cette source (c.-à-d., n=1) et du lissage de la valeur dû à l'effet de moyenne, il a été considéré que la distribution de la signature en $\delta^{2\text{H}}$ obtenue par l'analyse de ce seul échantillon n'était pas représentative de l'hétérogénéité naturelle de la signature de cette source.

Brièvement, les échantillons mesurés dans les différentes couches sédimentaires se trouvent relativement bien compris à l'intérieur des 95 % de la région de mélange isotopique simulée. En revanche, les couches inférieures de la séquence sédimentaire, qui semblent avoir enregistré majoritairement un apport de phénanthrène issu du bitume transporté et déposé lors des épisodes de crues de la rivière Athabasca, se trouvent légèrement à l'extérieur des 95 % de la région de mélange isotopique. Ceci dit, ces échantillons se trouvent relativement proche de la source AOS et il est possible que la distribution isotopique des signatures $\delta^{13\text{C}}$ et $\delta^{2\text{H}}$ compilée pour cette source ne couvre pas intégralement son hétérogénéité isotopique naturelle,

expliquant ainsi ce léger décalage dans l'espace isotopique modélisé. La comparaison des deux simulations ne semble pas révéler d'impact majeur quant à la validation de l'utilisation d'un modèle de mélange isotopique (Section III, Article 3, Figure 3a, S4a). Une discussion plus détaillée des régions de mélange modélisées se trouve dans l'annexe de l'article 3 (Section III, Article 3).

3.1.6 Comparaisons des résultats de modélisation : Approche bayésienne vs linéaire multivariée

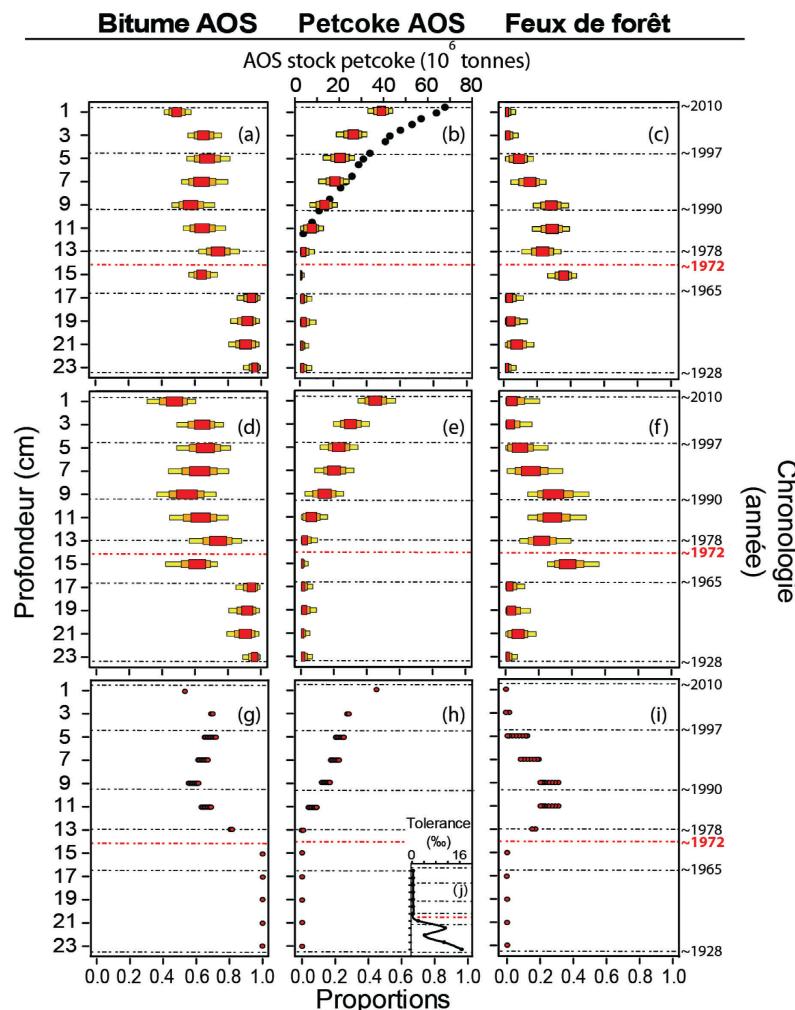


Figure 4.3 : Profils stratigraphiques pour PAD23 des proportions de phénanthrène issues du dépôt de : a) particules de bitume AOS, b) particules de petcoke, c) de résidus de combustion du bois durant les feux de forêt modélisés par SIAR. a), b) et c) : paramétré avec les distributions des doubles signatures isotopiques des différentes sources considérées. d), e) et f) : paramétré avec les distributions des doubles signatures isotopiques des différentes sources considérées et l'extrapolation de la distribution du $\delta^{2}\text{H}$ (c.-à-d., 20 ‰) pour les feux de forêt. g), h) et i) : modélisés par Isosource avec j) représentant la tolérance autorisée pour le modèle Isosource en fonction de la profondeur dans la séquence sédimentaire. Les cercles pleins noirs à la figure b) représente l'évolution historique des stocks de petcoke de la région des AOS (ERCB, 2013).

Les trois jeux de sorties de modèles sont présentés à la Figure 4.3. Dans un premier temps, il est notable que la comparaison des proportions modélisées par SIAR alimenté avec les signatures isotopiques des sources mesurées (Figure 4.3a, b, c) et avec l'extrapolation de la signature en $\delta^2\text{H}$ du phénanthrène provenant des feux de forêt (Figure 4.3e, f, g) montre une bonne corrélation. En effet, les proportions modélisées pour les trois sources tout au long de la séquence sédimentaire révèlent les mêmes tendances avec une prépondérance de la source AOS lorsque PAD23 était connecté hydrologiquement à la rivière Athabasca, une augmentation de l'influence des feux de forêt au milieu de la carotte (c.-à-d., entre 15 et 9 cm de profondeur) et enfin une augmentation progressive de l'influence des particules de petcoke dans les 13 cm supérieurs de sédiment. Les sorties du modèle SIAR intégrant l'extrapolation du $\delta^2\text{H}$ des feux de forêt révèlent des intervalles de crédibilité légèrement plus larges que le modèle utilisant uniquement les données isotopiques mesurées des sources. Cette différence nous permet d'observer la capacité du modèle bayésien à propager efficacement l'hétérogénéité des distributions des signatures isotopiques de sources afin d'obtenir des intervalles de crédibilité plutôt que des solutions particulières comme celles obtenues avec un modèle à résolution numérique linéaire multivariée.

La comparaison des sorties de modèle d'Isosource (c.-à-d., modèle linéaire multivarié) (Figure 4.3g, h, i) avec celles observées pour SIAR (c.-à-d., modèle bayésien) révèle une cohérence entre les ordres de grandeur des proportions issues des deux approches bien qu'Isosource ne permette qu'une représentation de cas particuliers de l'ensemble des solutions modélisé par SIAR. Cette correspondance observée, conforte la validité des intervalles de crédibilités obtenus avec SIAR. Il est également notable que dans le cas du modèle Isosource la seule manière d'intégrer l'hétérogénéité des signatures isotopiques des sources passe par la variation du paramètre de tolérance du modèle. Ce paramètre (Figure 4.3j) permet au modèle d'accepter la résolution du bilan de masse isotopique pour un point d'échantillonnage donné avec un certain écart (c.-à-d., tolérance) entre la signature isotopique moyenne attribuée à la source et la signature isotopique nécessaire à la résolution du bilan de masse. Ce type de paramètre peut éventuellement s'apparenter à la propagation de la distribution des valeurs isotopiques utilisée dans le cas de SIAR à la différence près que le modèle bayésien permet d'attribuer des distributions spécifiques aux sources et aux différents isotopes mesurés. Ainsi, pour en revenir à Isosource, ce paramètre de tolérance a été systématiquement fixé au minimum pour éviter un forçage du modèle. Il est cependant notable qu'en dessous de 13 cm de profondeur celui-ci a dû être considérablement augmenté en raison de la légère excentricité

des points d'échantillons de sédiments par rapport à la source AOS dans l'espace isotopique modélisé (Section III, Article 3, Figure S3a, b).

De manière générale, l'approche bayésienne a permis la résolution de ce système de mélange isotopique de source tout au long de PAD23 sans aucunement forcer les données et en propageant la variabilité isotopique naturelle des sources considérées à travers le modèle. Cette approche a permis d'obtenir des intervalles de crédibilité plutôt que des solutions uniques peu représentatives de la réalité. Il a ainsi été montré que l'influence de la source de particule de petcoke dans les 13 cm supérieurs de sédiment augmentait jusqu'à une proportion de 35 % au minimum à l'interface eau/sédiment si l'on considère la limite inférieure des 95 % de l'intervalle de crédibilité dans le cas de la modélisation incluant l'extrapolation du $\delta^2\text{H}$ des feux de forêt. Une description plus détaillée des tendances et proportions issues des différentes approches de modélisation peut être trouvée à l'article 3 et ses annexes (Section III, Article 3).

Les différents profils d'indicateurs géochimiques et isotopiques ainsi que les différentes approches de modélisations de mélange isotopiques appliquées dans le contexte de l'étude du système environnemental de PAD23 ont permis de reconstruire l'histoire de la dynamique hydrologique de ce lac concordant avec ce qui avait déjà été rapporté par Hall *et al.* (2012). Cette variation de l'état hydrologique de PAD23 additionnée de sa situation géographique directement en aval éolien (Kurek *et al.*, 2013) du cœur des opérations d'extraction du bitume l'a rendu plus sensible à l'enregistrement du dépôt atmosphérique de HAP durant les 40 dernières années et a ainsi permis de révéler une influence croissante des particules de petcoke issues des étapes de valorisation du bitume sur les sites d'extraction. En revanche, ces résultats démontrent également que la rivière Athabasca charrie une quantité considérable d'HAP pétrogéniques (c.-à-d., AOS) d'origine naturelle. Ainsi, pour pouvoir quantifier ces apports atmosphériques de HAP anthropiques au sein des lacs majeurs du PAD (c.-à-d., lac Athabasca, Claire, Baril) il est nécessaire de pouvoir identifier le « background » d'HAP pétrogéniques du PAD. Or bien qu'une information concernant ce « background » pétrogénique provenant du bassin versant de la rivière Athabasca existe déjà (Hall *et al.*, 2012), aucune information à ce jour ne traite du potentiel de la rivière Peace à transporter des HAP pétrogéniques dans le delta.

3.2 Analyse de l'abondance naturelle du ^{14}C sur composés spécifiques (CSRA)

Considérant ce manque d'information au sujet de la contribution potentielle en HAP pétrogénique du bassin versant de la rivière Peace et le fait que la mesure de patrons de concentrations d'HAP seule ne permet pas la différenciation de la part pétrogénique de la part pyrogénique de ces molécules, le développement de techniques alternatives de différenciation et de quantification de sources semble nécessaire à la compréhension de l'apport de ces polluants par la rivière Peace.

3.2.1 Résultats de $\Delta^{14}\text{C}$ sur HAP spécifiques

Ainsi, la technique de mesure des abondances naturelles du carbone radioactif au niveau moléculaire a été testée ici sur des HAP extrait de la séquence sédimentaire de PAD15 afin d'apporter des éléments de réponse quant à la question du potentiel apport pétrogénique d'HAP via le bassin versant de la rivière Peace. Une présentation détaillée de la méthodologie inhérente à cette technique analytique est présentée dans l'article 2 et ses annexes (Section III, Article 2). Les résultats de ces analyses sont présentés à la Figure 4 du même article.

Tel que mentionné dans l'introduction de cette thèse (Section I), la notation du $\Delta^{14}\text{C}$ intègre une correction des potentiels fractionnements isotopiques issus des processus environnementaux et du protocole de purification en laboratoire. Cette correction permet ainsi de considérer les signatures en $\Delta^{14}\text{C}$ comme représentatives de leurs sources d'émissions.

Les résultats des analyses de $\Delta^{14}\text{C}$ sur HAP spécifiques indiquent, pour l'ensemble des groupes d'HAP mesurés, un fort appauvrissement en ^{14}C caractéristique d'une origine fossile. Ces valeurs de $\Delta^{14}\text{C}$ sont comprises entre -962 et -849 ‰ pour les quatre groupes d'HAP et sont relativement homogènes tout au long de la séquence sédimentaire étudiée. Cette homogénéité peut éventuellement être expliquée par la faible résolution stratigraphique de cette analyse due à la nécessité d'analyser des masses importantes de sédiments pour obtenir des mesures fiables. En revanche, les mesures des pourcentages de COT (Figure 5.4), effectuées à plus haute résolution stratigraphique pour ce lac, semblent indiquer un apport de matériel sédimentaire provenant d'un assemblage de sources dans lequel l'origine fluviale est prédominante. De plus, l'augmentation des concentrations $\Sigma\text{HAP}_{\text{alkyl}}$ (Section III, Article 2, Figure 2b) pour la séquence sédimentaire de PAD15 semble indiquer un apport plus important

de ceux-ci lors des périodes de fréquence de crues plus élevées. Il est par conséquent, raisonnable de considérer que l'apport d'HAP pétrogéniques mesuré par CSRA est également associé à la source sédimentaire majoritaire fluviale dans ce lac. Par ailleurs, le caractère fossile du groupe d'HAP perylène et rétène est intéressant, puisque ces deux HAP sont habituellement considérés comme étant des indicateurs moléculaires de processus de formation moderne (Ramdahl, 1983, Tan *et al.*, 1981, Wakeham *et al.*, 1980). Afin d'approfondir cet aspect des données, des analyses de CSRA ont été conduites sur ces deux HAP séparément dans la couche située au milieu de la séquence sédimentaire. Ces analyses individuelles ont pu être effectuées uniquement dans cette couche en raison de la forte quantité d'HAP disponible. Les résultats de ces analyses sont présentés à la Figure 4d de l'article 2 (Section III, Article 2, Figure 4d) et indiquent que le perylène tout comme le rétène sont d'origine majoritairement fossile. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer le caractère fossile de ces molécules.

D'une part, comme ces molécules peuvent être trouvées dans les dépôts de charbon (Kalkreuth *et al.*, 1998, Miranda *et al.*, 1999, Stout *et al.*, 2008) et que des affleurements des formations de Gething et Gates ont été rapportés sur les rives des rivières formant le bassin versant de la rivière Peace (Gibson, 1992, Langenberg, 1983), il est possible que ces deux HAP soient associés à des particules de charbon transportées par la rivière dans les sédiments lors d'épisodes de crues. En effet, une étude effectuée dans le cadre du Northern River Basins Study (Carey *et al.*, 1997) a rapporté des niveaux de concentrations d'HAP élevés dans le bassin versant de la rivière Peace en aval d'affleurements naturels de charbon.

D'autre part, il est probable que le rétène et le perylène se retrouvent dans le dépôt de sables bitumineux Peace - bien qu'ils n'aient pas été mesurés dans le dépôt d'AOS -, et que de potentiels affleurements naturels sur les rives du bassin versant de la rivière Peace soient érodés et transportés vers PAD15 tels que suggérés par Wolfe *et al.*, 2006.

Ceci dit, dans le cas du perylène, il est fortement probable que ce caractère fossile provienne en grande partie des métabolismes bactériens et/ou fongiques utilisant la MO majoritairement fossile du lac (Figure 4.3) synthétisant ainsi des molécules qui incorpore cette même signature fossile.

Ces résultats laissent penser que le rétène n'est pas forcément un bon indicateur de feux de forêt dans cette région. En revanche, son caractère fossile associé à son absence dans le bitume AOS (Ahad *et al.*, 2015) en font potentiellement un bon indicateur des HAP d'origine pétrogénique du bassin versant de la rivière Peace.

3.2.2 Dimension quantitative

Afin de quantifier la part fossile de la part moderne des HAP, une équation de bilan de masse isotopique a été appliquée aux $\Delta^{14}\text{C}$ mesurées à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta^{14}\text{C}_{PAH} = \Delta^{14}\text{C}_{fossile} f_{fossile} + \Delta^{14}\text{C}_{moderne} f_{moderne} \quad (\text{éq. 10})$$

Avec $\Delta^{14}\text{C}_{PAH}$, la valeur de l'abondance du ^{14}C dans le groupe d'HAP considéré, $\Delta^{14}\text{C}_{fossile}$ la valeur de l'abondance du ^{14}C fossile soit -1000 ‰, $\Delta^{14}\text{C}_{moderne}$ la valeur de l'abondance du ^{14}C métabolisée par la biomasse contemporaine, $f_{moderne}$ et $f_{fossile}$ les fractions d'HAP dérivées de sources modernes et fossiles. Comme la production de ^{14}C se fait dans l'atmosphère et que son intégration dans la biomasse se fait par le biais des chaînes trophiques en commençant par la fixation du CO_2 par photosynthèse, la signature $\Delta^{14}\text{C}$ moderne reflétera la composition en ^{14}C du CO_2 atmosphérique au moment de sa fixation. De plus, en raison de la forte fréquence de feux de forêt dans cette région boréale, les sources d'HAP modernes sont très probablement reliées à la combustion de biomasse. Or la séquence sédimentaire de PAD15 intégrant 50 ans de sédimentation, les HAP issus de la combustion de biomasse devraient, en fonction de l'âge de dépôt, intégrer le pic de $^{14}\text{CO}_2$ atmosphérique des années 60 issu des essais nucléaires effectués dans la haute atmosphère (Quarta *et al.*, 2005). Par conséquent, trois valeurs théoriques différentes du $\Delta^{14}\text{C}_{moderne}$ ont été estimées pour chacune des couches sédimentaires étudiées. Une explication de l'approche théorique de l'estimation de ces $\Delta^{14}\text{C}_{moderne}$ se trouve dans l'article 2 et ses annexes (Section III, Article 2).

Les fractions de carbone moderne pour les quatre groupes d'HAP d'intérêts sont toutes très faibles avec une moyenne de 7 % intégrant tous les groupes d'HAP dans l'ensemble de la séquence sédimentaire. Cette équation de bilan de masse isotopique, conjointement avec les profils stratigraphiques de concentration en HAP ainsi que les ratios diagnostiques observés indiquent qu'un apport majeur d'HAP fossile (c.-à-d., 93 % des HAP alkylés) est déposé dans PAD15 lors des événements de crues de la rivière Peace. Cet apport, de par la forte connectivité hydrologique du PAD, peut atteindre les lacs Athabasca et Claire contribuant ainsi de manière naturelle au bruit de fond d'HAP alkylés mesurés dans ce delta.

4. Conclusions, apports scientifiques et perspectives

Ces travaux de recherche ont permis de montrer le potentiel des techniques de CSIA appliquées sur des HAP dans des archives sédimentaires lacustres dans le but de reconstruire l'évolution temporelle de la contribution des différentes sources d'émissions dans la région des sables bitumineux de l'Athabasca (Section III, Articles 1, 2 et 3). Il a pu être mis en évidence que l'ajout de la connaissance hydrodynamique des lacs du PAD permettait de différencier les apports d'HAP pétrogéniques naturels de ceux ayant une origine anthropique (Section III, Articles 2 et 3). Les mesures de CSRA effectuées dans PAD15 ont permis d'enrichir la connaissance du bruit de fond naturel d'HAP dans le PAD (Section III, Article 2). Et enfin, les doubles mesures de CSIA dans PAD23 ont permis de révéler l'existence de transport sur longue distance d'HAP provenant des activités industrielles pétrolières de la région (Section III, Article 3).

4.1 Apports et perspectives scientifiques analytiques

D'un point de vue analytique et méthodologique, ces travaux de recherche ont démontré la validité de l'approche d'assemblages de carottes sédimentaire d'un même lac pour obtenir suffisamment de matériel afin d'effectuer des analyses de CSIA intégrant une dimension temporelle (Section IV). Il est cependant évidant que ce type d'approche pourrait bénéficier de l'apport de l'imagerie à haute résolution (c.-à-d., tomodensitométrie, radiographie, microscopie éléctronique) ou encore de l'étude des propriétés physiques du sédiment (c.-à-d., susceptibilité magnétique) afin d'obtenir de potentiels repères stratigraphiques permettant d'assembler de manière plus précise les différentes carottes de sédiments échantillonnées. Une deuxième approche alternative d'échantillonnage serait d'utiliser un carottier à boîte régulièrement utilisé en océanographie afin de prélever de plus grande quantité d'échantillon. Cependant, ce type de matériel d'échantillonnage nécessite une logistique beaucoup plus lourde.

Dans un deuxième temps, ces travaux de recherche ont contribué à améliorer les méthodes pour mesurer l'abondance isotopique sur HAP spécifiques dans des matrices sédimentaires contenant une fraction organique aromatique à forte variabilité moléculaire (Section III, Articles 1, 2 et 3, Section V, Annexe 2). En revanche, les mesures de CSCIA et CSHIA n'ont pu être effectuées que sur trois HAP pour ALE et un seul pour PAD23, ce qui suggère qu'une grande voie de développement méthodologique de purification reste ouverte qui

bénéficierait de futures recherches incluant les méthodes de purifications par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), extraction en phase solide dispersée (c.-à-d., dSPE), PcGC ou par chromatographie de gel de perméation par exemple..

Dans un troisième temps, ces travaux de recherche ont prouvé la faisabilité de la mesure de $\delta^2\text{H}$ sur HAP spécifiques au sein d'archives environnementales naturelles en apportant une méthodologie analytique (Section III, Article 3). Il n'en reste pas moins que des développements méthodologiques de purification des HAP compris dans les matrices sédimentaires ainsi qu'une amélioration technique du réacteur de conversion thermique permettraient d'augmenter le nombre d'HAP mesurés dans ce type de contexte scientifique.

4.2 Apports et perspectives scientifiques : différenciation de sources d'HAP

Ces travaux de recherche ont permis de montrer que l'utilisation des mesures de l'abondance isotopiques sur HAP spécifiques permet de raffiner la différenciation de sources d'HAP basée sur les mesures de patrons de concentrations. En effet, les mesures du $\delta^{13}\text{C}$ sur les dibenzothiophène, C1-fluorène et rétène effectuées en parallèle des analyses de concentrations d'HAP dans la carotte du lac ALE ont permis de révéler un apport atmosphérique de particules de bitume AOS ou particules de petcoke en augmentation depuis les 30 dernières années, concomitant avec l'accroissement des activités pétrolières industrielles de la région ayant lieu à 55 km au nord-ouest. (Section III, Article 1). Il est à noter cependant que la découverte de l'influence de l'émission des particules de petcoke n'a été faite que dans le cadre de l'article 3 de ces travaux de recherche (Section III, Article 3). Ainsi, aucune mention spécifique de cette source n'a été faite dans l'article 1 (Section III, Article 1).

La mesure des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ sur différentes sources d'émissions dans la région à clairement révélée et confirmée le gain de résolution (Sun *et al.*, 2003a) apporté par cette double analyse isotopique en différenciant la source de petcoke de celle du bitume brut (Section III, Article 3). Cependant, bien que les sources d'émissions les plus probables de la région aient pu être caractérisées isotopiquement, il n'en reste pas moins que la variabilité de la signature isotopique des feux de forêt et du charbon pétrogénique pourrait bénéficier d'analyse de CSIA supplémentaire afin de mieux contraindre leurs signatures isotopiques respectives. De plus, la possibilité de la contribution d'HAP dérivés de la combustion de tourbe – abondante dans cette région (Flannigan *et al.*, 2009) – reste une source potentielle à prendre en compte également.

De la même manière, le couplage des mesures du $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ sur le phénanthrène dans la carotte de PAD23 a permis de confirmer l'origine fluviale des apports de bitume naturel avant le commencement des opérations d'exploitation du bitume et a également révélé l'augmentation de l'apport d'une source anthropique très probablement liée à l'émission de particules de petcoke par l'industrie pétrolière (Section III, Article 3).

L'utilisation d'un modèle bayésien de mélange isotopique (Parnell *et al.*, 2010) sur les profils des doubles signatures isotopiques du phénanthrène a permis de quantifier un minimum de 35 % de phénanthrène provenant des dépôts de particule de petcoke dans la partie récente de la séquence sédimentaire de PAD23. De plus, la comparaison de l'approche de modélisation bayésienne (Parnell *et al.*, 2010) avec celle plus classique linéaire et multivariée (Phillips *et al.*, 2003) a permis de montrer la pertinence des statistiques bayésiennes appliquées à la différenciation de sources de contaminants en milieu naturel. En effet, l'approche bayésienne permet la propagation de la variabilité isotopique des sources à travers le modèle. Cette approche permet d'obtenir des intervalles de crédibilité de proportions de sources plutôt que des cas particuliers (c.-à-d., pour l'approche linéaire multivariée) reflétant mal la variabilité isotopique dans le contexte de systèmes environnementaux naturels (Section III, Article 3).

Les doubles mesures de CSIA ont également permis d'apporter des informations supplémentaires quant à l'étendue géographique du dépôt des HAP reliée aux activités d'extraction du bitume (Section III, Article 3). En effet, jusqu'au jour d'aujourd'hui la distance maximale mesurée pour l'impact de l'émission d'HAP par l'industrie pétrolière était de 90 km (Kurek *et al.*, 2013) identifiée par l'analyse des patrons de concentrations d'HAP uniquement, sous-estimant ainsi la contribution des feux de forêt dans la région. Dans cette étude, de par la distance du lac PAD23 au centre des opérations des AOS, il a été révélé la première occurrence d'impact de l'émission d'HAP liée à l'exploitation des sables bitumineux à longue distance. Le transport particulier est également tout à fait envisageable sur des distances encore plus longues comme reporté pour les poussières sahariennes retrouvées en Amérique du Sud et en Europe (Perez *et al.*, 2012, Prospero, 1996, Swap *et al.*, 1992). Ainsi, l'étendue du dépôt des HAP liées à l'industrie pétrolière dans cette région bénéficierait de l'étude de lacs encore plus éloignés que PAD23, à savoir entre le PAD et la mer de Beaufort en région arctique.

Les analyses de CSRA dans la carotte de PAD15 ont révélé, l'existence d'un apport considérable d'HAP pétrogéniques dans le PAD via le bassin versant de la rivière Peace (Section III, Article 2). Ces résultats sont d'une importance capitale puisque la connaissance du

bruit de fond de HAP dans le PAD est nécessaire pour pouvoir déconvoluer les émissions d'HAP dû à l'industrie pétrolière de celles apportées naturellement par les bassins versants alimentant ce delta.

Ces mêmes analyses ont également indiqué que le rétène, habituellement considéré comme un biomarqueur de la combustion de bois (Ramdahl, 1983), ne peut être utilisé comme tel dans le secteur Peace du PAD puisqu'il est quasiment entièrement pétrogénique (Section III, Article 2). En outre, le caractère pétrogénique de ce HAP particulier suggère qu'il pourrait être utilisé en tant qu'indicateur d'apport d'HAP provenant du bassin versant de la rivière Peace puisqu'il n'est pas retrouvé dans les AOS (Ahad *et al.*, 2015) qui représente la source principale d'HAP pétrogéniques provenant du bassin versant de la rivière Athabasca (Section III, Articles 1 et 3).

4.3 Apports aux parties prenantes publiques et privées

Suite aux présents travaux de recherche, ainsi qu'à ceux menés par d'autres équipes au cours des dernières années et bien que les concentrations en HAP issues de l'industrie des AOS n'excèdent pas les seuils de concentrations fixées par le gouvernement fédéral (CCME, 2002), un certain nombre de recommandations peuvent être faites aux parties prenantes tant au niveau public que privé.

4.3.1 Au niveau public

En raison des quantités significatives d'HAP alkylés mesurées dans la grande région des AOS et les publications relativement récentes démontrant la toxicité de ce groupe moléculaire (Meyer *et al.*, 2014, Vondráček *et al.*, 2007), il serait nécessaire d'approfondir le sujet de l'écotoxicologie de ces molécules et de mettre en place de la même manière que pour les HAP non substitués des seuils limites de concentrations dans l'environnement. De plus, l'effet de synergie prenant en compte l'effet toxicologique conjoint de toutes ces molécules gagnerait à être approfondi, afin d'ajuster les normes existantes.

Considérant le sujet controversé de l'exploitation des sables bitumineux et de l'estimation des émissions d'HAP associées (Parajulee *et al.*, 2014a), un contrôle plus accru des reports d'émissions soumis au National Inventory Pollutant Release par les compagnies en présence devrait être implémenté. Il serait potentiellement intéressant de déléguer entièrement

cette tâche à un organisme public pour apporter un peu plus de transparence et de fiabilité aux données estimées.

L'implémentation relativement récente du plan conjoint Alberta-Canada de surveillance environnementale des sables bitumineux (c.-à-d., Joint Oilsands Monitoring Plan) bénéficierait grandement de l'incorporation des techniques isotopiques de différenciation de sources développées au cours de ces travaux de recherche, puisque pour le moment des mesures de concentrations uniquement sont effectuées et que celles-ci ne permettent pas la différenciation de sources dans ce contexte environnemental particulier.

De plus, étant donné que l'érosion éolienne des mines à ciel ouvert (c.-à-d., poussières de bitume et petcoke) semble être la source principale d'émissions de HAP issu de l'industrie des AOS, le prélèvement d'échantillons de neige dans le cadre de ce programme de surveillance n'est pas forcément approprié puisqu'il peut sous-estimer l'émission de poussière. En effet, le couvert neigeux et les faibles températures hivernales peuvent être en mesure de limiter l'érosion éolienne. Par conséquent, un plus grand nombre de sédiments de lacs devraient être collectés afin de pouvoir mesurer cette voie d'émission. L'ajout de lacs d'études devrait se faire suivant un axe sud-nord en raison des vents dominants de cette région provenant majoritairement du Sud (Section III, Article 3) et la zone d'échantillonnage devrait s'étendre au nord du PAD puisque des phénomènes de transport sur longues distances d'HAP semblent avoir lieu dans cette région (Section III, Article 3).

4.3.2 Au niveau privé

Tel que suggéré par le plan conjoint Alberta-Canada de surveillance environnementale des sables bitumineux, les industries devraient faciliter l'accès à l'échantillonnage des sources potentielles d'HAP afin de raffiner encore plus avant la caractérisation des sources d'émissions.

De plus, considérant la prépondérance très probable d'émissions de particules de petcoke révélée par ces travaux de recherche (Section III, Article 3), des mesures simples rapides et peu couteuses pourraient être mises en oeuvre pour les limiter telles que le recouvrement des piles de stockage de petcoke et l'arrêt de l'utilisation de ce sous-produit de raffinage comme revêtement des pistes dans les mines à ciel ouvert.

RÉFÉRENCES

- Ahad JME, Gammon PR, Gobeil C, Jautzy J, Krupa S, Savard MM & Studabaker WB (2014) Evaporative emissions from tailings ponds are not likely an important source of airborne PAHs in the Athabasca oil sands region. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 111(24):E2439. Doi: 10.1073/pnas.1403515111
- Ahad JME, Ganeshram RS, Bryant CL, Cisneros-Dozal LM, Ascough PL, Fallick AE & Slater GF (2011) Sources of n-alkanes in an urbanized estuary: Insights from molecular distributions and compound-specific stable and radiocarbon isotopes. *Mar. Chem.* 126(1-4):239-249. Doi: 10.1016/j.marchem.2011.06.002
- Ahad JME, Jautzy J, Cumming BF, Das B, Kingsbury M, Laird KR & Sanei H (2015) Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to northwestern Saskatchewan lakes east of the Athabasca oil sands. *Org. Geochem.* (80):35-45. Doi:
- Ahad JME, Lollar BS, Edwards EA, Slater GF & Sleep BE (2000) Carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of toluene: Implications for intrinsic bioremediation. *Environ. Sci. and Technol.* 34(5):892-896. Doi: 10.1021/es990797y
- Ahad JME & Pakdel H (2013) Direct evaluation of in situ biodegradation in Athabasca oil sands tailings ponds using natural abundance radiocarbon. *Environ. Sci. Technol.* 47(18):10214-10222. Doi: 10.1021/es402302z
- Ahad JME, Pakdel H, Savard MM, Simard MC & Smirnoff A (2012) Extraction, separation, and intramolecular carbon isotope characterization of Athabasca oil sands acids in environmental samples. *Anal. Chem.* 84(23):10419-10425. Doi: 10.1021/ac302680y
- Alberta SRD (2012) *Historical wildfire perimeter data : 1931-2011*. Alberta Environment and Sustainable Resource Development, Edmonton), <http://srd.alberta.ca/Wildfire/WildfireStatus/HistoricalWildfireInformation/SpatialWildfireData.aspx> (Consulté le January 18, 2013)
- Alberts JJ, Griffin C, Gwynne K & Leversee GJ (1994) Binding of natural humic matter to polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of the southeastern United States. *Water Sci. Technol.* 30(10 pt 10):199-205. Doi:
- Appleby PG (2002) Chronostratigraphic Techniques in Recent Sediments. *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*, (Developments in Paleoenvironmental Research, Last WM & Smol JP (Édit.) Springer Netherlands, Vol 1. p 171-203.
- Appleby PG, Nolan PJ, Gifford DW, Godfrey MJ, Oldfield F, Anderson NJ & Battarbee RW (1986) ^{210}Pb dating by low background gamma counting. *Hydrobiologia* 143(1):21-27.

Doi: 10.1007/bf00026640

Appleby PG, Richardson N & Nolan PJ (1992) Self-absorption corrections for well-type germanium detectors. *Nucl. Instrum. Meth., B* 71(2):228-233.
Doi: 10.1016/0168-583X(92)95328-O

Augusto S, Máguas C, Matos J, Pereira MJ & Branquinho C (2010) Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: A comparison with soil, air and pine needles. *Environ. Pollut.* 158(2):483-489.
Doi: 10.1016/j.envpol.2009.08.016

Avnimelech Y, Ritvo G, Meijer LE & Kochba M (2001) Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. *Aquacult. Eng.* 25(1):25-33.
Doi: 10.1016/s0144-8609(01)00068-1

Bade DL, Pace ML, Cole JJ & Carpenter SR (2006) Can algal photosynthetic inorganic carbon isotope fractionation be predicted in lakes using existing models? *Aquat. Sci.* 68(2):142-153.
Doi: 10.1007/s00027-006-0818-5

Badger MR & Price GD (1992) The CO₂ concentrating mechanism in cyanobacteria and microalgae. *Physiol. Plantarum* 84(4):606-615.
Doi: 10.1111/j.1399-3054.1992.tb04711.x

Ballantine DC, Macko SA, Turekian VC, Gilhooly WP & Martincigh B (1996) Compound specific isotope analysis of fatty acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols: Implications for biomass burning. *Org. Geochem.* 25(1-2 -2 pt 5):97-104.
Doi: 10.1016/S0146-6380(96)00110-6

Balliache NIM (2011) *Isotopic and molecular studies of biodegraded oils and the development of chemical proxies for monitoring in situ upgrading of bitumen*. Ph.D. (University of Calgary, Calgary). 368 p(Consulté le August 2011)

Bates TS & Carpenter R (1979) Organo-sulfur compounds in sediments of the Puget Sound basin. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 43(8):1209-1221.
Doi: 10.1016/0016-7037(79)90113-3

Bechtel A, Gruber W, Sachsenhofer RF, Gratzer R & Püttmann W (2001) Organic geochemical and stable carbon isotopic investigation of coals formed in low-lying and raised mires within the Eastern Alps (Austria). *Org. Geochem.* 32(11):1289-1310.
Doi: 10.1016/S0146-6380(01)00101-2

Bednarski JM (1997) Quaternary geology along the shield margin, northeastern Alberta. *Bulletin of the Geological Survey of Canada* (500):81-105.
Doi:

Begley IS & Scrimgeour CM (1997) High-Precision δ₂H and δ₁₈O Measurement for Water and Volatile Organic Compounds by Continuous-Flow Pyrolysis Isotope Ratio Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 69(8):1530-1535.
Doi: 10.1021/ac960935r

Benner BA (1995) Distinguishing the contributions of residential wood combustion and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environ. Sci. Technol.* 29(9):2382-2389.
Doi: 10.1021/es00009a034

Benoy G, Cash K, McCauley E & Wrona F (2007) Carbon dynamics in lakes of the boreal forest under a changing climate. *Environ. Rev.* 15(1):175-189.
Doi: 10.1139/A07-006

Bergeron Y (2004) Is regulated even-aged management the right strategy for the Canadian boreal forest? *Forest. Chron.* 80(4):458-462.
Doi: 10.5558/tfc80458-4

Bergmann FD, Abu Laban NMFH, Meyer AH, Elsner M & Meckenstock RU (2011) Dual (C, H) isotope fractionation in anaerobic low molecular weight (poly)aromatic hydrocarbon (PAH) degradation: Potential for field studies and mechanistic implications. *Environ. Sci. Technol.* 45(16):6947-6953.
Doi: 10.1021/es201096j

Blasco M, Domeño C & Nerín C (2006) Use of lichens as pollution biomonitoring in remote areas: Comparison of PAHs extracted from lichens and atmospheric particles sampled in and around the Somport tunnel (Pyrenees). *Environ. Sci. Technol.* 40(20):6384-6391.
Doi: 10.1021/es0601484

Boffetta P, Jourenkova N & Gustavsson P (1997) Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Cause Control* 8(3):444-472.
Doi: 10.1023/A:1018465507029

Böhm H, Jander H & Tanke D (1998) PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures: Modeling and experiment. *Symposium (International) on Combustion* 27(1):1605-1612.
Doi: 10.1016/s0082-0784(98)80570-5

Boström CE, Gerde P, Hanberg A, Jernström B, Johansson C, Kyrklund T, Rannug A, Törnqvist M, Victorin K & Westerholm R (2002) Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environ. Health Persp.* 110(SUPPL. 3):451-488.
Doi: 10.1289/ehp.02110s3451

Budge SM, Wooller MJ, Springer AM, Iverson SJ, McRoy CP & Divoky GJ (2008) Tracing carbon flow in an arctic marine food web using fatty acid-stable isotope analysis. *Oecologia* 157(1):117-129.
Doi: 10.1007/s00442-008-1053-7

Buscheck T, Kuder T, Philp P, Kolhatkar R & Klinchuch L (2009) Two-dimensional compound-specific isotope analysis to assess remediation system effectiveness. (Baltimore, MD. CAPP (2014) Crude oil, forecast, markets & transportation.).

Carey JH, Cordeiro OTR & Brownlee BG (1997) Distribution of contaminants in the water, sediment and biota in the Peace, Athabasca and Slave River Basins : present levels and predicted future trends. (Northern River Basins Study, Edmonton, AB), p 16.

CCME (2002) *Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), Sediment Quality Guidelines, Environment Canada, 2002*.Winnipeg), <http://st-ts.ccme.ca/?chems=all&chapters=3> (Consulté le September 25, 2014)

Cerling TE, Solomon DK, Quade J & Bowman JR (1991) On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 55(11):3403-3405.
Doi: 10.1016/0016-7037(91)90498-T

Chappaz A, Gobeil C & Tessier A (2008) Geochemical and anthropogenic enrichments of Mo in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 72(1):170-184.
Doi: 10.1016/j.gca.2007.10.014

Chartrand MMG, Hirschorn SK, Lacrampe-Couloume G & Sherwood Lollar B (2007) Compound-specific hydrogen isotope analysis of 1,2-dichloroethane: potential for delineating source and fate of chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater. *Rapid Commun. Mass Sp.* 21(12):1841-1847.
Doi: 10.1002/rcm.3026

Cherkinsky A, Culp RA, Dvoracek DK & Noakes JE (2010) Status of the AMS facility at the University of Georgia. *Nucl. Instrum. Meth B* 268(7–8):867-870.
Doi: 10.1016/j.nimb.2009.10.051

Cherkinsky A, Ravi Prasad GV & Dvoracek D (2013) AMS measurement of samples smaller than 300 µg at center for applied isotope studies, University of Georgia. *Nucl. Instrum. Meth B* 294:87-90.
Doi: 10.1016/j.nimb.2012.09.030

Cho S, Sharma K, Brassard BW & Hazewinkel R (2014) Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition in the Snowpack of the Athabasca Oil Sands Region of Alberta, Canada. *Water Air Soil Pollut* 225(5):1-16.
Doi: 10.1007/s11270-014-1910-4

Colavecchia MV, Backus SM, Hodson PV & Parrott JL (2004) Toxicity of oil sands to early life stages of fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.* 23(7):1709-1718.
Doi: 10.1039/C1EM10563A

Comans RNJ, Middelburg JJ, Zonderhuis J, Woittiez JRW, De Lange GJ, Das HA & Van Der Weijden CH (1989) Mobilization of radiocaesium in pore water of lake sediments. *Nature* 339(6223):367-369.
Doi: 10.1038/339367a0

Conly FM, Crosley RW & Headley JV (2002) Characterizing sediment sources and natural hydrocarbon inputs in the lower Athabasca River, Canada. *J. Environ. Eng. Sci.* 1(3):187-199.
Doi: 10.1139/s02-013

Culp JM, Lowell RB & Cash KJ (2000) Integrating mesocosm experiments with field and laboratory studies to generate weight-of-evidence risk assessments for large rivers. *Environ. Toxicol. Chem.* 19(4 II):1167-1173.
Doi: 10.1002/etc.5620190450

Currie LA, Eglinton TI, Benner Jr BA & Pearson A (1997) Radiocarbon “dating” of individual chemical compounds in atmospheric aerosol: First results comparing direct isotopic and multivariate statistical apportionment of specific polycyclic aromatic hydrocarbons. *Nucl. Instrum. Meth B* 123(1–4):475-486.
Doi: 10.1016/S0168-583X(96)00783-5

Darabi P, Pougatch K, Salcudean M & Grecov D (2010) Agglomeration of bitumen-coated coke particles in fluid cokers. *Int. J. Chem. React. Eng.* 8.
Doi: 10.2202/1542-6580.2346

Davis RB, Hess CT, Norton SA, Hanson DW, Hoagland KD & Anderson DS (1984) ^{137}Cs and ^{210}Pb dating of sediments from soft-water lakes in New England (U.S.A.) and Scandinavia, a failure of ^{137}Cs dating. *Chem. Geol.* 44(1-3):151-185.
Doi: 10.1016/0009-2541(84)90071-8

Donahue WF, Allen EW & Schindler DW (2006) Impacts of coal-fired power plants on trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments in central Alberta, Canada. *J. Paleolimnol.* 35(1):111-128.
Doi: 10.1007/s10933-005-7878-8

Dowdeswell E (2011) *A foundation for the future: Building an environmental monitoring system for the Oil Sands.* Environment Canada, Ottawa, Ont.), <http://site.ebrary.com/id/10443472> (Consulté le January 21, 2013)

Eglinton TI, Aluwihare LI, Bauer JE, Druffel ERM & McNichol AP (1996) Gas chromatographic isolation of individual compounds from complex matrices for radiocarbon dating. *Anal. Chem.* 68(5):904-912.
Doi: 10.1021/ac9508513

Elmquist M, Zencak Z & Gustafsson Ö (2007) A 700 year sediment record of black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons near the EMEP air monitoring station in Asvreten, Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 41(20):6926-6932.
Doi: 10.1021/es070546m

Elsner M, Jochmann MA, Hofstetter TB, Hunkeler D, Bernstein A, Schmidt TC & Schimmelmann A (2012) Current challenges in compound-specific stable isotope analysis of environmental organic contaminants. *Anal. Bioanal. Chem.* 403(9):2471-2491.
Doi: 10.1007/s00216-011-5683-y

ERCB (2011) *Alberta's energy reserves 2012.* Energy Resources Conservation board), <http://www.ercb.ca/sts/ST98/ST98-2012.pdf> (Consulté le September 25, 2012)

ERCB (2013) *Alberta's Energy Reserves 2012 and Supply/Demand Outlook 2013-2022.*, <http://www.aer.ca/documents/sts/ST98/ST98-2013.pdf> (Consulté le November 18, 2014)

Erdman JG & Morris DA (1974) Geochemical correlation of Petroleum. *AAPG Bull.* 58(11):2326-2337.
Doi:

Evans MS, Billeck B, Lockhart L, Bechtold JP, Yunker MB & Stern G (2002) PAH sediment studies in Lake Athabasca and the Athabasca River ecosystem related to the Fort McMurray oil sands operations: Sources and trends. *Oil and Hydrocarbons spills III : Modeling, Analysis and Control.*, Witpress (Édit.) Vol 11. p 365-374.

Evans RD & Rigler FH (1980) Measurement of whole lake sediment accumulation and phosphorus retention using ^{210}Pb dating, Bob Lake, Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37(5):817-822.
Doi: 10.1139/f80-110

Farwell AJ, Nero V, Ganshorn K, Leonhardt C, Ciborowski J, MacKinnon M & Dixon DG (2009) The use of stable isotopes ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) to trace exposure to oil sands processed material in the Alberta oil sands region. *J. Toxicol. Environ. Health - Part A: Current Issues* 72(6):385-396.
Doi: 10.1080/15287390802647211

Fasnacht MP & Blough NV (2002) Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. and Technol.* 36(20):4364-4369.
Doi: 10.1021/es025603k

Fasnacht MP & Blough NV (2003) Mechanisms of the Aqueous Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. and Technol.* 37(24):5767-5772.
Doi: 10.1007/s00027-003-0680-7

Fernàndez R, Galarraga F, Benzo Z, Màrquez G, Fernàndez AJ, Requiz MG & Hernàndez J (2011) Lichens as biomonitor for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Caracas Valley, Venezuela. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 91(3):230-240.
Doi: 10.1080/03067310903198478

Feyte S, Gobeil C, Tessier A & Cossa D (2012) Mercury dynamics in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 82(0):92-112.
Doi: 10.1016/j.gca.2011.02.007

Fioresi S & Arce R (2005) Photochemical transformations of benzo[e]pyrane in solution and adsorbed on silica gel and alumina surfaces. *Environ. Sci. and Technol.* 39(10):3646-3655.
Doi: 10.1021/es049192e

Fisher TG, Waterson N, Lowell TV & Hajdas I (2009) Deglaciation ages and meltwater routing in the Fort McMurray region, northeastern Alberta and northwestern Saskatchewan, Canada. *Quat. Sci. Rev.* 28(17-18):1608-1624.
Doi: 10.1016/j.quascirev.2009.02.003

Flannigan M, Stocks B, Turetsky M & Wotton M (2009) Impacts of climate change on fire activity and fire management in the circumboreal forest. *Global Change Biol.* 15(3):549-560.
Doi: 10.1111/j.1365-2486.2008.01660.x

Flynn WW (1968) The determination of low levels of ^{210}Po in environmental materials. *Anal. Chim. Ac.* 43(C):221-227.
Doi: 10.1016/S0003-2670(00)89210-7

Fuller M & Huang Y (2003) Quantifying hydrogen-deuterium exchange of meteoritic dicarboxylic acids during aqueous extraction. *Meteorit. Planet. Sci.* 38(3):357-363.
Doi: 10.1111/j.1945-5100.2003.tb00271.x

Gabos S, Ikonomou MG, Schopflocher D, Fowler BR, White J, Prepas E, Prince D & Chen W (2001) Characteristics of PAHs, PCDD/Fs and PCBs in sediment following forest fires in northern Alberta. *Chemosphere* 43(4-7):709-719.
Doi: 10.1016/S0045-6535(00)00424-0

Galarneau E (2008) Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmos. Environ.* 42(35):8139-8149.
Doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.07.025

Galarneau E, Hollebone BP, Yang Z & Schuster J (2014) Preliminary measurement-based estimates of PAH emissions from oil sands tailings ponds. *Atmos. Environ.* 97(0):332-335.
Doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.08.038

Gallon C, Tessier A, Gobeil C & Beaudin L (2005) Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 69(13):3199-3210.
Doi: 10.1016/j.gca.2005.02.028

Ghosh U, Talley JW & Luthy RG (2001) Particle-scale investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediment. *Environ. Sci. and Technol.* 35(17):3468-3475.
Doi: 10.1021/es0105820

Gibson DW (1992) Stratigraphy, sedimentology, coal geology and depositional environments of the Lower Cretaceous Gething Formation, northeastern British Columbia and west-central Alberta. *Bulletin - Geological Survey of Canada* 431.
Doi:

Grice K, Lu H, Atahan P, Asif M, Hallmann C, Greenwood P, Maslen E, Tulipani S, Williford K & Dodson J (2009) New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 73(21):6531-6543.
Doi: 10.1016/j.gca.2009.07.029

Hall RI, Wolfe BB, Wiklund JA, Edwards TWD, Farwell AJ & Dixon DG (2012) Has Alberta oil sands development altered delivery of polycyclic aromatic compounds to the Peace-Athabasca Delta? *PLoS ONE* 7(9):e46089.
Doi: 10.1371/journal.pone.0046089

Hanedar A, Alp K, Kaynak B, Baek J, Avsar E & Odman MT (2011) Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. *Atmos. Res.* 99(3-4):391-399.
Doi: 10.1016/j.atmosres.2010.11.017

Haritash AK & Kaushik CP (2009) Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.* 169(1-3):1-15.
Doi: 10.1016/j.hazmat.2009.03.137

Hein FJ, Cotterill DK & Berhane H (2000) An Atlas of the Lithofacies of the McMurray Formation. Athabasca Oil Sands Deposit, Northeastern Alberta, Surface and Subsurface. (Alberta Energy and Utilities Board, Alberta Geological Survey., Edmonton).

Heit M, Tan YL & Miller KM (1988) The origin and deposition history of polycyclic aromatic hydrocarbons in the finger lakes region of New York. *Water Air Soil Pollut.* 37(1):85-110.
Doi: 10.1007/bf00226482

Hilkert A, Douthitt C, Schlüter H & Brand W (1999) Isotope ratio monitoring gas chromatography/mass spectrometry of D/H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Sp.* 13(13):1226-1230.
Doi: 10.1002/(SICI)1097-0231(19990715)13:13<1226::AID-RCM575>3.0.CO;2-9

Hinga KR (2003) Degradation rates of low molecular weight PAH correlate with sediment TOC in marine subtidal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 46(4):466-474.
Doi: 10.1016/S0025-326X(02)00459-9

Hites RA, Laflamme RE, Windsor Jr JG, Farrington JW & Deuser WG (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, U.S.A.). *Geochim. Cosmochim. Ac.* 44(6):873-878.
Doi: 10.1016/0016-7037(80)90267-7

Huang H, Bowler BFJ, Oldenburg TBP & Larter SR (2004) The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China. *Org. Geochem.* 35(11-12 SPEC. ISS.):1619-1634.
Doi: 10.1016/j.orggeochem.2004.05.009

Hunkeler D, Andersen N, Aravena R, Bernasconi S & Butler B (2001) Hydrogen and carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of benzene. *Environ. Sci. and Technol.* 35(17):3462-3467.
Doi: 10.1021/es0105111

Institute TAP (2007) Petroleum coke category analysis and hazard characterization. Édit Agency UEP).

Jang H & Etsell TH (2006) Mineralogy and phase transition of oil sands coke ash. *Fuel* 85(10-11):1526-1534.
Doi: 10.1016/j.fuel.2005.12.013

Jautzy J, Ahad JME, Gobeil C & Savard MM (2013) Century-long source apportionment of PAHs in Athabasca oil sands region lakes using diagnostic ratios and compound-specific carbon isotope signatures. *Environ. Sci. Technol.* 47(12):6155-6163.
Doi: 10.1021/es400642e

Jautzy J, Ahad JME, Hall RI, Wiklund JA, Wolfe BB, Gobeil C & Savard MM (Submitted) Source apportionment of background PAHs in the Peace-Athabasca Delta (Alberta, Canada) using molecular level radiocarbon analysis. *Environ. Sci. Technol.*
Doi:

Jha KN, Gray J & Strausz OP (1979) The isotopic composition of carbon in the Alberta oil sand. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 43(9):1571-1573.
Doi: 10.1016/0016-7037(79)90150-9

Jia Q, Al-Ansari N & Knutsson S (2011) Dust generation within the vicinity of Malmberget mine, Sweden. *J. Adv. Sci. Eng. Res.* 90-93:752-759.
Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.90-93.752

Johannessen SC & Macdonald RW (2012) There is no 1954 in that core! Interpreting sedimentation rates and contaminant trends in marine sediment cores. *Mar. Pollut. Bull.* 64(4):675-678.
Doi: 10.1016/j.marpolbul.2012.01.026

Kalantary RR, Badkoubi A, Mohseni-Bandpi A, Esrafil A, Jorfi S, Dehghanifard E & Baneshi MM (2013) Modification of PAHs Biodegradation with Humic Compounds. *Soil Sediment Contam.* 22(2):185-198.
Doi: 10.1080/15320383.2013.722139

Kalkreuth W, Keuser C, Fowler M, Li M, McIntyre D, Püttmann W & Richardson R (1998) The petrology, organic geochemistry and palynology of Tertiary age Eureka Sound Group coals, Arctic Canada. *Org. Geochem.* 29(1-3 -3 pt 1):799-809.
Doi: 10.1016/S0146-6380(98)00122-3

Kanke H, Uchida M, Okuda T, Yoneda M, Takada H, Shibata Y & Morita M (2004) Compound-specific radiocarbon analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from an urban reservoir. *Nucl. Instrum. Meth. B* 223–224(0):545-554.
Doi: 10.1016/j.nimb.2004.04.102

Kato Y, Shinohara N, Yoshinaga J, Uchida M, Matsuda A, Yoneda M & Shibata Y (2008) Determination of $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ of acetaldehyde in indoor air by compound specific radiocarbon analysis. *Atmos. Environ.* 42(6):1049-1056.
Doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.11.007

Keiluweit M, Kleber M, Sparrow MA, Simoneit BRT & Prahl FG (2012) Solvent-extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: Influence of pyrolysis temperature and feedstock. *Environ. Sci. Technol.* 46(17):9333-9341.
Doi: 10.1021/es302125k

Keith ML & Weber JN (1964) Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 28(10–11):1787-1816.
Doi: 10.1016/0016-7037(64)90022-5

Kelly EN, Short JW, Schindler DW, Hodson PV, Ma M, Kwan AK & Fortin BL (2009) Oil sands development contributes polycyclic aromatic compounds to the Athabasca River and its tributaries. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106(52):22346-22351.
Doi: 10.1073/pnas.0912050106

Kenneth & Mellanby (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects: By Jerry M. Neff. Applied Science Publishers, London. 1979. Pp. 262. Price: £20·00. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological* 22(2):160.
Doi: 10.1016/0143-1471(80)90194-4

Kim M, Kennicutt II MC & Qian Y (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbon purification procedures for compound specific isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.* 39(17):6770-6776.
Doi: 10.1021/es050577m

Kim M, Kennicutt II MC & Qian Y (2006) Molecular and stable carbon isotopic characterization of PAH contaminants at McMurdo Station, Antarctica. *Mar. Pollut. Bull.* 52(12):1585-1590.
Doi: 10.1016/j.marpolbul.2006.03.024

Kim M, Kennicutt II MC & Qian Y (2008) Source characterization using compound composition and stable carbon isotope ratio of PAHs in sediments from lakes, harbor, and shipping waterway. *Sci. Total Environ.* 389(2-3):367-377.
Doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.08.045

Klaminder J, Appleby P, Crook P & Renberg I (2012) Post-deposition diffusion of ¹³⁷Cs in lake sediment: Implications for radiocaesium dating. *Sedimentology* 59(7):2259-2267.
Doi: 10.1111/j.1365-3091.2012.01343.x

Klejnowski K, Rogula-Kozłowska W & Łusiak T (2012) Some metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in fugitive PM10 emissions from the coking process. *Environ. Protect. Eng.* 38(1):59-71.
Doi:

Kotarba MJ & Clayton JL (2003) A stable carbon isotope and biological marker study of Polish bituminous coals and carbonaceous shales. *Int. J. Coal Geol.* 55(2-4):73-94.
Doi: 10.1016/S0166-5162(03)00082-X

Kuder T, Philp P & Allen J (2009) Effects of volatilization on carbon and hydrogen isotope ratios of MTBE. *Environ. Sci. and Technol.* 43(6):1763-1768.
Doi: 10.1021/es802834p

Kumata H, Uchida M, Sakuma E, Uchida T, Fujiwara K, Tsuzuki M, Yoneda M & Shibata Y (2006) Compound class specific ¹⁴C analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM10 and PM1.1 aerosols from residential areas of suburban Tokyo. *Environ. Sci. Technol.* 40(11):3474-3480.
Doi: 10.1021/es052407f

Kurek J, Kirk JL, Muir DCG, Wang X, Evans MS & Smol JP (2013) Legacy of a half century of Athabasca oil sands development recorded by lake ecosystems. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*
Doi: 10.1073/pnas.1217675110

Laird LD & Campbell ID (2000) High resolution palaeofire signals from Christina Lake, Alberta: A comparison of the charcoal signals extracted by two different methods. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 164(1-4):111-123.
Doi: 10.1016/S0031-0182(00)00179-6

Langenberg CW (1983) Structural and sedimentological framework of Lower Cretaceous coal-bearing rocks in the Grande Cache area, Alberta. (Alberta Geological Survey, Edmonton, Alta.).

Larsen CPS (1997) Spatial and temporal variations in boreal forest fire frequency in Northern Alberta. *J. Biogeogr.* 24(5):663-673.
Doi: 10.1111/j.1365-2699.1997.tb00076.x

Li M, Huang Y, Obermajer M, Jiang C, Snowdon LR & Fowler MG (2001) Hydrogen isotopic compositions of individual alkanes as a new approach to petroleum correlation: Case studies from the Western Canada Sedimentary Basin. *Org. Geochem.* 32(12):1387-1399.
Doi: 10.1016/S0146-6380(01)00116-4

Lima ALC, Eglinton TI & Reddy CM (2003) High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environ. Sci. Technol* 37(1):53-61.
Doi: 10.1021/es025895p

Liu W & Yang H (2008) Multiple controls for the variability of hydrogen isotopic compositions in higher plant n-alkanes from modern ecosystems. *Global Change Biol.* 14(9):2166-2177.
Doi: 10.1111/j.1365-2486.2008.01608.x

Liu X, Bi X, Mai B, Sheng G & Fu J (2005) Separation of PAHs in aerosol by thin layer chromatography for compound-specific stable carbon isotope analysis. *Talanta* 66(2):487-494.
Doi: 10.1016/j.talanta.2004.11.017

Lockhart WL, Wilkinson P, Billeck BN, Brunskill GJ, Hunt RV & Wagemann R (1993) Polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury in sediments from two isolated lakes in Central and Northern Canada. *Water Sci. Technol.* 28(8-9):43-52.
Doi:

Lockhart WL, Wilkinson P, Billeck BN, Danell RA, Hunt RV, Brunskill GJ, Delaronde J & St. Louis V (1998) Fluxes of mercury to lake sediments in central and northern Canada inferred from dated sediment cores. *Biogeochemistry* 40(2-3):163-173.
Doi: 10.1023/A:1005923123637

Lorant F, Behar F, Vandebroucke M, McKinney DE & Tang Y (2000) Methane generation from methylated aromatics: Kinetic study and carbon isotope modeling. *Energ. Fuel.* 14(6):1143-1155.
Doi: 10.1021/ef990258e

Lowell RB, Culp JM & Wrona FJ (1995) Stimulation of increased short-term growth and development of mayflies by pulp mill effluent. *Environ. Toxicol. Chem.* 14(9):1529-1541.
Doi: 10.1002/etc.5620140912

Mandalakis M, Gustafsson Ö, Alsberg T, Egebäck AL, Reddy CM, Xu L, Klanova J, Holoubek I & Stephanou EG (2005) Contribution of biomass burning to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at three european background sites. *Environ. Sci. Technol.* 39(9):2976-2982.

Doi: 10.1021/es048184v

Mandalakis M, Gustafsson Ö, Reddy CM & Xu L (2004) Radiocarbon apportionment of fossil versus biofuel combustion sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Stockholm metropolitan area. *Environ. Sci. Technol.* 38(20):5344-5349.

Doi: 10.1021/es049088x

Mariotti A (1991) Le carbone 13 en abondance naturelle, traceur de la dynamique de la matière organique des sols et de l'évolution des paleoenvironnements continentaux. *Cahiers ORSTOM, Sér. Pédologie* 26(4):299-313.

Doi:

Marynowski L, Smolarek J, Bechtel A, Philippe M, Kurkiewicz S & Simoneit BRT (2013) Perylene as an indicator of conifer fossil wood degradation by wood-degrading fungi. *Org. Geochem.* 59:143-151.

Doi: 10.1016/j.orggeochem.2013.04.006

Masiol M, Squizzato S, Rampazzo G & Pavoni B (2014) Source apportionment of PM2.5 at multiple sites in Venice (Italy): Spatial variability and the role of weather. *Atmos. Environ.* 98:78-88.

Doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.08.059

Mazeas L, Budzinski H & Raymond N (2002) Absence of stable carbon isotope fractionation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons during aerobic bacterial biodegradation. *Org. Geochem.* 33(11):1259-1272.

Doi: 10.1016/s0146-6380(02)00136-5

McRae C, Love GD, Murray IP, Snape CE & Fallick AE (1996) Potential of gas chromatography isotope ratio mass spectrometry to source polycyclic aromatic hydrocarbon emissions. *Anal. Commun.* 33(9):331-333.

Doi: 10.1039/AC9963300331

McRae C, Snape CE & Fallick AE (1998) Variations in the stable isotope ratios of specific aromatic and aliphatic hydrocarbons from coal conversion processes. *Analyst* 123(7):1519-1523.

Doi:

McRae C, Sun C-G, Snape CE, Fallick AE & Taylor D (1999) $\delta^{13}\text{C}$ values of coal-derived PAHs from different processes and their application to source apportionment. *Org. Geochem.* 30(8, Part 2):881-889.

Doi: 10.1016/s0146-6380(99)00072-8

Meckenstock RU, Morasch B, Griebler C & Richnow HH (2004) Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *J. Contam. Hydrol.* 75(3-4):215-255.

Doi: 10.1016/j.jconhyd.2004.06.003

Meier-Augenstein W (1999) Use of gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry in nutrition and metabolic research. *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care* 2(6):465-470.
Doi: 10.1097/00075197-199911000-00005

Meier-Augenstein W (2002) Stable isotope analysis of fatty acids by gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chim. Ac.* 465(1-2):63-79.
Doi: 10.1016/S0003-2670(02)00194-0

Meniconi MFG, Gabardo IT, Carneiro MER, Barbanti SM, Da Silva GC & Massone CG (2002) Brazilian oil spills chemical characterization - Case studies. *Environ. Forensics* 3(3-4):303-321.
Doi: 10.1006/enfo.2002.0101

Meudec A, Dussauze J, Jourdin M, Deslandes E & Poupart N (2006) Gas chromatographic-mass spectrometric method for polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in plant biota. *J. Chromatogr. A* 1108(2):240-247.
Doi: 10.1016/j.chroma.2006.01.010

Meyer W, Seiler TB, Christ A, Redelstein R, Püttmann W, Hollert H & Achter C (2014) Mutagenicity, dioxin-like activity and bioaccumulation of alkylated picene and chrysene derivatives in a German lignite. *Sci. Total Environ.* 497:634-641.
Doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.103

Meyers PA (1994) Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.* 114(3-4):289-302.
Doi: 10.1016/0009-2541(94)90059-0

Meyers PA (2003) Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org. Geochem.* 34(2):261-289.
Doi: 10.1016/S0146-6380(02)00168-7

Meyers PA, Leenheer MJ & Bourbonniere RA (1995) Diagenesis of vascular plant organic matter components during burial in lake sediments. *Aquat. Geochem.* 1(1):35-52.
Doi: 10.1007/BF01025230

Miranda ACML, Loureiro MRB & Cardoso JN (1999) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in Candiota coal samples: novel series of bicyclic compounds. *Org. Geochem.* 30(9):1027-1038.
Doi: 10.1016/S0146-6380(99)00003-0

Mitra S & Ray B (1995) Patterns and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor air. *Atmos. Environ.* 29(22):3345-3356.
Doi: 10.1016/1352-2310(95)00214-J

Mollenhauer G, Kienast M, Lamy F, Meggers H, Schneider RR, Hayes JM & Eglington TI (2005) An evaluation of ^{14}C age relationships between co-occurring foraminifera, alkenones, and total organic carbon in continental margin sediments. *Paleoceanography* 20(1):1-12.
Doi: 10.1029/2004PA001103

Morasch B, Richnow HH, Schink B, Vieth A & Meckenstock RU (2002) Carbon and hydrogen stable isotope fractionation during aerobic bacterial degradation of aromatic hydrocarbons. *Appl. Environ. Microbiol.* 68(10):5191-5194.
Doi: 10.1128/AEM.68.10.5191-5194.2002

Musafia-Jeknic T, Pereira C & Baird WM (2005) Long-term effects of a standardized complex mixture of urban dust particulate on the metabolic activation of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in human cells in culture. *Toxicol. Sci.* 88(2):358-366.
Doi: 10.1093/toxsci/kfi329

Musial G, Reynaud J-Y, Gingras MK, Fénies H, Labourdette R & Parize O (2012) Subsurface and outcrop characterization of large tidally influenced point bars of the Cretaceous McMurray Formation (Alberta, Canada). *Sediment. Geol.* 279(0):156-172.
Doi: 10.1016/j.sedgeo.2011.04.020

Newsted JL & Giesy JP (1987) Predictive models for photoinduced acute toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons to Daphnia magna, strauss (cladocera, crustacea). *Environ. Toxicol. Chem.* 6(6):445-461.
Doi: 10.1002/etc.5620060605

O'Malley VP, Abrajano Jr TA & Hellou I (1996) Stable carbon isotopic apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St. John's Harbour, Newfoundland. *Environ. Sci. Technol.* 30(2):634-639.
Doi: 10.1021/es950371t

O'Malley VP, Abrajano Jr TA & Hellou J (1994) Determination of the ^{13}C ^{12}C ratios of individual PAH from environmental samples: can PAH sources be apportioned? *Org. Geochem.* 21(6-7):809-822.
Doi: 10.1016/0146-6380(94)90022-1

Oiffer AAL, Barker JF, Gervais FM, Mayer KU, Ptacek CJ & Rudolph DL (2009) A detailed field-based evaluation of naphthenic acid mobility in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 108(3-4):89-106.
Doi: 10.1016/j.jconhyd.2009.06.003

Okuda T, Kumata H, Naraoka H & Takada H (2004) Molecular composition and compound-specific stable carbon isotope ratio of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere in suburban areas. *Geochem. J.* 38(1):89-100.
Doi: 10.2343/geochemj.38.89

Okuda T, Kumata H, Zakaria MP, Naraoka H, Ishiwatari R & Takada H (2002) Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons nearby forest fires using molecular and isotopic compositions. *Atmos. Environ.* 36(4):611-618.
Doi: 10.1016/S1352-2310(01)00506-4

Okuda T, Takada H & Naraoka H (2003) Thermodynamic behavior of stable carbon isotopic compositions of individual polycyclic aromatic hydrocarbons derived from automobiles. *Polycycl. Aromat. Compd.* 23(2):219-236.
Doi: 10.1080/10406630308060

Olsen J, Seierstad I, Vinther B, Johnsen S & Heinemeier J (2006) Memory effect in deuterium analysis by continuous flow isotope ratio measurement. *Int. J. Mass Spectrom.* 254(1):44-52.
Doi: 10.1016/j.ijms.2006.05.004

Orecchio S & Mannino MR (2010) Chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: Partitioning and extraction of humic substances. *Mar. Pollut. Bull.* 60(8):1175-1181.
Doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.03.036

Oros DR & Simoneit BRT (2001) Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Appl. Geochem.* 16(13):1513-1544.
Doi: 10.1016/S0883-2927(01)00021-X

Pagani M, Pedentchouk N, Huber M, Sluijs A, Schouten S, Brinkhuis H, Sinninghe Damsté JS & Dickens GR (2006) Arctic hydrology during global warming at the Palaeocene/Eocene thermal maximum. *Nature* 442(7103):671-675.
Doi: 10.1038/nature05043

Parajulee A & Wania F (2014a) Evaluating officially reported polycyclic aromatic hydrocarbon emissions in the Athabasca oil sands region with a multimedia fate model. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*.
Doi: 10.1073/pnas.1319780111

Parajulee A & Wania F (2014b) Reply to Ahad et al.: Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Athabasca oil sands region is still a work in progress. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 111(24):E2440.
Doi: 10.1073/pnas.1407641111

Parnell AC, Inger R, Bearhop S & Jackson AL (2010) Source Partitioning Using Stable Isotopes: Coping with Too Much Variation. *PLoS ONE* 5(3):e9672.
Doi: 10.1371/journal.pone.0009672

Pearson A & Eglinton TI (2000) The origin of n-alkanes in Santa Monica Basin surface sediment: A model based on compound-specific $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ data. *Org. Geochem.* 31(11):1103-1116.
Doi: 10.1016/S0146-6380(00)00121-2

Perez L, Tobías A, Querol X, Pey J, Alastuey A, Díaz J & Sunyer J (2012) Saharan dust, particulate matter and cause-specific mortality: A case-crossover study in Barcelona (Spain). *Environ. Int.* 48:150-155.
Doi: 10.1016/j.envint.2012.07.001

Perry KD, Cahill TA, Eldred RA, Dutcher DD & Gill TE (1997) Long-range transport of North African dust to the eastern United States. *J. Geophys Res-Atmos* 102(10):11225-11238.
Doi: 10.1029/97JD00260

Péry ARR, Brochot C, Desmots S, Boize M, Sparfel L & Fardel O (2011) Predicting in vivo gene expression in macrophages after exposure to benzo(a)pyrene based on in vitro assays and toxicokinetic/toxicodynamic models. *Toxicol. Lett.* 201(1):8-14.

Doi: 10.1016/j.toxlet.2010.11.017

Peters DL, Prowse TD, Pietroniro A & Leconte R (2006) Flood hydrology of the Peace-Athabasca Delta, northern Canada. *Hydrol. Process.* 20(19):4073-4096.
Doi: 10.1002/hyp.6420

Petsch ST, Eglinton TI & Edwards KJ (2001) ¹⁴C-dead living biomass: Evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering. *Science* 292(5519):1127-1131.
Doi: 10.1126/science.1058332

Phillips DL & Gregg JW (2003) Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. *Oecologia* 136(2):261-269.
Doi: 10.1007/s00442-003-1218-3

Phillips DL, Inger R, Bearhop S, Jackson AL, Moore JW, Parnell AC, Semmens BX & Ward EJ (2014) Best practices for use of stable isotope mixing models in food-web studies. *Can. J. Zool.* 92(10):823-835.
Doi: 10.1139/cjz-2014-0127

Pizzarello S & Huang Y (2005) The deuterium enrichment of individual amino acids in carbonaceous meteorites: A case for the presolar distribution of biomolecule precursors. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 69(3):599-605.
Doi: 10.1016/j.gca.2004.07.031

Pond KL, Huang Y, Wang Y & Kulpa CF (2002) Hydrogen isotopic composition of individual n-alkanes as an intrinsic tracer for bioremediation and source identification of petroleum contamination. *Environ. Sci. and Technol.* 36(4):724-728.
Doi: 10.1021/es011140r

Prospero JM (1996) Saharan Dust Transport Over the North Atlantic Ocean and Mediterranean: An Overview. *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, (Environmental Science and Technology Library, Guerzoni S & Chester R (Édit.) Springer Netherlands, Vol 11. p 133-151.

Prowse TD, Beltaos S, Gardner J, Gibson J, Granger R, Leconte R, Peters D, Pietroniro A, Romolo L & Toth B (2006) Climate Change, Flow Regulation and Land-Use Effects on the Hydrology of the Peace-Athabasca-Slave System; Findings from the Northern Rivers Ecosystem Initiative. *Environ. Monit. Assess.* 113(1):167-197.
Doi: 10.1007/s10661-005-9080-x

Prowse TD & Lalonde V (1996) Open-water and ice-jam flooding of a Northern Delta. *Nord. Hydrol.* 27(1-2):85-100.
Doi: 10.2166/nh.1996.006

Quarta G, D'Elia M, Valzano D & Calcagnile L (2005) New bomb pulse radiocarbon records from annual tree rings in the Northern Hemisphere temperate region. *Radiocarbon* 47(1):27-30.
Doi:

Quiroz R, Popp P, Urrutia R, Bauer C, Araneda A, Treutler H-C & Barra R (2005) PAH fluxes in the Laja Lake of south central Chile Andes over the last 50 years: Evidence from a dated sediment core. *Sci. Total Environ.* 349(1–3):150-160.
Doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.005

Radke J, Bechtel A, Gaupp R, Püttmann W, Schwark L, Sachse D & Gleixner G (2005) Correlation between hydrogen isotope ratios of lipid biomarkers and sediment maturity. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 69(23):5517-5530.
Doi: 10.1016/j.gca.2005.07.014

Ramdahl T (1983) Retene - a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306(5943):580-582.
Doi: 10.1038/306580a0

Reddy CM, Xu L & O'Connor R (2003) Using radiocarbon to apportion sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in household soot. *Environ. Forensics* 4(3):191-197.
Doi: 10.1080/713848504

Reddy CM, Xu L, O'Neil GW, Nelson RK, Eglinton TI, Faulkner DJ, Norstrom R, Ross PS & Tittlemier SA (2004) Radiocarbon Evidence for a Naturally Produced, Bioaccumulating Halogenated Organic Compound. *Environ. Sci. and Technol.* 38(7):1992-1997.
Doi: 10.1021/es030568i

Requejo AG, Sassen R, McDonald T, Denoux G, II MCK & Brooks JM (1996) Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils. *Org. Geochem.* 24(10-11):1017-1033.
Doi: 10.1016/s0146-6380(96)00079-4

Retnam A, Zakaria MP, Juahir H, Aris AZ, Zali MA & Kasim MF (2013) Chemometric techniques in distribution, characterisation and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in aquaculture sediments in Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 69(1-2):55-66.
Doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.01.009

Robbins JA (1978) Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. *The Biogeochemistry of Lead in the Environment* Nriagu JO (Édit.) Elsevier, Amsterdam. p 285-393.

Rogers MA, McAlary JD & Bailey NJL (1974) Significance of reservoir bitumens to thermal-Maturation Studies, Western Canada Basin. *AAPG Bull.* 58(9):1806-1824.
Doi:

Romero-Sarmiento MF, Ribouleau A, Vecoli M & Versteegh GJM (2010) Occurrence of retene in upper Silurian-lower Devonian sediments from North Africa: Origin and implications. *Org. Geochem.* 41(3):302-306.
Doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.10.003

Rondia D, Liss PS, Cooke M & Haroz RK (1983) *Mobile Source Emissions, Including Polycyclic Organic Species*. D. Reidel Publishing Company,
Rowan DJ, Cornett RJ, King K & Risto B (1995) Sediment focusing and ^{210}Pb dating: a new approach. *J. Paleolimnol.* 13(2):107-118.

Doi: 10.1007/BF00678101

Savard MM, Ahad JME, Gammon P, Calderhead AI, Rivera A, Martel R, Klebek M, Headley JV, Lefebvre R, Welsh B, Smirnoff A, Pakdel H, Benoit N, Liao S, Jautzy J, Gagnon C, Vaive J, Girard I & Peru KM (2012) A local test study distinguishes natural from anthropogenic groundwater contaminants near an Athabasca oil sands mining operation. (Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, Ottawa), p 140.

Schimmelmann A, Sessions AL, Boreham CJ, Edwards DS, Logan GA & Summons RE (2004) D/H ratios in terrestrially sourced petroleum systems. *Org. Geochem.* 35(10):1169-1195.
Doi: 10.1016/j.orggeochem.2004.05.006

Schindler DW (2013) Geoscience of Climate and Energy 12. Water Quality Issues in the Oil Sands Region of the Lower Athabasca River, Alberta. 2013.
Doi: 10.12789/geocanj.2013.40.012

202 - 214

Schmidt TC & Jochmann MA (2012) Origin and fate of organic compounds in water: Characterization by compound-specific stable isotope analysis. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 5:133-155.
Doi: 10.1146/annurev-anchem-062011-143143

Schmidt TC, Zwank L, Elsner M, Berg M, Meckenstock RU & Haderlein SB (2004) Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: A critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Anal. Bioanal. Chem.* 378(2):283-300.
Doi: 10.1007/s00216-003-2350-y

Schüth C, Taubald H, Bolaño N & Maciejczyk K (2003) Carbon and hydrogen isotope effects during sorption of organic contaminants on carbonaceous materials. *J. Contam. Hydrol.* 64(3-4):269-281.
Doi: 10.1016/s0169-7722(02)00216-4

Sessions AL, Burgoyne TW & Hayes JM (2001) Determination of the the H3 factor in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Anal. Chem.* 73(2):200-207.
Doi: 10.1021/ac000488m

Sessions AL, Burgoyne TW, Schimmelmann A & Hayes JM (1999) Fractionation of hydrogen isotopes in lipid biosynthesis. *Org. Geochem.* 30(9):1193-1200.
Doi: 10.1016/S0146-6380(99)00094-7

Sheesley RJ, Kruså M, Krecl P, Johansson C & Gustafsson Ö (2009) Source apportionment of elevated wintertime PAHs by compound-specific radiocarbon analysis. *Atmos. Chem. Phys.* 9(10):3347-3356.
Doi: 10.1029/2006JD007708

Shukla B & Koshi M (2010) A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12(10):2427-2437.
Doi: 10.1039/b919644g

Simcik MF, Eisenreich SJ, Golden KA, Liu S-P, Lipiatou E, Swackhamer DL & Long DT (1996) Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan as recorded in the sediments. *Environ. Sci. Technol.* 30(10):3039-3046.
Doi: 10.1021/es960102i

Singh PK, Singh MP, Prachiti PK, Kalpana MS, Manikyamba C, Lakshminarayana G, Singh AK & Naik AS (2012) Petrographic characteristics and carbon isotopic composition of Permian coal: Implications on depositional environment of Sattupalli coalfield, Godavari Valley, India. *Int. J. Coal Geol.* 90-91:34-42.
Doi: 10.1016/j.coal.2011.10.002

Singleton DR, Sangaiah R, Gold A, Ball LM & Aitken MD (2006) Identification and quantification of uncultivated Proteobacteria associated with pyrene degradation in a bioreactor treating PAH-contaminated soil. *Environ. Microbiol.* 8(10):1736-1745.
Doi: 10.1111/j.1462-2920.2006.01112.x

Slater GF, Benson AA, Marvin C & Muir D (2013) PAH fluxes to Siskiwit revisited: Trends in fluxes and sources of pyrogenic PAH and perylene constrained via radiocarbon analysis. *Environ. Sci. Technol.* 47(10):5066-5073.
Doi: 10.1021/es400272z

Smirnov A, Abrajano Jr TA & Stark A (1998) Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Lake Erie, Part 1. Spatial distribution, transport, and deposition. *Org. Geochem.* 29(5-7 -7 pt 2):1813-1828.
Doi: 10.1016/S0146-6380(98)00133-8

Smith JA, Mazumder D, Suthers IM & Taylor MD (2013) To fit or not to fit: Evaluating stable isotope mixing models using simulated mixing polygons. *Methods Ecol. Evol.* 4(7):612-618.
Doi: 10.1111/2041-210X.12048

Smith JN, Ellis KM & Nelson DM (1987) Time-dependent modeling of fallout radionuclide transport in a drainage basin: Significance of "slow" erosional and "fast" hydrological components. *Chem. Geol.* 63(1-2):157-180.
Doi: 10.1016/0009-2541(87)90082-9

Smith JT, Comans RNJ, Ireland DG, Nolan L & Hilton J (2000) Experimental and in situ study of radiocaesium transfer across the sediment-water interface and mobility in lake sediments. *Appl. Geochem.* 15(6):833-848.
Doi: 10.1016/S0883-2927(99)00095-5

Smittenberg RH, Hopmans EC, Schouten S, Hayes JM, Eglington TI & Sinninghe Damsté JS (2004) Compound-specific radiocarbon dating of the varved Holocene sedimentary record of Saanich Inlet, Canada. *Paleoceanography* 19(2):PA2012 2011-2016.
Doi: 10.1029/2003PA000927

Stout SA & Emsbo-Mattingly SD (2008) Concentration and character of PAHs and other hydrocarbons in coals of varying rank - Implications for environmental studies of soils and sediments containing particulate coal. *Org. Geochem.* 39(7):801-819.
Doi: 10.1016/j.orggeochem.2008.04.017

Studabaker WB, Krupa S, Jayanty RKM & Raymer JH (2012) Measurement of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Epiphytic Lichens for Receptor Modeling in the Athabasca Oil Sands Region (AOSR): A Pilot Study. *Alberta Oil Sands : Energy, Industry and the Environment*, (Developments in Environmental Sciences II, Kevin EP (Édit.) Elsevier, Vol Volume 11. p 391-425.

Stuiver M & Polach HA (1977) Discussion: Reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19:355.
Doi:

Sun C, Cooper M & Snape CE (2003a) Use of compound-specific δ13C and δD stable isotope measurements as an aid in the source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Rapid Commun. Mass Sp.* 17(23):2611-2613.
Doi: 10.1002/rcm.1225

Sun C, Snape CE, McRae C & Fallick AE (2003b) Resolving coal and petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some contaminated land samples using compound-specific stable carbon isotope ratio measurements in conjunction with molecular fingerprints. *Fuel* 82(15-17):2017-2023.
Doi: 10.1016/S0016-2361(03)00180-7

Swap R, Garstang M, Greco S, Talbot R & Kallberg P (1992) Saharan dust in the Amazon Basin. *Tellus, Series B* 44 B(2):133-149.
Doi: 10.1034/j.1600-0889.1992.t01-1-00005.x

Tan YL & Heit M (1981) Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 45(11):2267-2279.
Doi: 10.1016/0016-7037(81)90076-4

Tang Y, Huang Y, Ellis GS, Wang Y, Kralert PG, Gilliaizeau B, Ma Q & Hwang R (2005) A kinetic model for thermally induced hydrogen and carbon isotope fractionation of individual n-alkanes in crude oil. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 69(18):4505-4520.
Doi: 10.1016/j.gca.2004.12.026

Tessier A, Gobeil C & Laforte L (2014) Reaction rates, depositional history and sources of indium in sediments from Appalachian and Canadian Shield lakes. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 137(0):48-63.
Doi: 10.1016/j.gca.2014.03.042

Thompson S & Eglinton G (1978) The fractionation of a Recent sediment for organic geochemical analysis. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 42(2):199-207.
Doi: 10.1016/0016-7037(78)90132-1

Timoney KP (2013) *The Peace-Athabasca Delta: Portrait of a Dynamic Ecosystem*. University of Alberta Press. <http://books.google.ca/books?id=3rWvMqeACAAJ>

Timoney KP & Lee P (2011) Polycyclic aromatic hydrocarbons increase in athabasca river delta sediment: Temporal trends and environmental correlates. *Environ. Sci. Technol.* 45(10):4278-4284.
Doi: 10.1021/es104375d

Tipple BJ & Pagani M (2010) A 35 Myr North American leaf-wax compound-specific carbon and hydrogen isotope record: Implications for C4 grasslands and hydrologic cycle dynamics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 299(1-2):250-262.
Doi: 10.1016/j.epsl.2010.09.006

Tobiszewski M & Namieśnik J (2012) PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162:110-119.
Doi: 10.1016/j.envpol.2011.10.025

Tolosa I, Lopez JF, Bentaleb I, Fontugne M & Grimalt JO (1999) Carbon isotope ratio monitoring-gas chromatography mass spectrometric measurements in the marine environment: Biomarker sources and paleoclimate applications. *Sci. Total Environ.* 237-238:473-481.
Doi: 10.1016/S0048-9697(99)00159-X

Turnbull JC, Lehman SJ, Miller JB, Sparks RJ, Sounth JR & Tans PP (2007) A new high precision $^{14}\text{CO}_2$ time series for North American continental air. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112(11).
Doi: 10.1029/2006JD008184

United Nations - Economic Commission for Europe (1998) Aarhus protocol on persistent organic pollutants (POPs). Édit Europe UN-ECF).

Van Metre PC, Mahler BJ & Furlong ET (2000) Urban sprawl leaves its PAH signature. *Environ. Sci. Technol.* 34(19):4064-4070.
Doi: 10.1021/es991007n

Vitzthum von Eckstaedt CD, Grice K, Ioppolo-Armanios M & Jones M (2011) $\delta^{13}\text{C}$ and δD of volatile organic compounds in an alumina industry stack emission. *Atmos. Environ.* 45(31):5477-5483.
Doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.06.064

Vogel JS, Sounth JR, Nelson DE & Brown TA (1984) Performance of catalytically condensed carbon for use in accelerator mass spectrometry. *Nucl. Instrum. Meth. B* 5(2):289-293.
Doi: 10.1016/0168-583X(84)90529-9

Vondráček J, Švihálková-Šindlerová L, Pěnčíková K, Marvanová S, Krčmář P, Ciganek M, Neča J, Trosko JE, Upham B, Kozubík A & Machala M (2007) Concentrations of methylated naphthalenes, anthracenes, and phenanthrenes occurring in Czech river sediments and their effects on toxic events associated with carcinogenesis in rat liver cell lines. *Environ. Toxicol. Chem.* 26(11):2308-2316.
Doi: 10.1897/07-161R.1

Wakeham SG, Schaffner C & Giger W (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 44(3):415-429.
Doi: 10.1016/0016-7037(80)90041-1

Wang Y, Huang Y, Huckins JN & Petty JD (2004) Compound-specific carbon and hydrogen isotope analysis of sub-parts per billion level waterborne petroleum hydrocarbons. *Environ. Sci. and Technol.* 38(13):3689-3697.

Doi: 10.1021/es035470i

Wang Z, Liu Z, Xu K, Mayer L, Zhang ZJ, Kolker A & Wu W (2014a) Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface coastal sediments of the northern Gulf of Mexico. *Geochem. T.* 15(1):2.
Doi: 10.1186/1467-4866-15-2

Wang Z, Yang C, Parrott JL, Frank RA, Yang Z, Brown CE, Hollebone BP, Landriault M, Fieldhouse B, Liu Y, Zhang G & Hewitt LM (2014b) Forensic source differentiation of petrogenic, pyrogenic, and biogenic hydrocarbons in Canadian oil sands environmental samples. *J. Hazard. Mater.* 271(0):166-177.
Doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.02.021

Ward JAM, Ahad JME, Lacrampe-Couloume G, Slater GF, Edwards EA & Lollar BS (2000) Hydrogen isotope fractionation during methanogenic degradation of toluene: Potential for direct verification of bioremediation. *Environ. Sci. and Technol.* 34(21):4577-4581.
Doi: 10.1021/es001128j

Wardlaw GD, Nelson RK, Reddy CM & Valentine DL (2011) Biodegradation preference for isomers of alkylated naphthalenes and benzothiophenes in marine sediment contaminated with crude oil. *Org. Geochem.* 42(6):630-639.
Doi: 10.1016/j.orggeochem.2011.03.029

Wiklund JA, Hall RI & Wolfe BB (2012) Timescales of hydrolimnological change in floodplain lakes of the Peace-Athabasca Delta, northern Alberta, Canada. *Ecohydrology* 5(3):351-367.
Doi: 10.1002/eco.226

Wilcke W, Krauss M & Amelung W (2002) Carbon Isotope Signature of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Evidence for Different Sources in Tropical and Temperate Environments? *Environ. Sci. Technol.* 36(16):3530-3535.
Doi: 10.1021/es020032h

Wolfe BB, Hall RI, Edwards TWD, Jarvis SR, Sinnatamby RN, Yi Y & Johnston JW (2008a) Climate-driven shifts in quantity and seasonality of river discharge over the past 1000 years from the hydrographic apex of North America. *Geophys. Res. Lett.* 35(24):L24402.
Doi: 10.1029/2008GL036125

Wolfe BB, Hall RI, Edwards TWD & Johnston JW (2012) Developing temporal hydroecological perspectives to inform stewardship of a northern floodplain landscape subject to multiple stressors: Paleolimnological investigations of the Peace-Athabasca Delta. *Environ. Rev.* 20(3):191-210.
Doi: 10.1139/a2012-008

Wolfe BB, Hall RI, Edwards TWD, Vardy SR, Falcone MD, Sjunneskog C, Sylvestre F, McGowan S, Leavitt PR & van Driel P (2008b) Hydroecological responses of the Athabasca Delta, Canada, to changes in river flow and climate during the 20th century. *Ecohydrology* 1(2):131-148.
Doi: 10.1002/eco.13

- Wolfe BB, Hall RI, Last WM, Edwards TWD, English MC, Karst-Riddoch TL, Paterson A & Palmini R (2006) Reconstruction of multi-century flood histories from oxbow lake sediments, Peace-Athabasca Delta, Canada. *Hydrol. Process.* 20(19):4131-4153.
Doi: 10.1002/hyp.6423
- Wolfe BB, Karst-Riddoch TL, Hall RI, Edwards TWD, English MC, Palmini R, McGowan S, Leavitt PR & Vardy SR (2007) Classification of hydrological regimes of northern floodplain basins (Peace-Athabasca Delta, Canada) from analysis of stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) and water chemistry. *Hydrol. Process.* 21(2):151-168.
Doi: 10.1002/hyp.6229
- Wrona FJ, Carey J, Brownlee B & McCauley E (2001) Contaminant sources, distribution and fate in the Athabasca, Peace and Slave River Basins, Canada. *J. Aquat. Ecosyst. Stress Recovery* 8(1):39-51.
Doi: 10.1023/A:1011487605757
- Xu L, Zheng M, Ding X, Edgerton ES & Reddy CM (2012) Modern and fossil contributions to polycyclic aromatic hydrocarbons in PM 2.5 from North Birmingham, Alabama in the Southeastern U.S. *Environ. Sci. Technol.* 46(3):1422-1429.
Doi: 10.1021/es2043189
- Yang C, Wang Z, Yang Z, Hollebone B, Brown CE, Landriault M & Fieldhouse B (2011) Chemical fingerprints of Alberta oil sands and related petroleum products. *Environ. Forensics* 12(2):173-188.
Doi: 10.1080/15275922.2011.574312
- Yanik PJ, O'Donnell TH, Macko SA, Qian Y & Kennicutt II MC (2003) The isotopic compositions of selected crude oil PAHs during biodegradation. *Org. Geochem.* 34(2):291-304.
Doi: 10.1016/s0146-6380(02)00164-x
- Yunker MB & Macdonald RW (2003) Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Org. Geochem.* 34(10):1429-1454.
Doi: 10.1016/S0146-6380(03)00136-0
- Yunker MB, Macdonald RW, Brewer R, Sylvestre S, Tuominen T, Sekela M, Mitchell RH, Paton DW, Fowler BR, Gray C, Goyette D & Sullivan D (2000) Assessment of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs using PAHs as tracers. The Fraser River basin and Strait of Georgia (1987-1997). Édit Plan FRA (Simon Fraser University, Burnaby).
- Yunker MB, Macdonald RW, Snowdon LR & Fowler BR (2011) Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. *Org. Geochem.* 42(9):1109-1146.
Doi: 10.1016/j.orggeochem.2011.06.007
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D & Sylvestre S (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33(4):489-515.
Doi: 10.1016/s0146-6380(02)00002-5

Zencak Z, Klanova J, Holoubek I & Gustafsson Ö (2007a) Source apportionment of atmospheric PAHs in the western balkans by natural abundance radiocarbon analysis. *Environ. Sci. Technol.* 41(11):3850-3855.
Doi: 10.1021/es0628957

Zencak Z, Reddy CM, Teuten EL, Xu L, McNichol AP & Gustafsson Ö (2007b) Evaluation of Gas Chromatographic Isotope Fractionation and Process Contamination by Carbon in Compound-Specific Radiocarbon Analysis. *Anal. Chem.* 79(5):2042-2049.
Doi: 10.1021/ac061821a

Zhou S, Huang H & Liu Y (2008) Biodegradation and origin of oil sands in the Western Canada Sedimentary Basin. *Petrol. Sci.* 5(2):87-94.
Doi: 10.1007/s12182-008-0015-3

Section V

ANNEXES

Annexe 1

Evaporative emissions from tailings ponds are not likely an important source of airborne PAHs in the Athabasca oil sands region

Jason M. E. Ahad^{1}, Paul R. Gammon², Charles Gobeil³, Josué Jautzy³, Sagar Krupa⁴, Martine M. Savard¹, William B. Studabaker⁵*

¹Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

²Geological Survey of Canada, Natural Resources Canada, Ottawa, ON, K1A 0E8, Canada

³INRS Eau Terre Environnement, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

⁴Plant Pathology, University of Minnesota-Twin Cities, St. Paul, MN 55108

⁵RTI International, Research Triangle Park, Durham, NC 27709

Author contributions: J.M.E.A., P.R.G. C.G., J.J., S.K., M.M.S. and W.B.S. wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: jason.ahad@nrcan.gc.ca

Published in *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA*

28 May 2014

In their paper, Parajulee and Wania (Parajulee *et al.*, 2014a) used a multimedia fate model to argue that emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental impact assessments conducted to approve developments in the Athabasca oil sands region (AOSR) are likely underestimated. The discrepancy between their model and reported emissions was mainly attributed to “indirect” evaporative releases of PAHs from tailings ponds (TPs).

With the exception of “naphthenic acids”, dissolved concentrations of most organic contaminants in TPs and in adjacent shallow groundwater are very low (Oiffer *et al.*, 2009, Savard *et al.*, 2012, Z. Wang *et al.*, 2014b). Recently, Wang et al. (Z. Wang *et al.*, 2014b) reported concentrations < 0.8 µg/L for total US EPA PAHs in two unspecified TPs. In another study, dissolved concentrations of phenanthrene (PHE), pyrene (PYR) and benzo(a)pyrene (BaP) – the three proxy PAHs used in the model – in two different TPs measured in summer 2011 were each < 2.0 µg/L (Savard *et al.*, 2012). These values ranged from around ten to *several hundred* times lower than the simulated summer 2009 concentrations reported by Parajulee and Wania (Parajulee *et al.*, 2014a). A reason for the very large discrepancy between simulated and measured dissolved PAH concentrations in TPs was not provided. Clearly the model is unable to accurately simulate what has been measured in the field and underestimates the role of sorption in tailings sediments, the most likely process for removal of PAHs, even those with relatively higher K_{AW} values (e.g., PHE).

Using lichens as a tool for receptor modelling of air pollution in the AOSR, Studabaker *et al.* (Studabaker *et al.*, 2012) found significant correlations between concentrations of total PAHs and metals deriving from lithogenic sources in samples located up to around 200 km away from the main area of mining activities. In conjunction with the observation that PAH concentrations drop off sharply as the distance from the mines increases, these data pointed to mine dust as an important source for airborne PAHs. Another study used diagnostic ratios and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ signatures to delineate historical sources of PAHs in sediment cores from two lakes located 40 and 55 km east of the main area of mining operations (Jautzy *et al.*, 2013). An increasingly larger input of petroleum-derived PAHs over the past 30 years was attributed to the deposition of bitumen in dust particles associated with wind erosion from open pit mines. While Parajulee and Wania hinted that dust could be an important source of atmospheric PAHs with relatively low K_{AW} values (e.g., BaP), it was the $\delta^{13}\text{C}$ signatures of PAHs with relatively higher K_{AW} values (C1-fluorene and dibenzothiophene) that provided evidence for a fugitive dust origin in recent sediments (Jautzy *et al.*, 2013). Emissions from upgrading facilities have also been

suggested as a principal source of PAHs to the surrounding AOSR environment (Kelly *et al.*, 2009, Kurek *et al.*, 2013). Evaluating the relative importance of these two sources should be a goal of future research.

The capacity for multimedia fate models to closely simulate the transport and fate of PAHs relies on an accurate identification of the major source inputs. With their model, Parajulee and Wania have missed the significance of a previously reported important source of mining-related PAHs in the AOSR – fugitive dust – and have likely overstated the importance of evaporative releases from TPs. Such an oversight does not support informed oil sands management strategies.

Annexe 2

Extraction, purification multiétapes et mesure de concentration des HAP

L'étape d'extraction est relativement longue et complexe, cela est dû au fait qu'il est nécessaire d'éliminer tous les autres composés organiques des échantillons pour minimiser au maximum l'interférence moléculaire avec les HAP lors de la séparation par chromatographie en phase gazeuse précédent la mesure isotopique (Kim *et al.*, 2005, X. Liu *et al.*, 2005). Cette absence d'interférences est nécessaire pour obtenir en bout de ligne des $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^2\text{H}$ reflétant uniquement la variabilité isotopique des HAP.

1. Séchage des sous-échantillons par lyophilisation

Pour l'élimination de la phase aqueuse des échantillons, une méthode de séchage à basse température et basse pression a été appliquée : la lyophilisation. Ainsi les quatre séquences sédimentaires ont été lyophilisées couche par couche afin d'éliminer toutes traces d'eau et pour pouvoir mesurer le poids sec des différentes couches des carottes. Ce procédé est utilisé dans le but d'éviter une perte des HAP les plus légers par évaporation lors d'un séchage par chauffage classique.

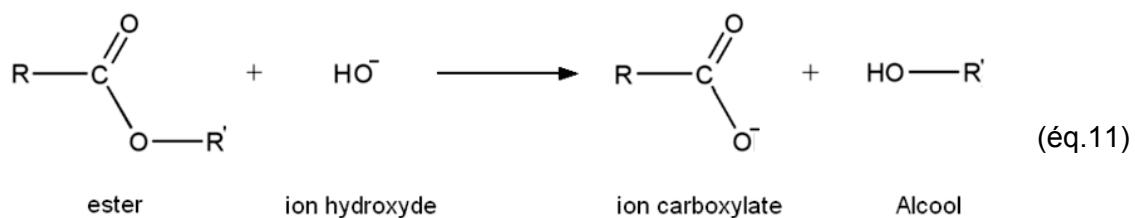
2. Extraction de la phase organique par micro-ondes

Dans le cas de ces travaux de recherche, le système MARS (c.-à-d., Microwave Assisted Reaction System) a été utilisé en raison de ces forts rendements d'extraction (>90 %) et de sa disponibilité au δ -lab. Ce type d'extraction impliquant l'utilisation de micro-ondes associées au solvant d'extraction, fait entrer en résonnance les dipôles moléculaires pour pouvoir décrocher les molécules organiques des matrices solides. L'utilisation de micro-ondes permet également l'obtention d'un chauffage homogène de l'échantillon permettant une extraction d'échantillons organique fixé dans des matrices solides particulièrement sorbantes telles que les sédiments lacustres. Pour pouvoir faire entrer en résonnance le dipôle moléculaire, l'utilisation d'un solvant polaire est nécessaire (c.-à-d., ici, hexane: acétone, 1:1).

L'avantage majeur de cette technique d'extraction est qu'elle consomme beaucoup moins de solvant qu'une extraction classique (montage soxhlet) et sera beaucoup plus rapide (24h pour soxhlet, 2h pour MARS).

3. Saponification des extraits organiques

Une étape de purification consistant à faire précipiter sélectivement une partie des molécules contenues dans l'extrait organique obtenu après extraction a ensuite été appliquée. La réaction de saponification met en jeu un ester et un ion hydroxyde en milieu aqueux pour obtenir un ion carboxylate et un alcool (éq. 10). L'ion carboxylate va former un sel avec l'ion K^+ ou Na^+ introduit lors de l'ajout de la base en début de réaction. Ainsi toutes molécules comprenant un groupement ester sont transformées en sel de carboxylate et ainsi séparées de la phase liquide comprenant les HAP par précipitation.



Dans les extraits organiques sédimentaires une quantité relativement importante de matériel détritique végétale relargue des esters d'acide gras ainsi que des chlorophylles comportant des groupements esters, ces molécules étant susceptibles d'interférer lors de la chromatographie en phase gazeuse ou encore de saturer la colonne de chromatographie séparative, la saponification permet ici, une première étape de clivage moléculaire purifiant ainsi l'extrait (Meudec *et al.*, 2006).

La séparation du milieu réactionnel obtenu a ensuite été effectuée par extraction liquide/liquide avec comme solvant d'extraction l'hexane. (Figure 5.1)

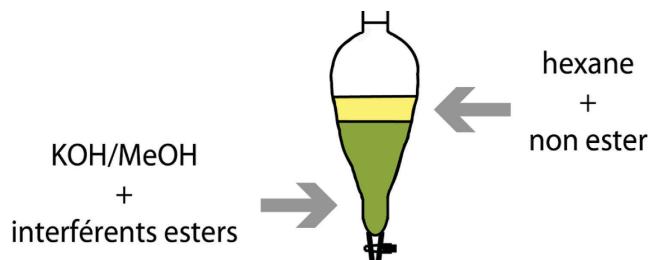


Figure 5.1 : Schéma de l'extraction liquide/liquide avec hexane en utilisant une ampoule à décanter

4. Séparation par chromatographie sur colonne de silice

Suite à la purification par saponification et extraction liquide/liquide Un fractionnement de l'extrait organique par chromatographie sur colonne de silice (Figure 5.2) a été entrepris permettant la séparation des trois fractions moléculaires suivante :

- **F1** : la fraction apolaire contenant les espèces aliphatiques (p. ex. les alcanes) éluée avec de l'hexane.
- **F2** : la fraction un peu plus polaire comprenant les HAP ainsi que d'autres composés de polarité similaires éluée avec un mélange d'hexane et de dichlorométhane 1:1.
- **F3** : la fraction polaire contenant les espèces porphyriniques telles que les chlorophylles éluée avec du méthanol.

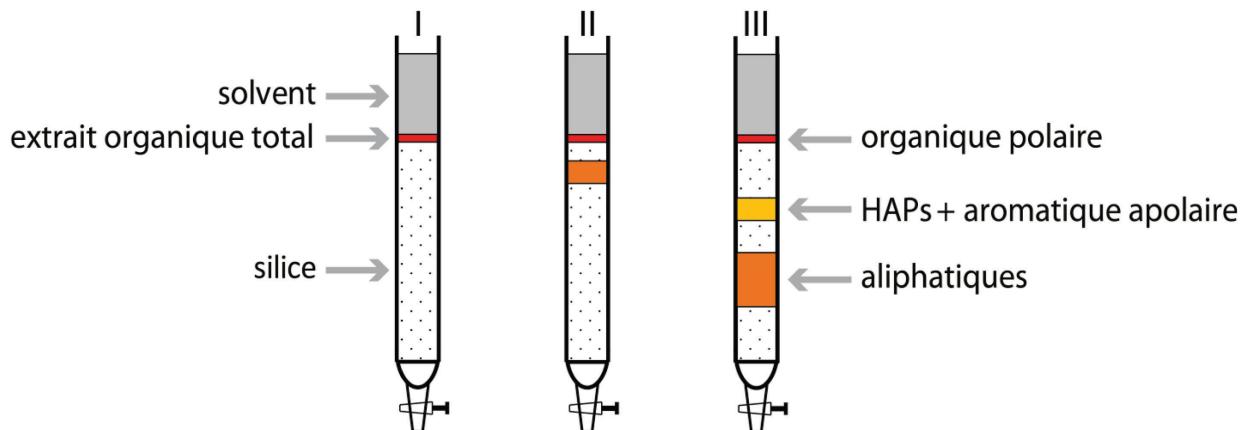


Figure 5.2 : Schéma de purification sur colonne de silice.

5. Purification supplémentaire par chromatographie sur couche mince

La détermination des empreintes isotopiques des HAP d'intérêts nécessite des échantillons encore plus propres que pour une simple quantification sur GC-MS. Il est nécessaire d'obtenir en sortie de GC des pics de composés aussi purs que possible afin d'éviter tout artefact de mesure induit par la coélution de composés interférents. Ainsi, afin d'accroître la pureté des échantillons, une troisième étape de purification a été conduite sur la fraction 2 issue de la purification par colonne chromatographique. La chromatographie sur couche mince fonctionne sur le même principe que les purifications par chromatographie sur colonne de silice, cependant au lieu d'utiliser la gravité comme force d'élution, ce sont les forces de capillarités

qui permettront l'élution et la séparation des composés en fonction de leurs polarités (Figure 5.3). Après élution, la détermination de la position des bandes de HAP sur la couche mince est faite à l'aide de lumière U.V. à 365 nm de longueur d'onde.

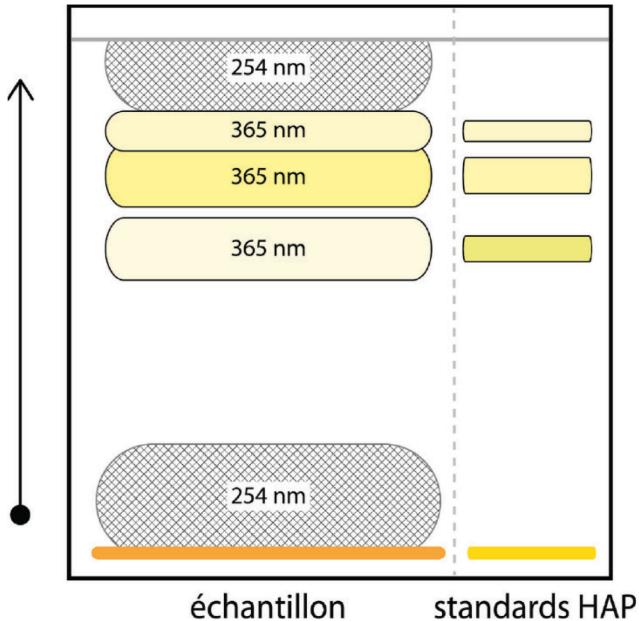


Figure 5.3 : Schéma d'une purification d'HAP par CCM.

Ce protocole de purification permet d'obtenir un gain de pureté remarquable tel qu'observé à la Figure 5.4.

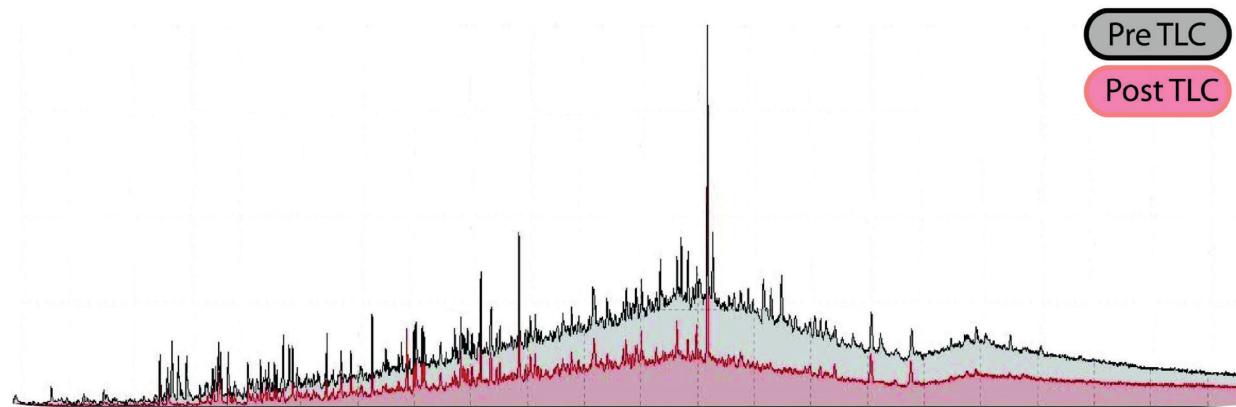


Figure 5.4 : Exemples de chromatogramme GC-MS représentant en noir l'extrait organique sédimentaire avant l'application de la purification par chromatographie sur couche mince (CCM) et en rouge l'extrait organique après purification par chromatographie sur couche mince.

Des informations complémentaires concernant l'approche d'extraction et purification des HAP sont disponibles dans les articles 1, 2 et 3 résultants de ces travaux de recherche (Section III, Articles 1, 2 et 3).

6. Mesure des concentrations d'HAP par GC-MS

Les concentrations de 44 HAP ont été analysées au δ-lab dans chacune des 4 séquences sédimentaires étudiées dans cette thèse. Ces 44 HAP comprennent les 16 HAP sélectionnés par Agence de protection de l'environnement américaine (Environmental Protection Agency, EPA), six groupes d'HAP alkylés (naphthalène alkylés, fluorènes alkylés, phénanthrènes/anthracènes alkylés, dibenzothiophènes alkylés, fluoranthrènes/pyrènes alkylés, chrysènes alkylés) subdivisés en 4 sous-groupes classifiés de C1 à C4, le dibenzothiophène, le coronène, le perylène et le rétène. Ces HAP ont tous été identifiés et quantifiés en Single Ion Monitoring (SIM) en utilisant un minimum de 2 ions principaux pour l'identification. Des informations supplémentaires concernant le matériel analytique utilisé et les approches de calibration et de mesure de l'erreur d'analyse sont présentées dans les articles 1, 2 et 3 ainsi que leurs annexes résultant de ces travaux de recherche (Section III, Articles 1, 2 et 3).

Annexe 3

Origine du matériel organique et sédimentaire

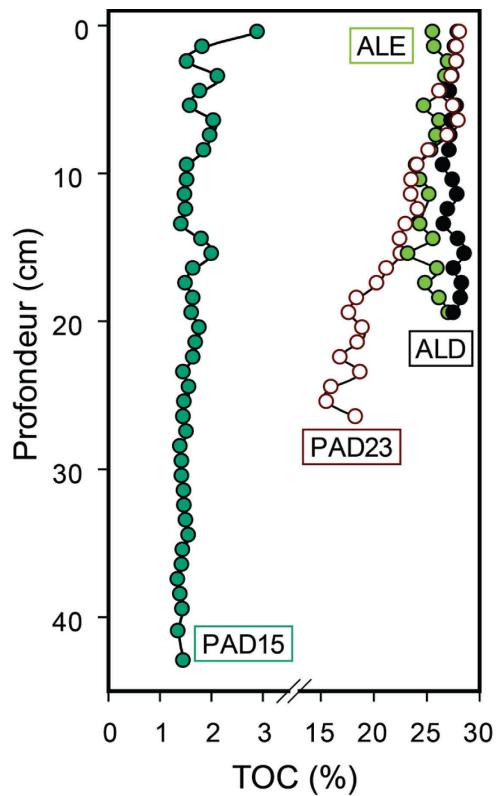


Figure 5.4 : Profil des pourcentages de carbone organique totaux (COT) pour PAD15 (cercles pleins bleus), PAD23 (cercles vides rouges), ALE (cercles pleins verts) et ALD (cercles pleins noirs).

Les profils de COT d'ALE, ALD et PAD15 (Figure 5.4) sont relativement invariants avec des moyennes respectives de $25.6 \pm 1\%$, $27.6 \pm 0.5\%$ et $1.6 \pm 0.3\%$. Un seul échantillon, à l'interface eau/sédiment, pour le profil de COT de PAD15 révèle une augmentation considérable de sa valeur. Cette augmentation d'un facteur de 2 est très certainement liée à la présence de débris végétaux déposés sur le dessus de la carotte influençant la mesure du COT. Le profil de COT de PAD23 (Figure 5.4) est substantiellement différent des trois autres. Bien qu'il soit du même ordre de grandeur que les profils mesurés dans les lacs atmosphériques de cette étude (c.-à-d., ALE, ALD) avec une valeur moyenne de 22.6 %, celui-ci est beaucoup plus variable (c.-à-d., entre 15.6 et 28.2 %) que les autres profils observés jusqu'à présent. En effet, une tendance à la baisse du haut de la séquence sédimentaire vers le bas de la carotte est observée ici.

Le pourcentage de COT dans les sédiments lacustres peut être utilisé comme un indicateur qualitatif indirect de la granulométrie des dépôts (Meyers, 2003, Thompson *et al.*, 1978). En effet, un pourcentage de COT élevé semble être associé à la fraction fine et un faible pourcentage de COT à la fraction plus grossière du matériel sédimentaire. Cette indication indirecte, certes imparfaite, peut ainsi apporter des renseignements préliminaires quant à l'origine des dépôts sédimentaires en l'absence de techniques d'analyse granulométrique plus poussées. Une origine plutôt fluviale est associée aux dépôts grossiers nécessitant une énergie plus grande pour leur transport et une origine plus autochtone et/ou atmosphérique est associée aux dépôts plus fins.

Ainsi, la stabilité des signaux de COT pour ALE, ALD et PAD15 suggère un apport de MO provenant d'une ou d'un mélange de sources de matériel sédimentaire relativement conservé au cours du temps. En effet, les pourcentages de COT mesurés pour ALE et ALD (c.-à-d., autour de 25 %) s'expliquent par la richesse organique du biome qui les intègre (Benoy *et al.*, 2007) et semblent cohérents avec la littérature traitant de lacs boréaux (Ahad *et al.*, 2015, Chappaz *et al.*, 2008, Feyte *et al.*, 2012). De plus, ces pourcentages de COT suggèrent également une faible granulométrie moyenne du matériel sédimentaire ce qui semble cohérent avec la faible aire de drainage associée à ces lacs de tête, enregistrant préférentiellement le dépôt de matériel issu du transport atmosphérique ou du runoff local. Les pourcentages de COT mesurés dans le lac PAD15 sont relativement bas et semblent indiquer une tout autre origine. En effet, Wolfe *et al.* (2006) et Wolfe *et al.* (2008a) ont rapporté une caractérisation des dépôts de crues de la rivière adjacente (c.-à-d., rivière Peace) à ce lac comme étant riches en matériel minéral et relativement pauvres en COT ce qui expliquerait les faibles valeurs mesurées dans cette étude. Au regard de la faible teneur relativement invariante du COT mesurée dans les sédiments du lac PAD15 (c.-à-d., entre 1.4 et 2.1 % en excluant l'intervalle sédimentaire à l'interface eau/sédiment), il semblerait que l'origine du COT dans ce lac soit majoritairement reliée aux dépôts de crues de la rivière Peace relativement constants tout au long des 50 dernières années.

En ce qui concerne le lac PAD23, un changement progressif de source semble se dessiner au vu de la tendance à l'augmentation du pourcentage de COT vers le haut de la séquence sédimentaire échantillonnée. La comparaison de ce profil particulier avec les trois autres lacs de cette étude semble indiquer que les apports sédimentaires de PAD23 ont évolué au cours du temps. Une influence plus marquée de dépôts fluviaux semble se démarquer dans le bas de la séquence sédimentaire évoluant vers des valeurs plus stables et similaires à celles mesurées

dans les deux lacs de tête de cette étude (c.-à-d., ALD, ALE) suggérant une prédominance de dépôts d'origines plus locale et/ou atmosphérique aujourd'hui. Cette interprétation s'accorde avec l'histoire de la dynamique hydrologique de ce lac rapportée par Hall *et al.* (2012) et Wolfe *et al.* (2008 b) et détaillée dans la section II de cette thèse. PAD23 se trouve ainsi être un lac comportant des caractéristiques hydrodynamiques à la fois comparables à PAD15 (c.-à-d., jusqu'en 1972 correspondant à la profondeur 14.5 cm) et plus proches de l'état hydrodynamique des lacs atmosphériques (c.-à-d., ALE, ALD) de cette étude (c.-à-d., post-1972). Les valeurs beaucoup plus faibles du pourcentage de COT de PAD15 comparativement aux valeurs mesurées dans le bas de la carotte de PAD23 peuvent s'expliquer par la plus grande proximité de PAD15 au chenal principal adjacent ou encore par une différente signature de COT retrouvée dans les sédiments des deux rivières (c.-à-d., Peace pour PAD15 et Athabasca pour PAD23).

En raison de la plus grande complexité du dynamisme hydrologique associée à une variation de l'origine des sources sédimentaires dans le lac PAD23, un certain nombre d'analyses supplémentaires ont été conduites afin de mieux appréhender l'évolution de ce système lacustre au cours du temps. Ainsi les ratios du carbone sur azote (C/N), la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ sur le COT ($\delta^{13}\text{C-COT}$) et la mesure du $\Delta^{14}\text{C}$ sur la fraction extractible par solvant du carbone organique total ($\Delta^{14}\text{C-SEOM}$) ont été effectuées sur la séquence sédimentaire composite de PAD23 (Figure 5.5).

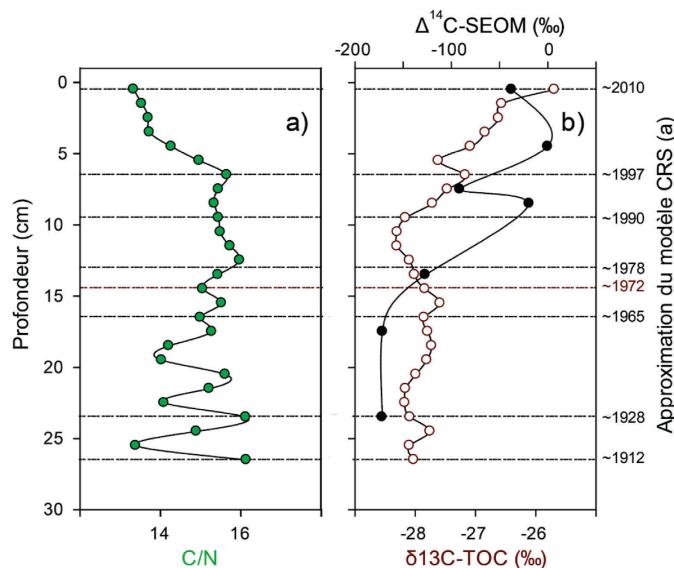


Figure 5.5 : Profils sédimentaires du lac PAD23 a) ratios C/N (cercles pleins verts), b) $\delta^{13}\text{C-COT}$ (cercles vides rouges) et $\Delta^{14}\text{C}$ de la MO extractible par solvant ($\Delta^{14}\text{C-SEOM}$) (cercles pleins noirs). La ligne pointillée en rouge représente la date (tirée de l'approximation du modèle CRS) de la dérivation de la rivière Athabasca. Les lignes pointillées noires représentent les dates issues de l'approximation du modèle CRS.

Le profil du C/N (Figure 5.5a) est variable (c.-à-d., en moyenne C/N=14.9, ± 0.9) de 27 à 17 cm correspondant à l'intervalle de temps ~1912-1965. Le comportement de ce même profil entre 17 et 7 cm (c.-à-d., ~1965-1997) tend à se stabiliser autour d'une valeur moyenne de 15.5, ± 0.2 pour ensuite diminuer entre 7 et 0 cm (c.-à-d., ~1997-2010) jusqu'à une valeur de 13.3 sur le haut de la séquence sédimentaire. Les profils isotopiques du $\delta^{13}\text{C}$ -COT et du $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM (MO extractible par solvant) (Figure 5.5b) quant à eux semblent observer tous deux un enrichissement entre le bas et le haut de la séquence sédimentaire. Bien que le plus faible nombre d'échantillons analysé en $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM rende la comparaison des deux profils plus complexe, il semble néanmoins que ces deux indicateurs isotopiques soient relativement stables en dessous de 17 cm de profondeur pour le $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM et jusqu'à 9 cm de profondeur pour le $\delta^{13}\text{C}$ -COT (c.-à-d., -27.9, ± 0.2 et -156, $\pm 25.6\text{ ‰}$ respectivement pour le $\delta^{13}\text{C}$ -COT et le $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM) puis se voient enrichis (c.-à-d., respectivement de ~2 et 100 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ -COT et le $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM) en remontant dans la séquence sédimentaire.

Le ratio C/N est un indicateur communément utilisé dans la littérature traitant de reconstitution paléolimnologique et permet de différencier les origines autochtone et allochtone de la MO dans un système aquatique. Ainsi des valeurs de C/N élevées vont refléter une concentration de carbone plus importante que celle de l'azote, caractéristique des plantes vasculaires terrestres et des ratios plus faibles (c.-à-d., typiquement compris entre 4 et 10) seront caractéristiques d'algues aquatiques. Cette différenciation réside dans l'absence de production de cellulose par les algues réduisant ainsi l'abondance relative du carbone par rapport à l'azote dans la biomasse algale synthétisée (Meyers, 1994).

Le $\delta^{13}\text{C}$ -COT quant à lui, lorsque comparé avec des signatures connues, permet également de se faire une idée générale de l'origine de la MO dans un système aquatique. Par exemple, des valeurs proches de ~-27 ‰ seront associées à la synthèse de biomasse de plantes vasculaires via la voie photosynthétique C3, des valeurs autour de -11 à -13 ‰ à la voie photosynthétique C4 (Meyers, 1994). La voie métabolique photosynthétique CAM produit quant à elle de la biomasse ayant des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ se situant entre celles des voies photosynthétiques C3 et C4. Cette voie métabolique étant caractéristique des plantes vivant en milieu aride elle contribuera de façon négligeable à la signature $\delta^{13}\text{C}$ -COT mesurée dans ce système boréal. La diffusion du CO_2 atmosphérique dans le compartiment aquatique étant plus faible qu'à l'intérieur du compartiment atmosphérique, les organismes algaux ont développé des mécanismes de concentrations du CO_2 à partir du carbone inorganique dissous (DIC) (Badger *et al.*, 1992). La photosynthèse algale résultera généralement en une incorporation

préférentielle du ^{12}C par rapport au ^{13}C induisant des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ appauvries par rapport au DIC utilisé (Bade *et al.*, 2006). Ce substrat peut être de 3 formes différentes : le CO_2 atmosphérique (c.-à-d., -8 à -6 ‰ (Cerling *et al.*, 1991)), les carbonates (c.-à-d., ~0 ‰ (Keith *et al.*, 1964)) et dérivée de l'oxydation du carbone organique des sols (c.-à-d., -26 à -9 ‰ (Mariotti, 1991)). Un certain nombre d'autres paramètres encore mal compris peuvent également influencer la signature en $\delta^{13}\text{C}$ de la biomasse algale (c.-à-d., $p\text{CO}_2$, le taux de croissance algale, le pH, *etc.* (Bade *et al.*, 2006)) induisant un vaste spectre de signature isotopique.

Le $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM permet d'apporter une indication sur l'abondance naturelle du ^{14}C dans la fraction de la MO comprenant les hydrocarbures et ainsi, d'évaluer l'apport de MO fossile dans ce lac. Cet indicateur semble judicieux à des fins de reconstitution de l'historique de la dynamique hydrologique de PAD23 considérant les résultats apportés par Hall *et al.* (2012) démontrant un apport naturel de bitume dans ce lac lors d'épisodes de crues de la rivière adjacente.

De manière générale, l'observation couplée de ces trois indicateurs paléolimnologiques (Figure 5.5) semble confirmer un changement brutal de la dynamique hydrologique de PAD23 en démontrant la présence pré-1972 d'une connectivité hydrologique entre PAD23 et la rivière Athabasca qui disparaît suite à la dérivation d'un méandre au cours de cette même année. En effet, la variabilité du C/N (c.-à-d., variabilité de sources allochtones, autochtones), les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ -COT appauvries en ^{13}C dans la séquence sédimentaire située en dessous de 17 cm semblent indiquer un apport de MO fluviale dans le lac. Tandis que la diminution du C/N associée à l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ -COT vers des valeurs plus enrichies (c.-à-d., augmentation de l'influence de la biosynthèse autochtone) semble indiquer une isolation hydrologique de PAD23. L'observation du profil de $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM permet de valider l'interprétation basée sur le C/N et le $\delta^{13}\text{C}$ -COT. En effet, des valeurs proches de la valeur contemporaine du CO_2 atmosphérique se dessinent au-dessus de 17 cm de profondeur indiquant un apport de MO synthétisée récemment, alors que les valeurs plus fossiles retrouvées en dessous de 17 cm de profondeur démontrent qu'une fraction fossile contribue à l'appauvrissement du $\Delta^{14}\text{C}$ -SEOM observé provenant très certainement du bitume érodé et transporté par la rivière Athabasca.

Annexe 4

Compound specific isotopic standards available at the δ-lab

Table 5.1 : Summary of the different isotopic standard for CSIA available at the δ-lab.

Compound name	Quantity	State	$\delta^{2}\text{H}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Comment
5α-androstan	40 mL 100ppm	In Hex.	-293.2	-31.35	Indiana U. value
Phenanthrene	40 mL 100ppm	In Hex.	-84.1	-25.39	Indiana U. value
Dibenzothiophene	90 mL 100ppm	In Hex.	+84.9	-27.68	Indiana U. value
Perylene	1 g	solid		-24.83	In House EA n= 11, σ=0.17
o-terphenyl	25 g	solid		-28.27	In House EA n=6, σ=0.09
n-C15	500 mg	liquid	-102.5		In House TC-EA 2 op. n=12, σ=1.6
n-C16	500 mg	liquid	-89.3	-30.60	In House TC-EA, 2 op. n=12, σ=1.5; EA n=6, σ=0.09
n-C17	500 mg	wax	-150.4		In House TC-EA, 2 op. n=12, σ=1.5
n-C20	500 mg	solid	-56.1		In House TC-EA n= 13
n-C21	500 mg	solid	-214.7		In House TC-EA n=16
n-C36	500 mg	solid	-244.1		In House TC-EA n= 12
T-Iso1 (CH_4)	550PSI	gaseous	-157.0	-38.3	Isometric l. value ($\delta^2\text{H}$ not offline)
B-Iso1 (CH_4)	550PSI	gaseous	-266.0	-54.5	Isometric l. value ($\delta^2\text{H}$ not offline)
L-Iso1 (CH_4)	550PSI	gaseous	-171.0	-65.0	Isometric l. value ($\delta^2\text{H}$ not offline)
H-Iso1 (CH_4)	550PSI	gaseous	-156.0	-23.9	Isometric l. value ($\delta^2\text{H}$ not offline)