

**Record Number:** 1430  
**Author, Monographic:** Carignan, R.  
**Author Role:**  
**Title, Monographic:** Géochimie et géochronologie sédimentaire récente de quatre lacs des Laurentides  
**Translated Title:**  
**Reprint Status:**  
**Edition:**  
**Author, Subsidiary:**  
**Author Role:**  
**Place of Publication:** Québec  
**Publisher Name:** INRS-Eau  
**Date of Publication:** 1984  
**Original Publication Date:**  
**Volume Identification:**  
**Extent of Work:** 53  
**Packaging Method:** pages  
**Series Editor:**  
**Series Editor Role:**  
**Series Title:** INRS-Eau, Rapport de recherche  
**Series Volume ID:** 142  
**Location/URL:**  
**ISBN:** 2-89146-140-1  
**Notes:** Rapport annuel 1984-1985  
**Abstract:** Rapport rédigé et distribué par Environnement Québec. [Rapport interne no PA-85-01]  
**Call Number:** R000142  
**Keywords:** rapport/ ok/ dl/ géochronologie/ sédimentation/ zinc/ cuivre/ plomb/ fer manganèse/ calcium/ magnésium/ aluminium/ soufre/ acidification

DOCUMENT INTERNE: Les opinions exprimées dans ce document n'engagent que la responsabilité de l'auteur et non celle du ministère de l'Environnement.

GÉOCHIMIE ET GÉOCHRONOLOGIE  
SÉDIMENTAIRE RÉCENTE  
DE QUATRE LACS DES LAURENTIDES

PA-85-01

par

Richard Carignan  
INRS-Eau

pour

Direction de la recherche  
et Direction des relevés aquatiques

Ministère de l'Environnement du Québec

Août 1984

Envirodoq 850289

## RÉSUMÉ

Des dosages de  $^{210}\text{Pb}$ , Zn, Cu, Pb, Fe, Mn, Ca, Mg, Al, C et S furent effectués dans des carottes de sédiments provenant de quatre lacs (Poliquin, Main de Fer, Freddo et Petit Lac des Martres) des comtés de Portneuf et Charlevoix dans le but de vérifier l'hypothèse d'acidification récente de certains de ces lacs et de reconstruire la chronologie de déposition de contaminants d'origine anthropique dans ces régions.

Les mesures de taux de sédimentation ( $0,7-1,4 \text{ mm}\cdot\text{an}^{-1}$ ) ont permis d'estimer l'apparition de Pb et métaux traces d'origine anthropique vers les années 1890-1910. Les profils de Zn, Cu, Mn, Ca, Mg et Al ne supportent pas l'hypothèse de l'acidification récente de ces lacs. Au contraire, les profils de Mn suggèrent que le pH des lacs Poliquin et Freddo aurait été inférieur à  $\approx 6$  depuis au moins les 150 dernières années. Le profil de soufre total du lac Poliquin indique que la concentration en sulfate des eaux du lac aurait doublé ou triplé depuis les 40-60 dernières années. Cette augmentation récente de l'apport en  $\text{SO}_4$  n'implique cependant pas l'acidification simultanée des eaux. L'acidité des lacs Poliquin et Freddo s'expliquerait plutôt par leurs teneurs élevées en matière organique dissoute.

### MOTS CLÉS:

Géochronologie, sédimentation, zinc, cuivre, plomb, fer, manganèse, calcium, magnésium, aluminium, soufre, acidification.

### RÉFÉRENCE POUR CITER CE DOCUMENT:

Carignan, R. (1984). Géochimie et géochronologie sédimentaire récente de quatre lacs des Laurentides. INRS-Eau pour ministère de l'Environnement du Québec, rapport interne No PA-85-01, Envirodoq 850289, 59 pages.

## TABLE DES MATIÈRES

	<u>Page</u>
RÉSUMÉ .....	i
TABLE DES MATIÈRES .....	ii
LISTE DES TABLEAUX .....	iv
LISTE DES FIGURES .....	v
INTRODUCTION .....	1
MÉTHODES .....	5
Géochronologie .....	5
Analyses chimiques .....	7
RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	8
Métaux .....	18
Zinc et cuivre .....	19
Plomb .....	24
Fer et manganèse .....	28
Calcium et magnésium .....	32
Aluminium .....	37
Soufre .....	41
CONCLUSIONS .....	46

	<u>Page</u>
RECOMMANDATIONS .....	47
BIBLIOGRAPHIE .....	49

## LISTE DES TABLEAUX

	<u>Page</u>
Tableau 1. Caractéristiques morphométriques et chimiques des lacs étudiés; les valeurs représentent les extrêmes observés pour les eaux de surface pendant un cycle annuel .....	4
Tableau 2. Taux de sédimentation moyens pour les quatre lacs étudiés .....	13

## LISTE DES FIGURES

	<u>Page</u>
Figure 1. Concentration du $^{210}\text{Pb}$ non supporté en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Poliquin .....	9
Figure 2. Concentration du $^{210}\text{Pb}$ non supporté en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Main de Fer .....	10
Figure 3. Concentration du $^{210}\text{Pb}$ non supporté en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Freddo .....	11
Figure 4. Concentration du $^{210}\text{Pb}$ non supporté en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Petit Lac des Martres .....	12
Figure 5. Âge des sédiments du lac Poliquin en fonction de la profondeur .....	14
Figure 6. Âge des sédiments du lac Main de Fer en fonction de la profondeur .....	15
Figure 7. Âge des sédiments du lac Freddo en fonction de la profondeur .....	16
Figure 8. Âge des sédiments du lac Petit Lac des Martres en fonction de la profondeur .....	17
Figure 9. Profils de concentration du zinc en fonction de la profondeur dans les sédiments .....	20

	<u>Page</u>
Figure 10. Profils de concentration du cuivre en fonction de la profondeur dans les sédiments .....	21
Figure 11. Profils de concentration du plomb en fonction de la profondeur dans les sédiments .....	25
Figure 12. Masse cumulative de plomb d'origine anthropique en fonction de l'âge des sédiments du lac Poliquin .....	27
Figure 13. Profils de concentration du fer en fonction de la profondeur dans les sédiments .....	29
Figure 14. Profils de concentration du manganèse en fonction de la profondeur dans les sédiments .....	30
Figure 15. Profils de concentration du calcium en fonction de la profondeur dans les sédiments .....	33
Figure 16. Profils de concentration du magnésium en fonction de la profondeur dans les sédiments .....	34
Figure 17. Masse cumulative de magnésium en fonction de l'âge des sédiments du lac Poliquin .....	36
Figure 18. Profils de concentration de l'aluminium en fonction de la profondeur dans les sédiments .....	38
Figure 19. Profils de concentration du carbone total en fonction de la profondeur dans les sédiments .....	40



Figure 20. Profils de concentration en soufre total dans les  
sédiments du lac Poliquin ..... 42

# GÉOCHIMIE ET GÉOCHRONOLOGIE SÉDIMENTAIRE RÉCENTE DE QUATRE LACS DES LAURENTIDES

## INTRODUCTION

Le problème de l'acidification des eaux de surface a reçu une attention sans cesse grandissante en Europe et en Amérique depuis les deux dernières décennies. Dans les régions industrialisées, l'origine anthropique de l'acidité excessive des précipitations ne fait, aujourd'hui, plus de doute. Cependant, on ne saurait en dire autant de l'impact des précipitations acides sur les écosystèmes terrestres et aquatiques (Krug et Frink, 1983; Kramer et Tessier, 1982). Ainsi, l'existence d'une relation de cause à effet entre l'acidité des précipitations et l'acidification des lacs est encore souvent mise en doute. Cet état de choses semble principalement attribuable à la nature très incomplète de nos connaissances sur la chimie des lacs et des bassins versants soumis à un apport d'acides forts.

L'établissement d'une concordance chronologique entre l'apparition des sources artificielles d'acidité et l'acidification des lacs pourrait constituer un argument convaincant dans l'évaluation de l'impact des sources anthropiques d'acidité sur nos forêts et nos lacs. Sauf exceptions locales (Watt et al., 1979), la qualité des données historiques dont nous disposons sur l'acidité des lacs est insuffisante à l'établissement d'une telle concordance. C'est pourquoi nous devons nous tourner vers des méthodes permettant de reconstruire l'évolution passée de l'acidité des lacs à partir d'indicateurs biologiques et/ou chimiques susceptibles d'avoir été enregistrés dans des dépôts lacustres d'âge connu.

Deux d'approches sont couramment utilisées dans la reconstruction de l'évolution du pH des lacs depuis les dernières décennies. La première se base sur l'abondance relative d'indicateurs biologiques fossiles (diatomées, chrysophycées) préservés dans les sédiments. Plusieurs auteurs (Renberg et Hellberg, 1982; Tolonen et Jaakkola, 1983; Smol et al., 1984; Dickman et

al., 1984) ont montré une augmentation marquée de l'abondance relative de diatomées et chrysophycées fossiles acidophiles dans les couches sédimentaires récentes (30-50 ans) de certains lacs acides. Les résultats de Renberg et Hellberg sont particulièrement intéressants puisqu'ils montrent une bonne concordance chronologique entre le pH inféré d'un lac et les variations réelles mesurées depuis les trois dernières décennies. Bien qu'elle souffre encore de problèmes au niveau de l'interprétation et de l'analyse statistique des résultats, cette méthode semble très prometteuse.

La deuxième approche utilise des indicateurs géochimiques sédimentaires couramment considérés comme indicateurs de variations passées du pH d'un lac. L'approche géochimique a été fréquemment utilisée dans le but de montrer le caractère récent de l'acidification de certains lacs (OME, 1982; Kahl et Norton, 1983; Nriagu et Coker, 1982; Tolonen et Jaakkola, 1983; Dickson, 1980). En milieu lacustre, la solubilité de plusieurs métaux (Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Cu, Pb, Zn, Cd) dépend, à des degrés variables, du pH. Puisque le taux d'accumulation de tout élément dans les sédiments est le résultat de la différence entre la somme des apports externes et la somme des pertes externes au lac, toute modification du comportement géochimique d'un élément est fortement susceptible d'entraîner une variation de son taux d'accumulation dans les sédiments. L'acidification d'un lac peut provoquer une diminution du taux d'accumulation sédimentaire d'un élément sensible au pH par deux mécanismes distincts: en diminuant le taux de sédimentation de l'élément en raison de sa solubilité accrue, ou par lessivage des couches sédimentaires superficielles acidifiées. Ainsi, des profils sédimentaires de métaux présentant un minimum vers l'interface eau-sédiments sont généralement interprétés comme résultant de l'acidification récente du lac. L'interprétation rigoureuse de profils sédimentaires nécessite cependant une bonne connaissance de la diagénèse (changements d'ordre physique, chimique ou biologique survenant dans la colonne sédimentaire) des éléments considérés. La grande majorité des utilisateurs de cette méthode ont, jusqu'à présent, assumé que les profils d'éléments indicateurs d'acidification sont peu affectés par les phénomènes d'ordre diagénétique. Nous aurons l'occa-

sion de voir plus loin que cette hypothèse est rarement justifiée et qu'elle peut conduire à des conclusions erronées.

### Objectifs de l'étude et description des lacs

L'objectif de cette étude consiste à reconstruire la chronologie de l'acidification (s'il y a lieu) et du dépôt de certains métaux traces dans quatre lacs des Laurentides présentant différents niveaux d'acidité. Deux des lacs étudiés sont situés dans le comté de Portneuf (Main de Fer et Poliquin), et deux dans le comté de Charlevoix (Petit Lac des Martres et Freddo). Les principales caractéristiques physico-chimiques et morphométriques de ces lacs apparaissent dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques morphométriques et chimiques des lacs étudiés; les valeurs représentent les extrêmes observés pour les eaux de surface pendant un cycle annuel.

Lac	<u>Main de Fer</u>	<u>Poliquin</u>	<u>Petit des Martres</u>	<u>Freddo</u>
Latitude	47° 08'	46° 57'	47° 50'	47° 51'
Longitude	72° 08'	72° 04'	70° 41'	70° 38'
Superficie (km <sup>2</sup> )	0,20	0,26	0,10	0,16
Profondeur max. (m)	13	24	22	28
Conductivité (μS/cm)	25	22	17	15
pH	6,0-6,6	4,8-5,1	5,8-6,0	4,7-5,1
Alcalinité (ppm)	3,5-5,5	0,0-0,1	1,5-3,3	0,0-0,8
Ca (ppm)	1,7-2,9	1,4-1,7	1,9-2,0	0,9-1,6
Mg (ppm)	0,4	0,2	0,4-0,5	0,2-0,3
SO <sub>4</sub> (ppm)	2,5-4,0	4,0-5,0	1,5-3,0	2,0-4,0
Couleur (u. Hazen)	15-28	21-54	18-25	22-38
C org. diss. (ppm)	6-7	7-12	3,6-6,0	5,2-6,7

## MÉTHODES

Des carottes sédimentaires de 10 cm de diamètre et de 25-30 cm de longueur furent prélevées au point le plus profond de chaque lac. Les points de prélèvement correspondaient, à quelques mètres près, aux sites d'échantillonnage routinier (1983-1984) d'Environnement Québec. Les carottes provenant des lacs Poliquin et Main de Fer furent prélevées par des plongeurs en novembre 1983. Deux carottes furent prélevées dans chaque lac à une distance mutuelle d'au plus 10 m. Les sédiments des lacs Freddo et Petit Lac des Martres furent prélevés en mars 1984 au moyen d'une benne Eckman (30 x 30 x 30 cm) qui était remontée très lentement à la surface, de façon à ne pas perturber les sédiments superficiels. Les carottes étaient ensuite prélevées en duplicat dans la benne. Lors du carottage, aucune compaction ne fut observée dans les sédiments des lacs Main de Fer, Freddo, et Petit Lac des Martres; cependant, une légère compaction (environ 10 pour cent) affectant les derniers 15 cm fut observée dans le cas du lac Poliquin.

Les carottes furent ramenées au laboratoire dans leurs tubes étanches remplis d'eau et fermement bouchés, et sectionnés à intervalle de 1 cm dans les 24 heures suivantes. La présence de gradients marqués en métaux dans les centimètres superficiels des sédiments (voir plus loin) montre que le transport des carottes des points d'échantillonnage jusqu'au laboratoire n'a pas perturbé les sédiments de façon détectable. Après la mesure de leur poids spécifique, les sédiments furent séchés par lyophilisation et finement broyés au mortier et pilon.

### Géochronologie

Les sédiments furent datés par la méthode du  $^{210}\text{Pb}$  (Robbins, 1978). Cette méthode fut préférée à la méthode du  $^{137}\text{Cs}$  puisque la fiabilité de cette dernière a récemment été mise en doute lorsqu'appliquée aux sédiments riches en matière organique typiques des lacs du bouclier canadien (Davis et al., 1984).

En bref, cette méthode repose sur la présence d'un flux constant de  $^{210}\text{Pb}$  à la surface des mers et des continents. L'origine première de ce  $^{210}\text{Pb}$  est l' $^{238}\text{U}$  primordial, présent à des concentrations variables dans tous les types de roche de la croûte terrestre. L' $^{238}\text{U}$  (demi-vie =  $4,6 \times 10^9$  ans) se désintègre lentement en une série de radioisotopes dont les principaux membres sont l' $^{234}\text{U}$  ( $2,5 \times 10^5$  ans), le  $^{230}\text{Th}$  ( $7,5 \times 10^4$  ans), le  $^{226}\text{Ra}$  (622 ans) et le  $^{222}\text{Rn}$  (3,8 jours). Etant un gaz noble, le  $^{222}\text{Rn}$  s'échappe constamment de la surface terrestre pour être rapidement transformé en  $^{210}\text{Pb}$  (demi-vie = 22,26 ans) dans l'atmosphère. Le  $^{210}\text{Pb}$  est ensuite rapidement entraîné vers la surface terrestre par les précipitations. En raison de la forte affinité du plomb pour la matière particulaire en milieu aquatique, le  $^{210}\text{Pb}$  parvenant à la surface des lacs sédimente rapidement. Puisque la demi-vie du  $^{210}\text{Pb}$  n'est que de 22 ans, on peut calculer l'âge et le taux d'accumulation d'un sédiment donné en mesurant le taux de décroissance de la concentration de  $^{210}\text{Pb}$  en fonction de la profondeur dans le sédiment. Les teneurs en  $^{210}\text{Pb}$  ainsi mesurées doivent toutefois être corrigées pour la présence de faibles teneurs en  $^{210}\text{Pb}$  issu non pas du  $^{222}\text{Rn}$  atmosphérique, mais du  $^{226}\text{Ra}$  présent en faibles quantités dans les sédiments.

Les données de  $^{210}\text{Pb}$  sont généralement interprétées selon deux modèles différents (Appley et Oldfield, 1978, 1983): dans le premier, appelé CIC (constant initial concentration), on assume que la concentration initiale de  $^{210}\text{Pb}$  à la surface des sédiments est toujours constante. Selon ce modèle, l'âge d'une couche donnée se calcule selon la relation:

$$t = \frac{1}{K} \ln \left( \frac{C(o)}{C(x)} \right)$$

où  $K = \ln 2 / 22,26$ ;

$C(o)$  est l'activité en  $^{210}\text{Pb}$  à la surface des sédiments;  
et  $C(x)$  est l'activité à la profondeur  $x$ .

Selon le modèle CRS (constant rate of supply), on assume que le taux de sédimentation de  $^{210}\text{Pb}$  est constant. L'âge d'une couche sédimentaire donnée s'exprime alors comme:

$$t = \frac{1}{K} \ln \left( \frac{A(0)}{A(x)} \right)$$

$$\text{où } A(0) = \int_0^{\infty} \rho(x) C(x) dx;$$

$$\text{et } A(x) = \int_0^x \rho(x) C(x) dx.$$

$C(x)$  représentant l'activité  $^{210}\text{Pb}$  par unité de masse (poids sec) des sédiments et  $\rho(x)$  étant la quantité de masse sèche de sédiment par unité de volume. Le modèle CRS fut choisi ici car il s'applique mieux aux situations où le taux de sédimentation est variable dans le temps (Appleby et Oldfield, 1983).

L'activité en  $^{210}\text{Pb}$  fut mesurée par distillation du  $^{210}\text{Po}$ , suivie d'une déposition spontanée sur disques d'argent et comptage par spectrométrie alpha (Eakins et Morrison, 1978). Les valeurs obtenues furent corrigées pour la présence de  $^{210}\text{Pb}$  supporté (dû à la présence de  $^{226}\text{Ra}$  dans les sédiments) en soustrayant l'activité  $^{210}\text{Pb}$  résiduelle à -30 cm dans les sédiments.

### Analyses chimiques

Les dosages de Fe, Mn, Ca, Mg, Al, Zn, Pb et Cu furent effectués par absorption atomique (Varian, modèle 1275) à la flamme corrigée pour l'absorption non spécifique par arc au deutérium après digestion totale ( $\text{HNO}_3^-$ ,  $\text{HClO}_4$ -HF) d'environ 0,5 g de sédiments secs. Le carbone organique fut mesuré au moyen d'un analyseur CHN Hewlett Packard (modèle 185B). Le soufre total fut mesuré par combustion et spectrométrie infra-rouge (Leco, modèle SC-132), d'environ 0,2 g de sédiments.



## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Géochronologie

Les profils du logarithme de l'activité en  $^{210}\text{Pb}$  en fonction de la profondeur dans les sédiments sont présentés, pour les quatre lacs, aux figures 1 à 4. Les lacs Poliquin et Petit Lac des Martres montrent une décroissance linéaire typique de sédiments ayant été déposés à taux constant depuis les 150 dernières années. Les lacs Main de Fer et Freddo montrent une couche superficielle d'activité constante en  $^{210}\text{Pb}$  suivie d'une zone de décroissance linéaire. Lorsque présentes, ces couches superficielles homogènes sont généralement interprétées comme étant le résultat d'un remaniement physique des sédiments dû à la bioturbation ou à leur resuspension turbulente lors du brassage saisonnier des eaux. Dans le cas de petits lacs tels ceux étudiés ici, la resuspension turbulente ne devrait jouer qu'un rôle minimal et l'homogénéisation des sédiments superficiels pourrait être due à l'action d'organismes benthiques tels les tubificidés et les chaoboriés, lorsqu'ils sont abondants.

Le profil du lac Freddo montre une discontinuité marquée entre 8,5 et 13,5 cm due à l'apport subit d'une quantité importante (4-5 cm) de sédiments. L'absence de débris végétaux ou minéraux macroscopiques dans cette couche sédimentaire indique que son origine est lacustre et qu'elle a probablement été déposée à la suite d'un glissement important de sédiments provenant d'une zone moins profonde.

L'application du modèle CRS à la portion linéaire des profils des figures 1 à 4 permet de calculer l'âge relatif à la limite supérieure de la portion considérée, ainsi qu'un taux de sédimentation moyen pour cet intervalle. Les taux de sédimentation moyens pour les quatre lacs apparaissent au tableau 2.

Les résultats du calcul de l'âge (CRS) des sédiments en fonction de la profondeur apparaissent aux figures 5 à 8. Pour les lacs Poliquin et Petit

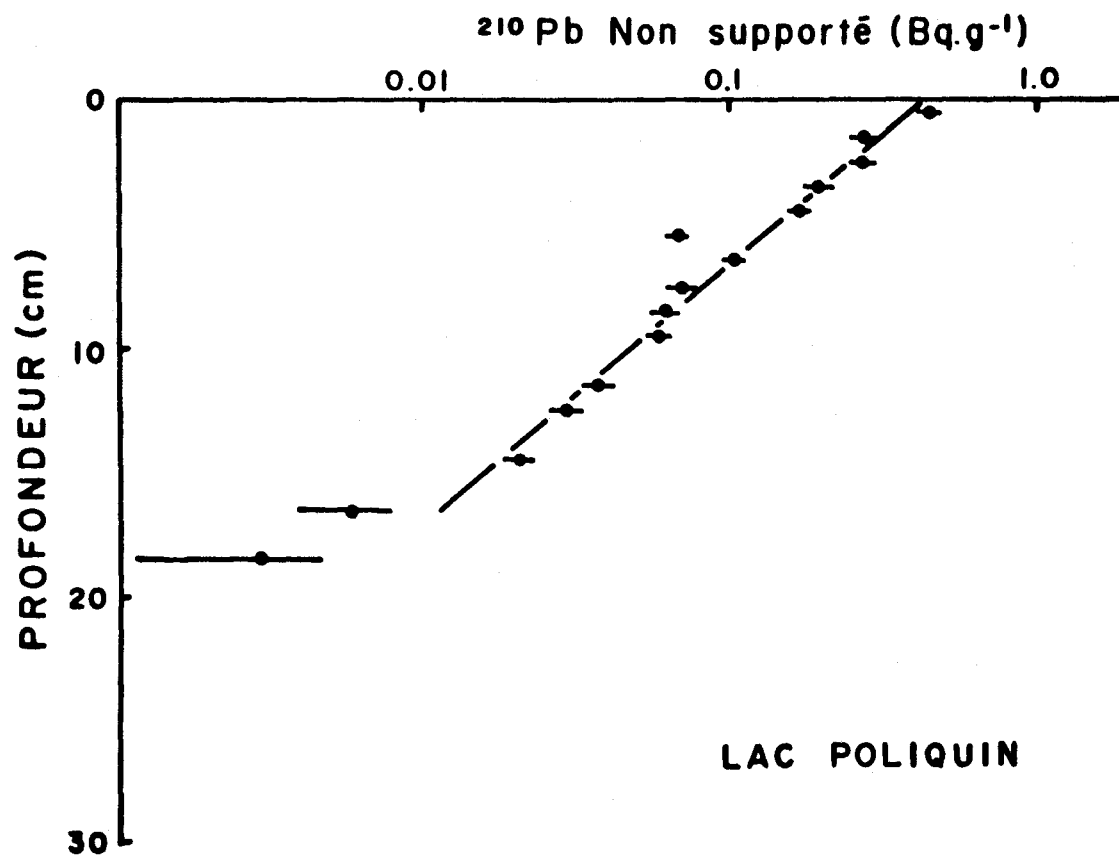


Figure 1: Concentration du  $^{210}\text{Pb}$  non supporté en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Poliquin. Les barres d'erreur correspondent à  $\pm$  un écart type des comptages d'activité. 1 Bq (Becquerel) = 1 désintégration par seconde.

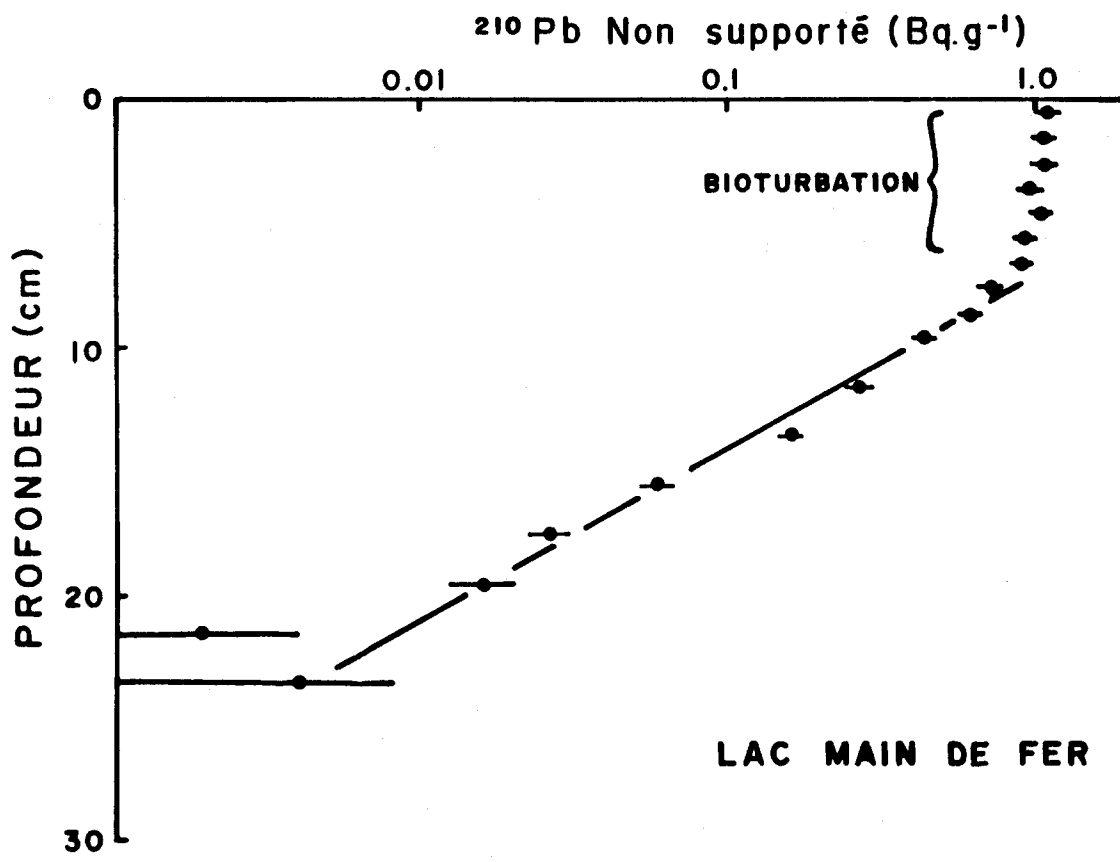


Figure 2: Concentration du  $^{210}\text{Pb}$  non supporté en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Main de Fer.

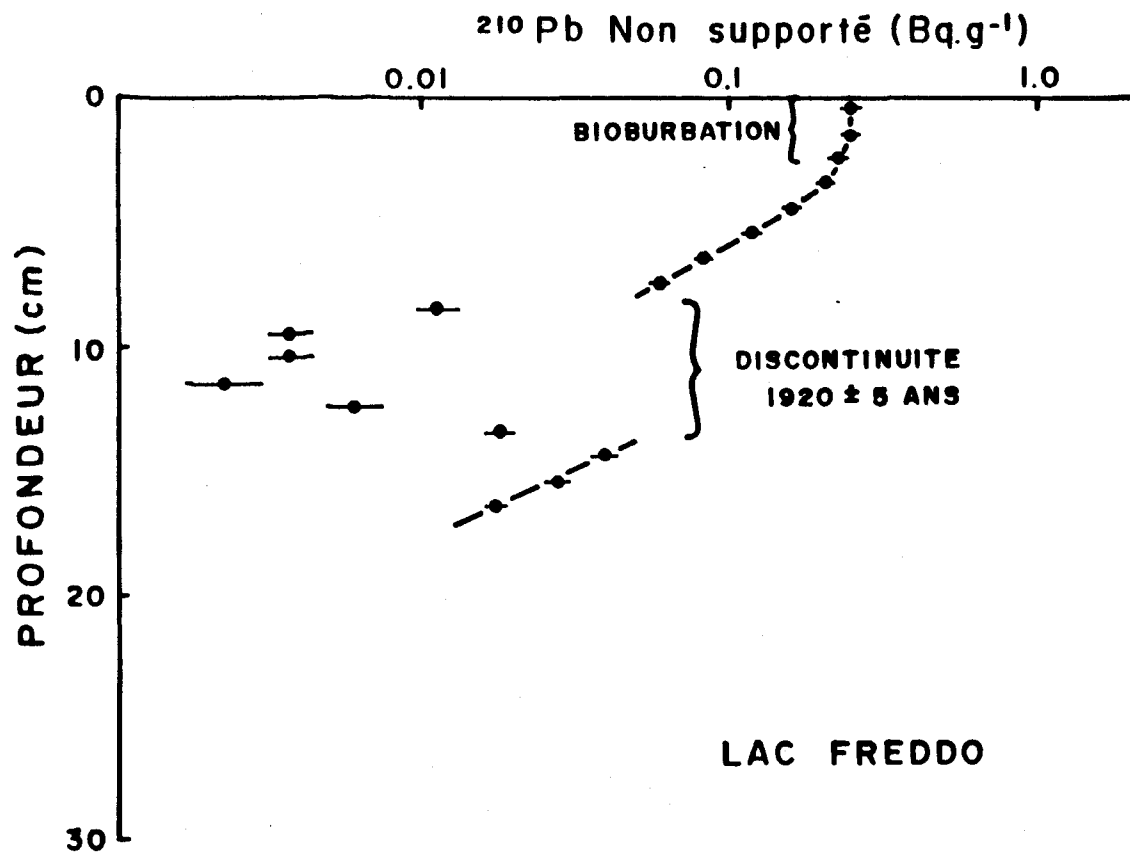


Figure 3: Concentration du  $^{210}\text{Pb}$  non supporté en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Freddo.

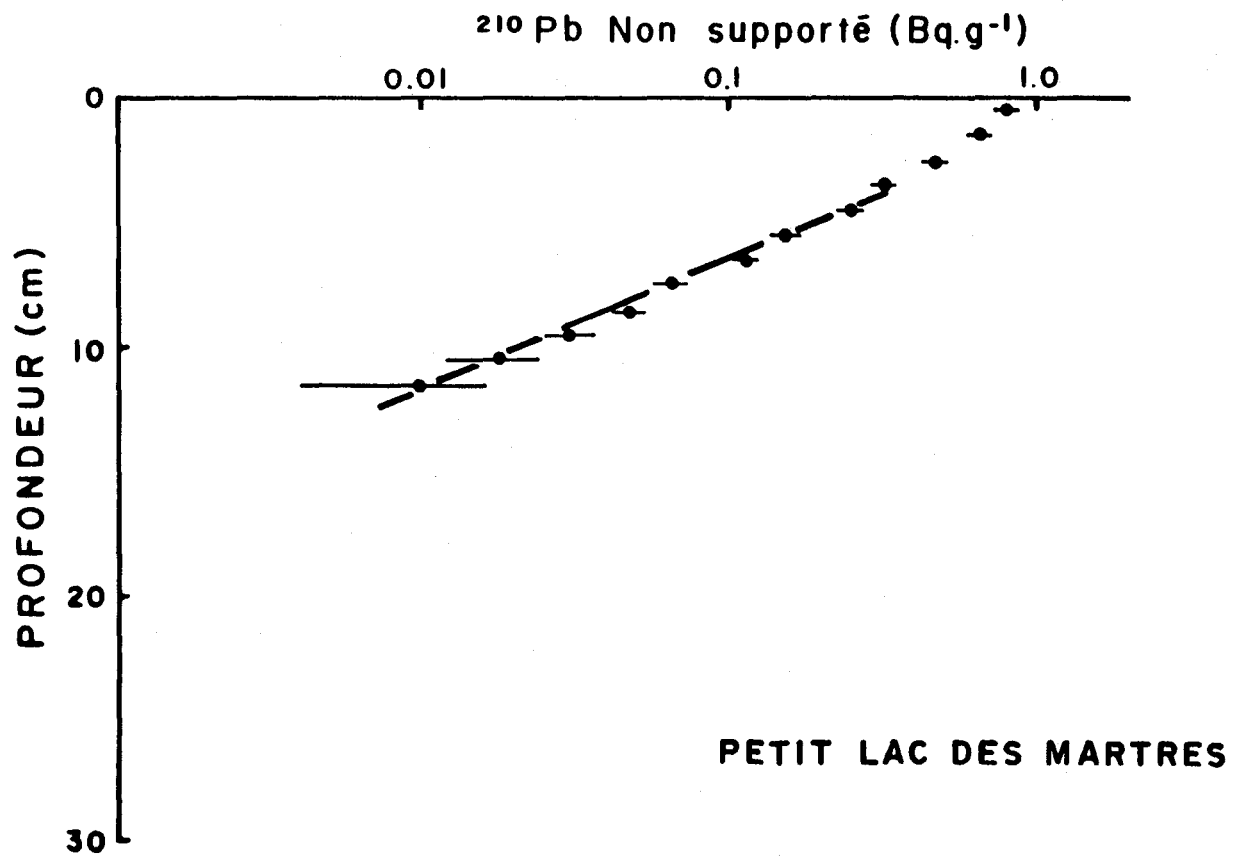


Figure 4: Concentration du  $^{210}\text{Pb}$  non supporté en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Petit Lac des Martres.

TABLEAU 2. Taux de sédimentation moyens pour les quatre lacs étudiés.

Lac	Taux de sédimentation	
	mm/an	mg·cm <sup>2</sup> ·an <sup>-1</sup>
Poliquin	1,4	11,2
Main de Fer	1,0	8,1
Freddo	1,2	5,4
Petit Lac des Martres	0,7	4,0

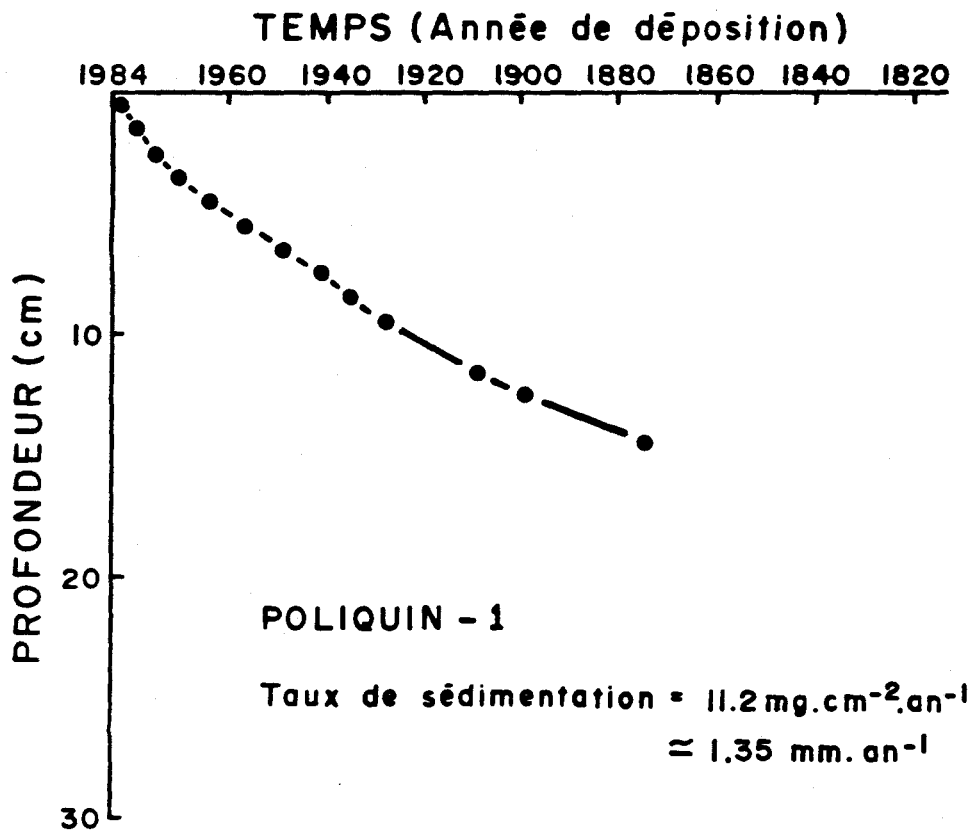


Figure 5: Âge des sédiments du lac Poliquin en fonction de la profondeur.

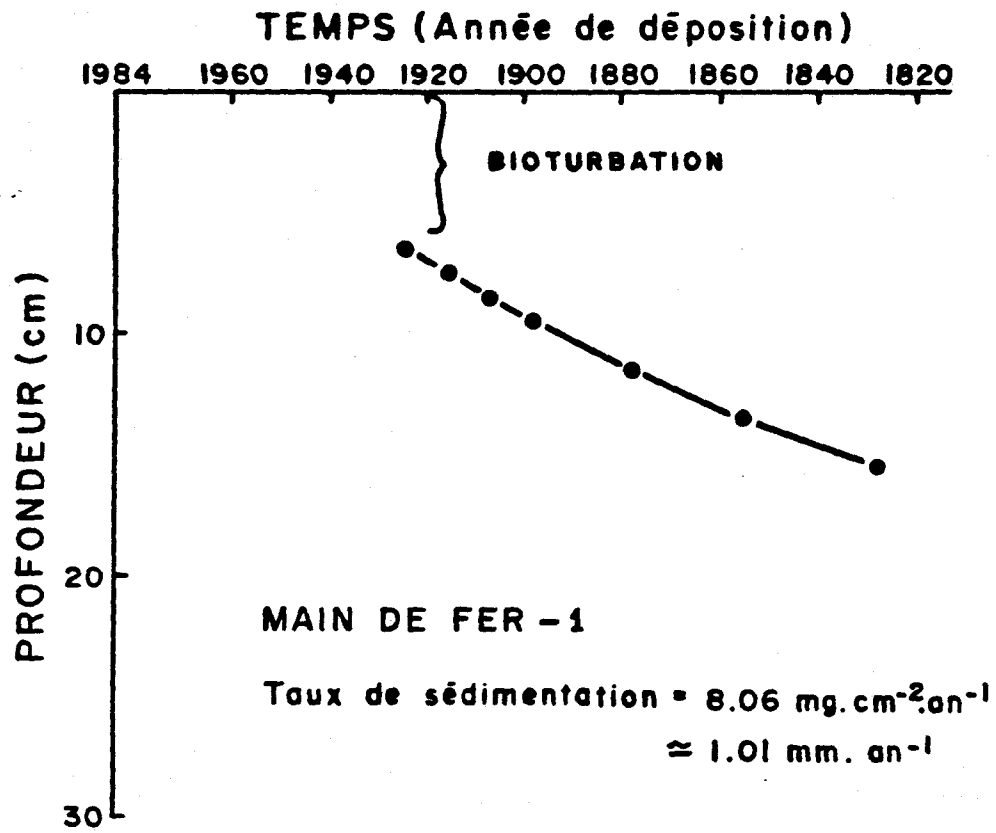


Figure 6: Âge des sédiments du lac Main de Fer en fonction de la profondeur.



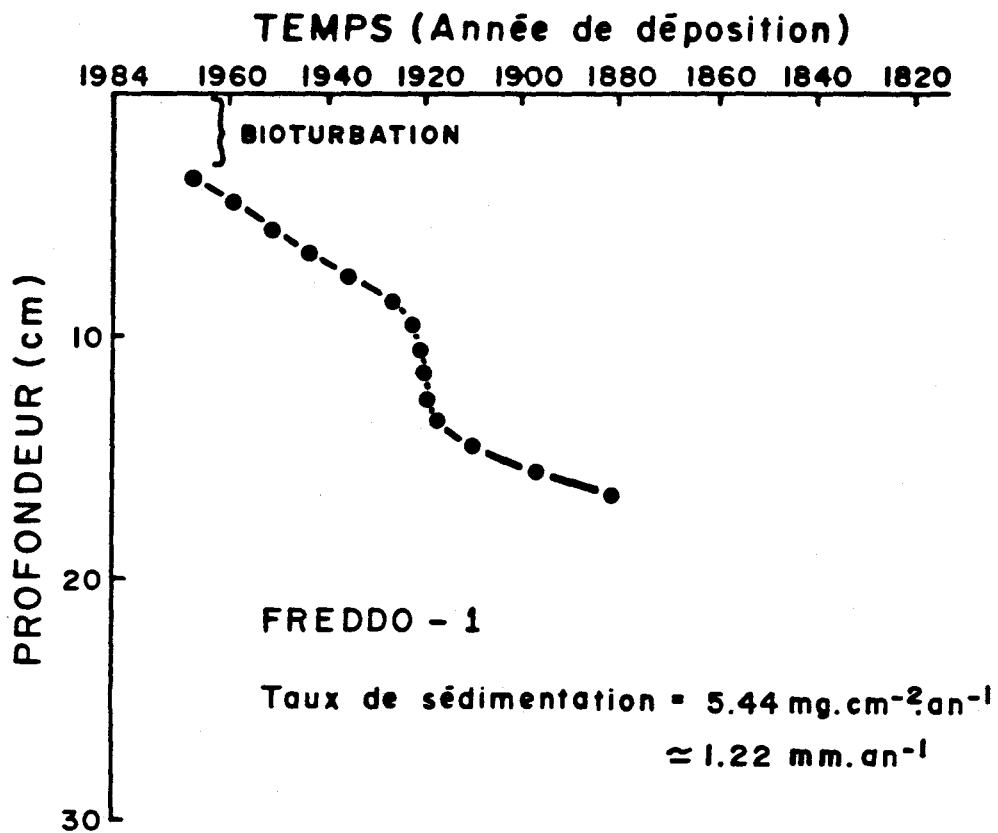


Figure 7: Âge des sédiments du lac Freddo en fonction de la profondeur.

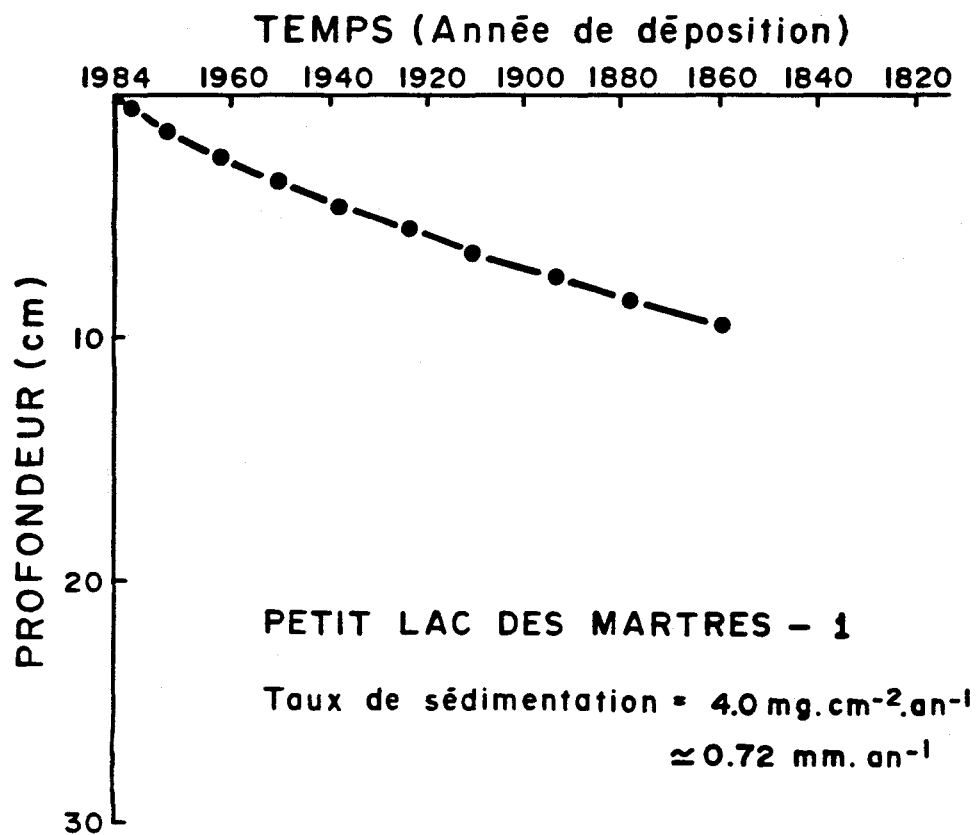


Figure 8: Âge des sédiments du lac Petit Lac des Martres en fonction de la profondeur.

Lac des Martres, l'équation 2 donne directement l'âge absolu des sédiments. Dans le cas des lacs Main de Fer et Freddo, qui présentaient une couche superficielle homogène, le modèle CRS fut appliqué non pas à partir de la surface des sédiments, mais à partir de la limite inférieure de la couche homogène. Les taux de sédimentation ainsi calculés (tableau 2) furent utilisés pour déterminer le nombre d'années correspondant à la masse de sédiments présente dans la couche homogène. On trouve ainsi que la couche homogène représente environ 60 années de sédimentation pour le lac Main de Fer et 17 années pour le Lac Freddo. Cet intervalle de temps fut ensuite ajouté à l'âge calculé d'après l'équation 2 pour obtenir l'âge réel. Notons que cette façon de procéder comporte deux hypothèses:

1. le taux de sédimentation n'a pas sensiblement changé depuis les dernières 60 années pour le lac Main de Fer et les dernières 17 années pour le Lac Freddo;
2. la zone superficielle des sédiments où l'activité en  $^{210}\text{Pb}$  est constante représente bien une zone de remaniement physique, et qu'elle n'est pas due à d'autres phénomènes tels une migration post-dépositionnelle du  $^{210}\text{Pb}$  ou au dépôt subit d'une épaisse couche de sédiments homogènes.

Cependant, ces deux dernières possibilités sont très peu probables.

Ces calculs permettent de dater la discontinuité observée entre 8,5 et 13,5 cm dans le lac Freddo à environ  $1921 \pm 5$  ans.

### Métaux

Les profils en métaux totaux ont été regroupés par élément dans les figures 9-11, 13-16 et 18.

## Zinc et cuivre

Tous les profils de Zn (figure 9) et plusieurs profils de Cu (figure 10) montrent une augmentation marquée dans les premiers 10 cm, avec un maximum situé entre 2 et 7 cm. Ce type de profil semble commun aux lacs de pH inférieur à 7 dont les sédiments sont riches en matière organique (OME, 1982; Evans et Dillon, 1983; Kahl et Norton, 1983). L'enrichissement superficiel en Zn et autres métaux traces est généralement attribué à un accroissement des apports atmosphériques d'origine anthropique depuis le début de l'industrialisation du nord-est américain. Dans les lacs Poliquin et Petit Lac des Martres, les concentrations en Zn sédimentaire augmentent significativement à partir de 11,5 et 8,5 cm, respectivement. Selon les figures 5 à 8, ces profondeurs correspondent approximativement aux années 1910 pour le lac Poliquin et 1880 pour le lac Petit Lac des Martres. Dans les lacs Main de Fer et Freddo, le Zn anthropique apparaît dans des sédiments déposés respectivement vers les années 1855 et 1897. Dans le cas de ces deux derniers lacs, la bioturbation des couches superficielles a pour effet de mélanger des quantités de sédiments correspondant à environ 60 années de déposition pour le lac Main de Fer et 17 années pour le lac Freddo. Si l'on assume que l'épaisseur de la couche bioturbée du lac Main de Fer est restée constante depuis les dernières 120 années, la présence de Zn anthropique dans des sédiments datés de 1855 signifie donc que la déposition de Zn a sensiblement augmenté une soixantaine d'années plus tard, soit vers les années 1915. Pour le lac Freddo, l'apparition de Zn anthropique se situerait vers 1914.

Les sédiments des quatre lacs montrent une diminution marquée de leur teneur en Zn et Cu dans les 2-7 cm superficiels. Ce type d'appauvrissement superficiel a presque sans exception, toujours été interprété comme évidence d'acidification récente des eaux surnageantes (OME, 1982; Kahl et Norton, 1983; Havas et al., 1984; Tolonen et Jaakkola, 1983). Ouellet et Jones (1983) ont avancé une hypothèse alternative selon laquelle cette diminution récente serait le résultat d'une diminution du transport à longue portée de polluants particuliers. La plupart de ces auteurs ont ignoré le fait que

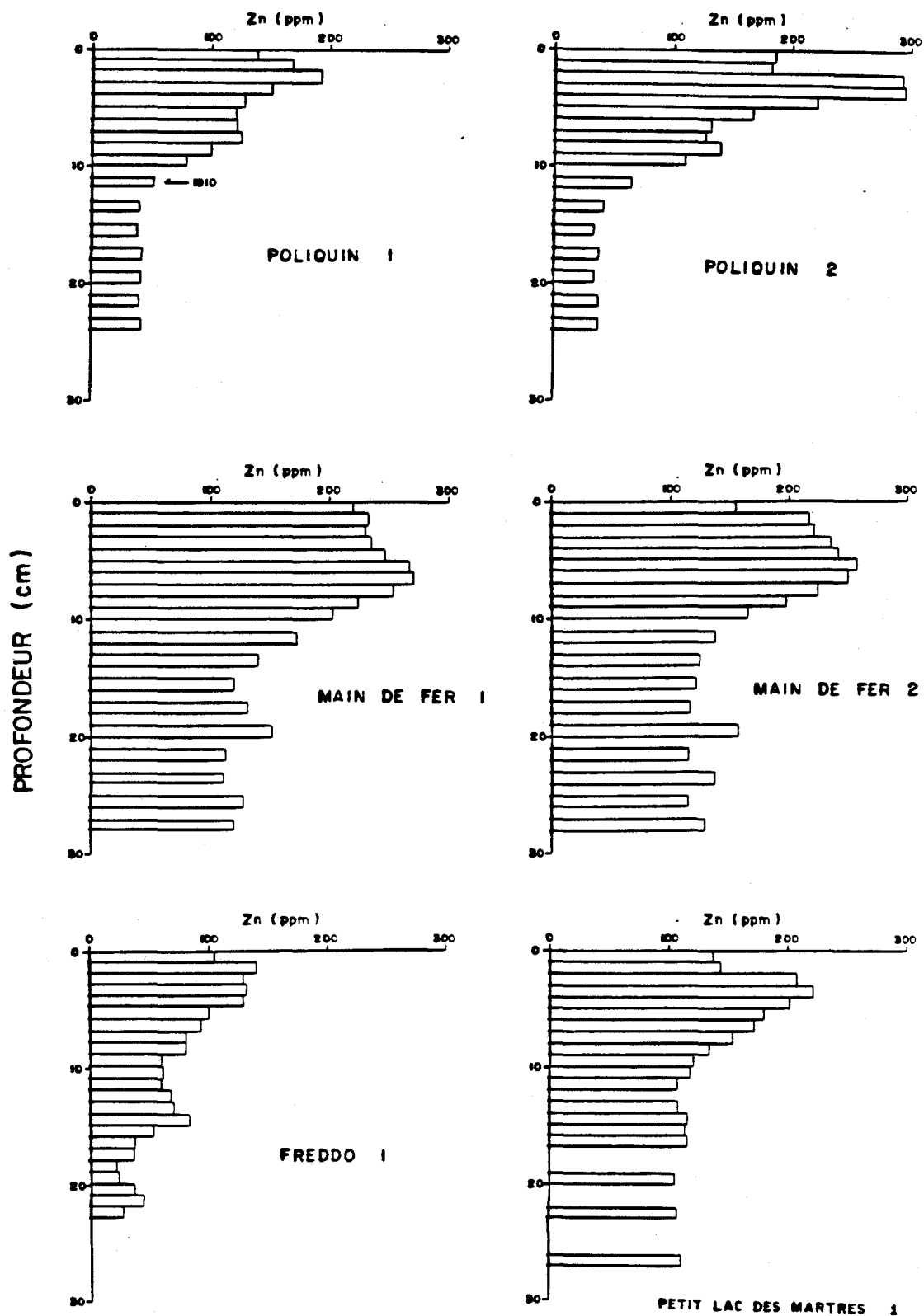


Figure 9: Profils de concentration du zinc en fonction de la profondeur dans les sédiments.

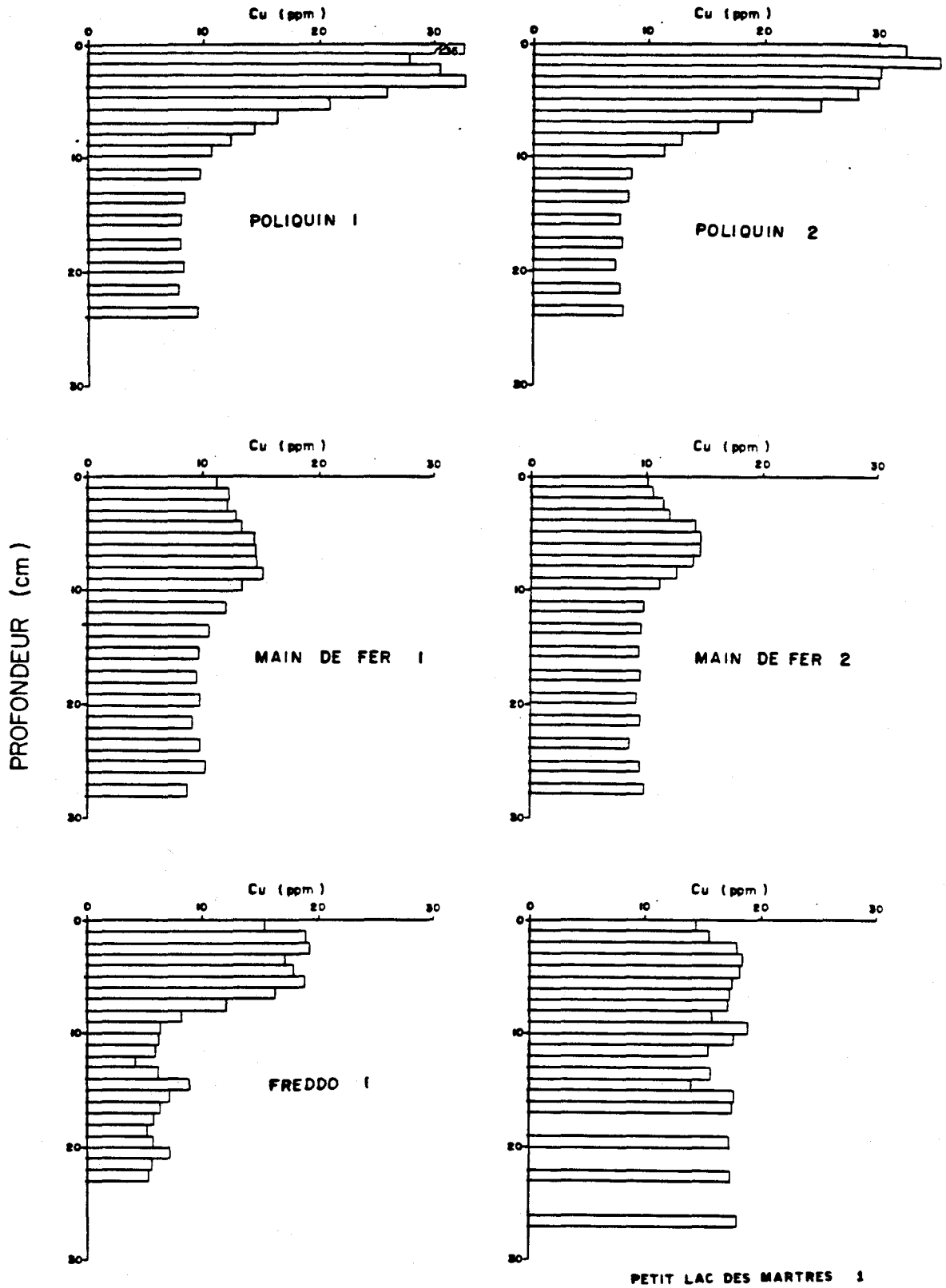


Figure 10: Profils de concentration du cuivre en fonction de la profondeur dans les sédiments.

d'autres phénomènes, indépendants de l'acidification ou de variations du transport à longue portée, peuvent donner lieu à des profils de métaux traces montrant un minimum vers la surface. Au moins trois réactions diagénétiques naturelles peuvent produire de tels effets:

1. Diagénèse de la matière organique: les sédiments de lacs dont la production autochtone est de moyenne à élevée montrent généralement un maximum de matière organique à leur surface. La teneur en matière organique diminue ensuite graduellement vers le bas pour atteindre une valeur stable vers 5-10 cm. De tels profils résultent habituellement de la décomposition lente de la matière organique labile en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  lors de son enfouissement progressif. Cette réaction, lorsque quantitativement importante, aura donc pour effet de concentrer la matrice sédimentaire résiduelle, conduisant ainsi à la formation de profils de métaux présentant un minimum à la surface. Les profils de C total présentés à la figure 19 montrent qu'un tel mécanisme peut expliquer au moins en partie la présence de minima de concentration en métaux traces dans les sédiments superficiels des lacs Poliquin, Main de Fer et Freddo. Les maxima superficiels en C total observés pour ces trois derniers lacs peuvent également résulter d'un accroissement récent de son taux de déposition dû à des causes aussi diverses que l'eutrophisation, des perturbations du bassin de drainage, ou la flocculation accélérée du C total par des acides minéraux forts; seule l'étude des eaux interstitielles permettrait de quantifier l'importance des réactions de décomposition de la matière organique dans l'établissement des profils observés à la figure 19. Notons cependant que peu importe la cause exacte, l'effet de dilution des métaux traces par la matière organique vers le haut du profil resterait le même.
2. Diagénèse du fer: les sédiments lacustres présentent souvent des maxima superficiels en Fe d'origine diagénétique. Cet excédent de fer peut varier de quelques centaines de ppm dans certains lacs,

pour atteindre plus de 20% du poids sec des sédiments et former de véritables croûtes ou nodules ferrigineux dans d'autres. La présence de tels enrichissements superficiels en Fe s'explique par la migration diffusive continue de Fe réduit ( $Fe^{++}$ ) dans l'eau interstitielle des sédiments vers l'interface eau-sédiments où il s'oxyde pour former un précipité de  $Fe(OH)_3$  qui viendra ainsi diluer les sédiments superficiels. On peut voir à la figure 13 que les sédiments superficiels des lacs Poliquin, Main de Fer et Petit Lac des Martres présentent un maximum superficiel en Fe variant de 1 à 3 pour cent. Lorsqu'exprimé sous forme de  $Fe(OH)_3$ , cet excédent représente environ de 2 à 6 pour cent du poids sec des sédiments et contribue donc à les diluer dans les mêmes proportions.

3. Apports diffusifs post-dépositionnels: toutes les reconstructions chronologiques de déposition de métaux traces ayant été publiées jusqu'à maintenant sont fondées, entre autres, sur l'hypothèse implicite (et souvent non vérifiée) que le transport diffusif de métaux traces dans la colonne sédimentaire joue un rôle négligeable. Or, Carignan et Nriagu (1984) ont montré que dans un lac acide (pH 4,5), la diffusion du Ni et Cu en solution dans l'eau surnageante vers les sédiments constituait le principal mécanisme d'accumulation de ces métaux par les sédiments. De plus ce transport diffusif s'effectuait jusqu'à 2-3 cm sous l'interface, expliquant ainsi les maxima en Cu et Ni total observés à ces niveaux. Le transport diffusif post-dépositionnel a donc pour effet d'enrichir en métaux traces des couches sédimentaires vieilles de quelques décennies, faussant ainsi la reconstruction chronologique de la sédimentation des métaux traces s'il n'est pas pris en considération. Des résultats récents (Carignan, non publié) montrent que le même mécanisme s'opère dans le cas du Zn dans le lac Tantaré. Ce mécanisme peut jouer un rôle important pour tous les éléments présents à l'état de traces dans les sédiments, et dont la solubilité dépasse quelques ppb en milieu acide (ex.: Cu, Ni, Zn, Cd). L'existence possible d'un tel mécanisme dans les lacs étudiés ici



rend donc incertaines les dates avancées plus haut (1880-1914) pour le début du dépôt de quantités détectables de Zn et Cu d'origine anthropique.

En résumé, plusieurs facteurs autres que l'acidification récente des lacs, ou une diminution récente des apports atmosphériques peuvent expliquer les profils en métaux traces sédimentaires présentant un appauvrissement superficiel. Il nous est donc impossible de conclure sur l'aspect récent ou non de l'acidification des quatre lacs étudiés sur la seule base de profils datés de métaux traces sédimentaires. Seule une approche diagénétique s'appuyant à la fois sur des données relatives à la phase solide et à l'eau interstitielle des sédiments pourrait permettre d'isoler les principaux mécanismes en cause ici.

### Plomb

Tous les profils de plomb montrent un accroissement marqué dans les 7-15 cm superficiels des sédiments étudiés (figure 11). Les concentrations maximales observées varient de 60 ppm pour le lac Petit Lac des Martres, à 260 ppm pour le lac Poliquin. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées par Galloway et Likens (1977) dans les Adirondaks, par Evans et Dillon (1982) dans le sud de l'Ontario, par Kahl et Norton (1983) dans le Maine, et par Ouellet et Jones (1983) au Québec.

La très faible mobilité du Pb sédimentaire à des pH supérieurs à 3 (Davis et al., 1982) nous permet de reconstruire une chronologie de déposition plus fiable que celle du zinc ou du cuivre. Les âges CRS des figures 5 à 8 permettent de dater l'apparition d'une contamination détectable en Pb vers  $1888 \pm 5$  ans et  $1910 \pm 7$  ans pour les lacs Poliquin et Petit Lac des Martres. Dans les lacs Main de Fer et Freddo, le Pb anthropique apparaît vers 13,5 et 15,5 cm, respectivement; ces profondeurs correspondent aux années 1855 et 1897. En corrigeant pour la bioturbation comme dans le cas du Zn (voir plus haut), le Pb d'origine anthropique serait apparu, en quantités détectables, vers  $1915 \pm 11$  ans dans le lac Main de Fer, et

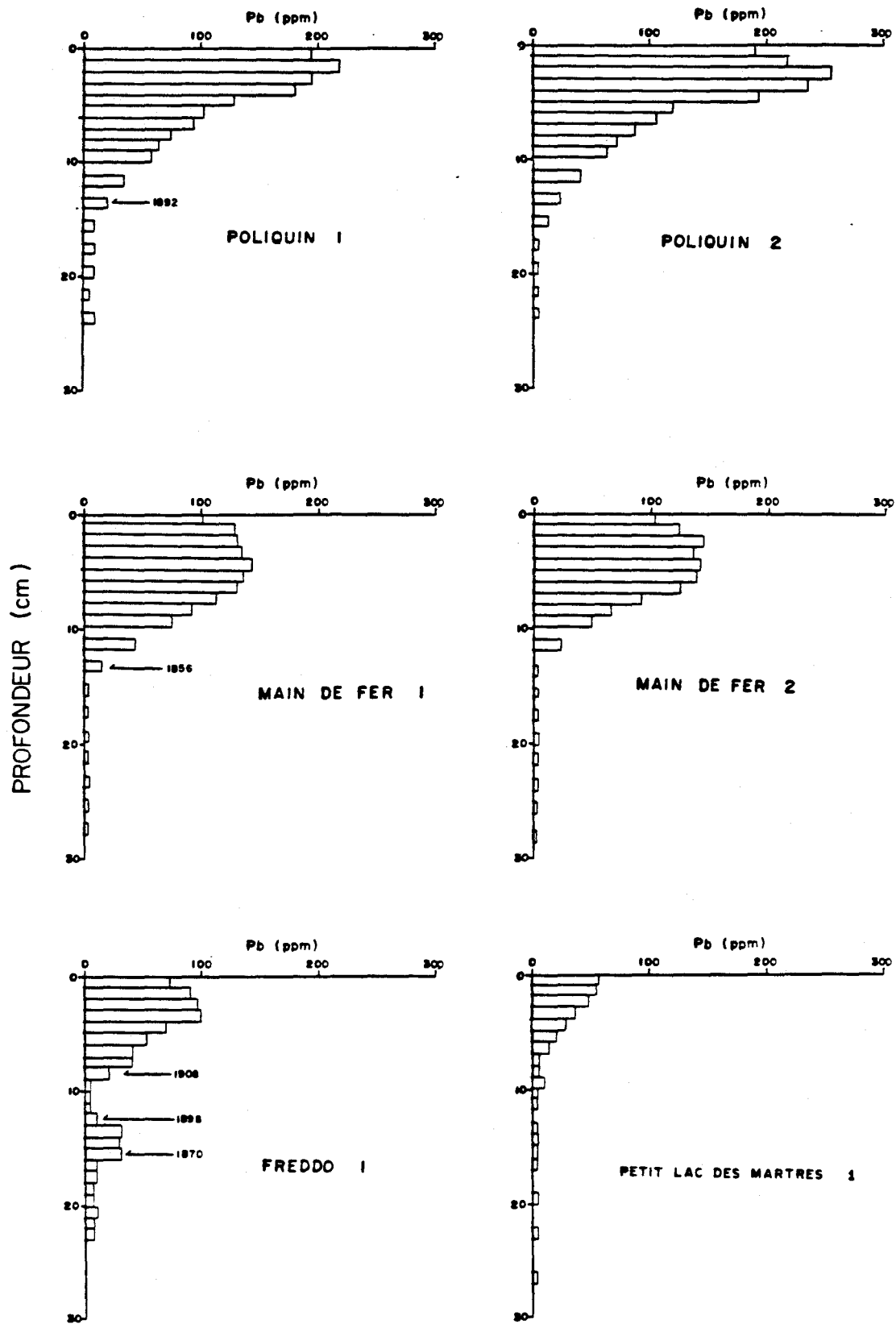


Figure 11: Profils de concentration du plomb en fonction de la profondeur dans les sédiments.

1914  $\pm$  8 ans dans le lac Freddo. De ces quatre dates, celle obtenue pour le lac Poliquin (1888) semble la plus certaine car elle n'implique aucune hypothèse relative à l'interprétation de la zone de bioturbation (absente dans ce lac), et parce que le degré de précision chronologique des profils sédimentaire du lac Poliquin est supérieur à celui du lac Petit Lac des Martres en raison de son taux de sédimentation plus élevé. Kahl et Norton (1983) et Evans et Dillon (1982) ont situé l'apparition de Pb anthropique vers les années 1800-1890 dans le Maine et le sud de l'Ontario. Il semble donc que l'apparition de Pb anthropique fut à peu près simultanée dans l'ensemble du nord-est de l'Amérique.

À l'exception du lac Petit Lac des Martres, tous les profils montrent une diminution de la teneur en Pb dans les 1-5 cm superficiels. Ces profils semblent suggérer une diminution récente des apports anthropiques de Pb. Cependant, nous avons vu que dans le cas du Zn, d'autres facteurs (diagenèse, variation du taux de sédimentation) peuvent compliquer l'interprétation de l'évolution chronologique de profils sédimentaires lorsque les données sont exprimées sous forme de concentration en fonction de la profondeur dans le sédiment. En assumant que la remobilisation diffusive est négligeable dans le cas du Pb, il est possible d'exprimer l'évolution chronologique de son dépôt en fonction de variables indépendantes des autres phénomènes diagénétiques et de changements dans le taux de sédimentation. Ainsi, nous avons tracé à la figure 12 la quantité totale de Pb anthropique (exprimée en grammes par mètre carré) présent dans les sédiments des lacs Poliquin et Petit Lac des Martres en fonction de l'âge CRS des sédiments. Les sédiments du lac Poliquin montrent ainsi que l'apparition de quantités détectables de Pb anthropique a eu lieu vers les années 1880-1890, et que cette quantité a ensuite augmentée de façon exponentielle jusque vers 1974. À partir de cette date, le taux de déposition du Pb semble avoir diminué considérablement. Nriagu (1978) a estimé qu'en 1974, 61% des émissions atmosphériques globales de Pb étaient attribuables aux additifs anti-détonnants présents dans l'essence. Il est donc possible que la diminution du taux de déposition du Pb observée depuis 1974 dans le lac Poliquin reflète l'utilisation décroissante d'additifs anti-détonnants dans les carburants automobiles depuis 1972.

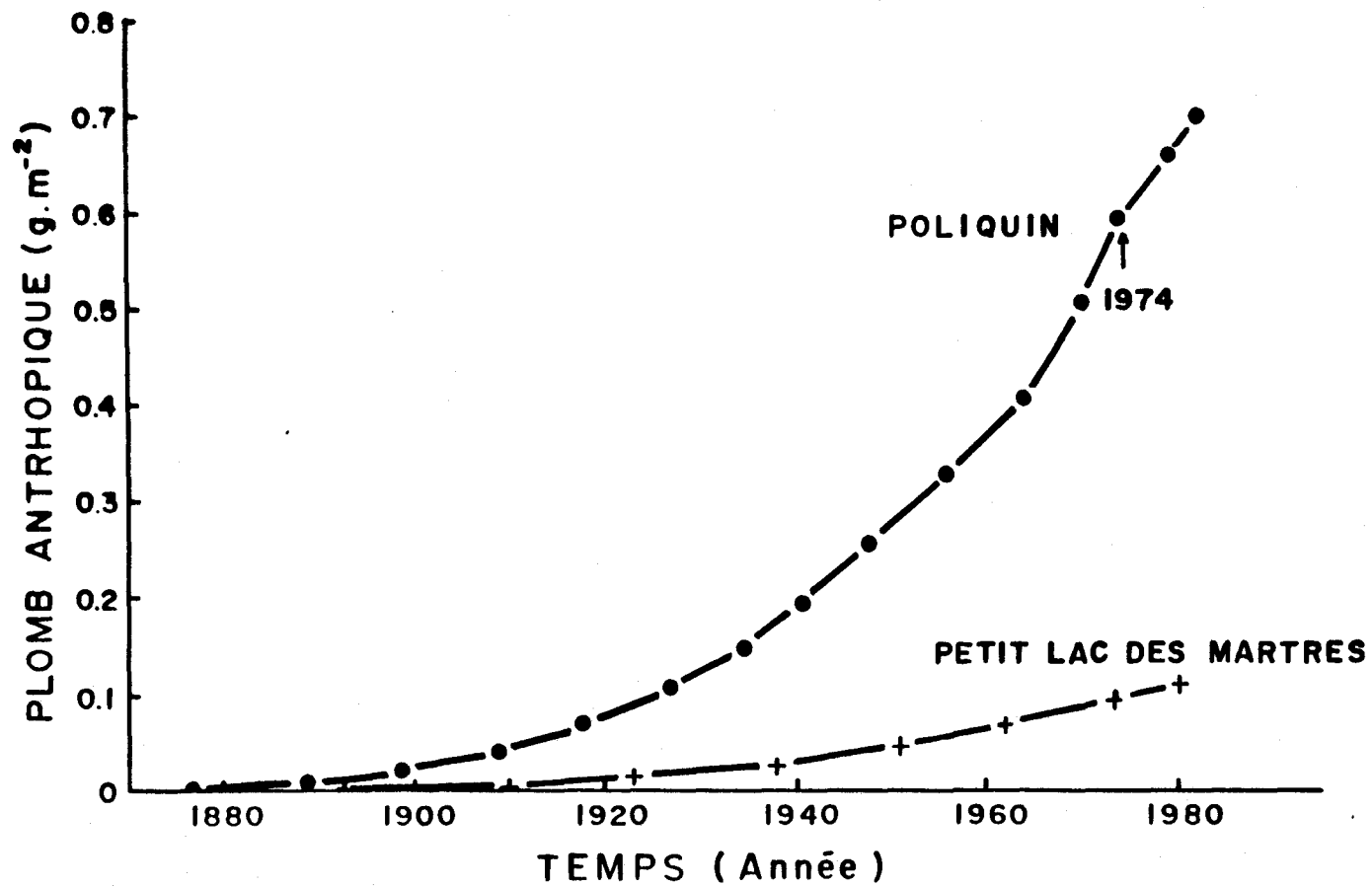


Figure 12: Masse cumulée de plomb d'origine anthropique en fonction de l'âge des sédiments du lac Poliquin.

La figure 12 montre aussi qu'environ 700 et 110  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$  de Pb sont actuellement présents dans les sédiments des lacs Poliquin et Petit Lac des Martres. Pour les lacs Main de Fer et Freddo, ces quantités sont, respectivement, 980 et 233  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ . Ces résultats suggèrent que le taux de déposition du Pb est beaucoup plus élevé dans la région de Portneuf (Poliquin et Main de Fer), que dans Charlevoix. Notons cependant que pour un lac donné, un taux de dépôt obtenu à un seul site n'est pas représentatif de l'ensemble du bassin (Evans et Rigler, 1980). La mesure exacte de taux de déposition régionaux nécessiterait l'analyse de plusieurs carottes prélevées à différentes profondeurs dans chaque lac.

### Fer et manganèse

Nous avons vu plus haut que les maxima superficiels en Fe (figure 13) observés dans les profils des lacs Poliquin, Main de Fer et Petit Lac des Martres étaient probablement causés par l'activité diagénétique du Fe, et non pas le résultat d'une augmentation récente du taux de sédimentation de Fe. L'absence d'un tel enrichissement superficiel dans le lac Freddo pourrait s'expliquer soit par la présence de conditions réductrices prolongées dans l'hypolimnion, soit par l'absence de quantités appréciables de  $\text{Fe}^{++}$  dans l'eau interstitielle. Encore une fois, seuls les profils de concentration en Fe dans l'eau interstitielle permettraient d'isoler la cause précise.

Les lacs étudiés présentent deux types distincts de profils de manganèse (figure 14): les sédiments des deux lacs les plus acides (Poliquin et Freddo) ont des teneurs en Mn relativement faibles (80-100 ppm) et uniformes tandis que les deux autres lacs (Main de Fer et Petit Lac des Martres) montrent des teneurs plus élevées (500-1000 ppm) et des profils ayant un maximum superficiel prononcé. Puisque le comportement géochimique du Mn est en général semblable à celui du Fe, il est fort probable que le mécanisme conduisant à l'enrichissement superficiel en Mn des sédiments des lacs Main de Fer et Petit Lac des Martres soit le même que celui expliqué plus haut pour le Fe. Ainsi, la diffusion vers le haut de Mn réduit ( $\text{Mn}^{++}$ ) et sa

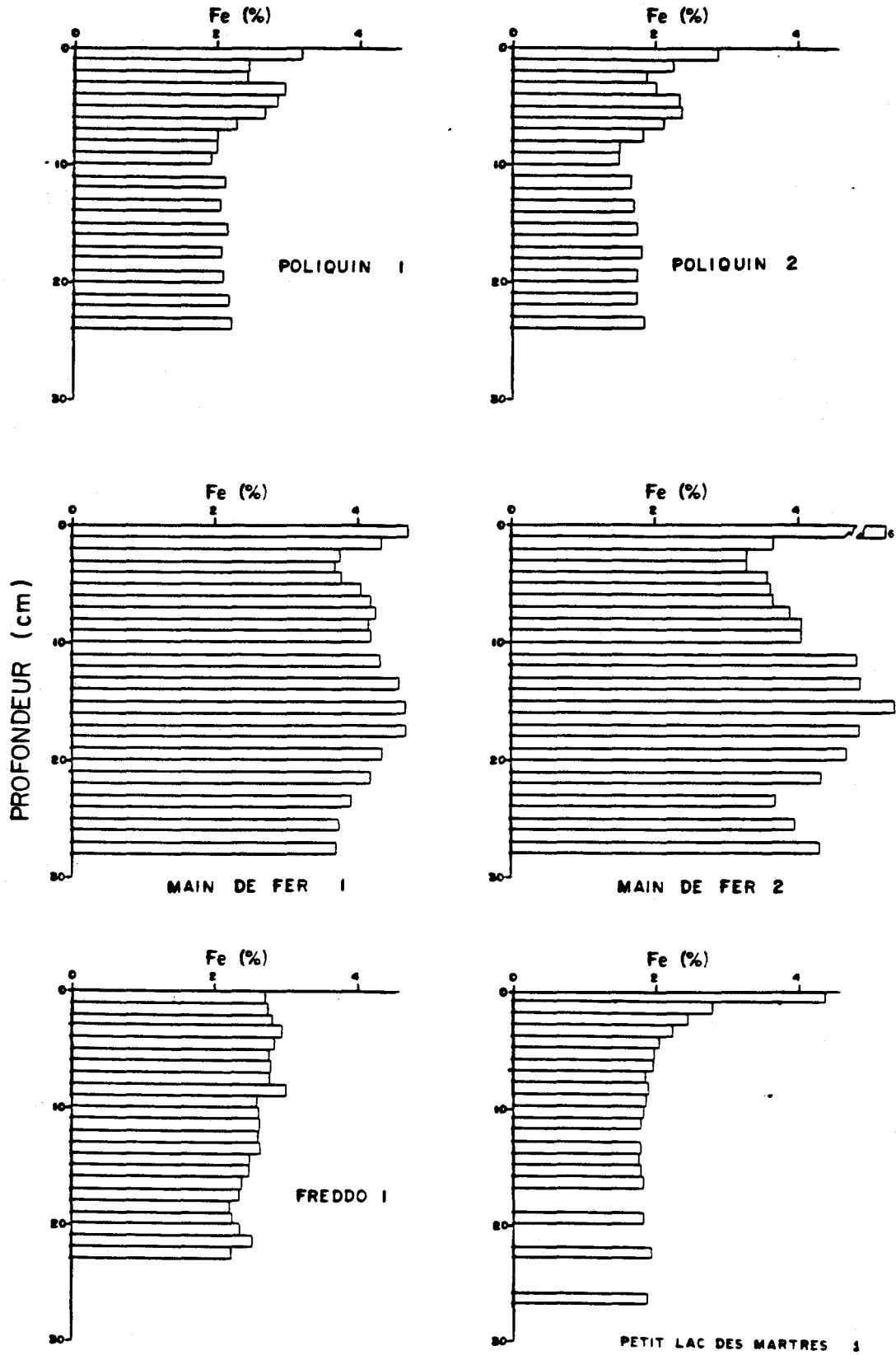


Figure 13: Profils de concentration du fer en fonction de la profondeur dans les sédiments.

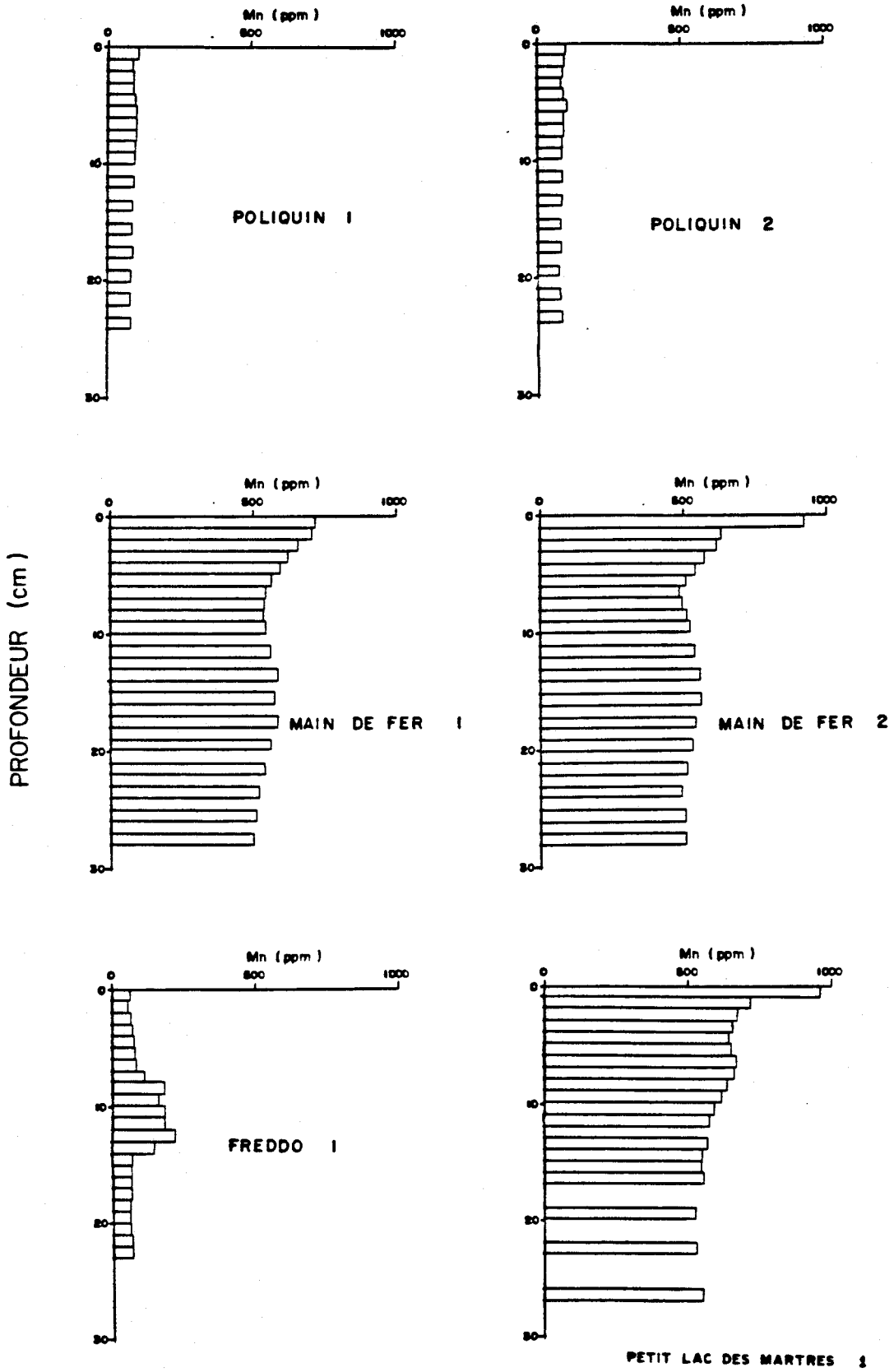


Figure 14: Profils de concentration du manganèse en fonction de la profondeur dans les sédiments.

précipitation en Mn insoluble ( $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) lorsqu'il parvient à la couche superficielle oxydée des sédiments expliquerait l'enrichissement des couches superficielles.

Le comportement géochimique du Mn présente cependant une différence importante par rapport à celui du Fe. En présence d'oxygène, le Fe est à peu près insoluble tant que le pH reste supérieur à 3. Dans le cas du Mn, un diagramme Eh-Ph (par exemple Stumm et Morgan, 1981) montrera que les hydroxydes de Mn sont instables lorsque le pH est inférieur à  $\approx 6$  et qu'ils devraient être réduits en  $Mn^{++}$  soluble. Dans un lac acide, le  $Mn^{++}$  provenant de la zone réduite des sédiments ne formera donc pas d'hydroxydes insolubles et diffusera librement dans les eaux surnageantes. Cette propriété du Mn expliquerait l'absence d'enrichissement superficiel et les faibles teneurs observées dans les lacs Poliquin et Freddo puisque la couche oxydée de leurs sédiments ne peut pas retenir le  $Mn^{++}$  provenant de la zone réduite.

Il découle de ces considérations que l'acidification d'un lac à un pH inférieur à environ 6 devrait sensiblement modifier la capacité de ses sédiments à retenir le Mn. Un tel changement devrait s'enregistrer dans les sédiments par une baisse de la teneur en Mn. Cette hypothèse est supportée par des profils montrant une diminution marquée de la teneur en Mn dans les 10 cm superficiels des sédiments de lacs acides (pH 4,5-4,8) de la région de Sudbury (Carignan et Nriagu, 1984) dont le caractère récent de l'acidification est à peu près certain. Des profils similaires peuvent également être trouvés dans les résultats du OME (1982), dans Galloway et Likens (1977) et dans Tolonen et Jaakkola (1983). À la lumière de ces résultats, il semblerait que le Mn sédimentaire soit un indicateur géochimique fiable des conditions d'acidité passées, pourvu que les sites d'échantillonnage soient choisis de façon à minimiser l'effet possible de changements du potentiel redox à l'interface eau-sédiments au cours des années. L'influence possible de variations du Eh peut être minimisée en choisissant des sites dont les sédiments superficiels sont constamment exposés à des teneurs en oxygène dissous élevées et stables. L'interprétation chronologique exacte de profils de Mn sédimentaire restera cependant incertaine tant que le compor-



tement diagénétique du Mn dans les lacs récemment acidifiés, où en voie d'acidification ne sera pas bien connu. Le transport diffusif de Mn provenant de couches où le Mn total est élevé, vers des couches à faible teneur en Mn constitue un exemple de facteur diagénétique susceptible d'estomper les variations de taux de dépôt de Mn.

Dans le cas des lacs Poliquin et Freddo, le problème de reconstruction chronologique ne se pose pas puisque les concentrations en Mn sont constantes dans le profil. Nous faisons évidemment abstraction ici de la hausse en Mn observée entre 7 et 14 cm dans le lac Freddo puisqu'il a été montré plus haut que cette couche provenait du dépôt subit de sédiments rémaniés. Ces profils indiquent que le pH des eaux surnageantes est probablement resté inférieur à  $\approx 6$  depuis au moins les 150 dernières années et que l'acidité de ces deux lacs serait naturelle.

#### Calcium et magnésium

Les quatre lacs présentent deux types de profils de Ca et Mg (figures 15 et 16). Un premier type, représenté par les deux lacs (Main de Fer et Petit Lac des Martres) dont le pH est plus élevé (5,8-6,6) montre des concentrations en Ca et Mg décroissantes à partir de la surface vers le bas. Ce type de profil pourrait résulter d'une augmentation du taux de sédimentation en Ca et Mg depuis les dernières 80-100 années suite à une perturbation quelconque du bassin de drainage. Une réaction diagénétique telle que l'altération progressive des aluminosilicates de Ca et Mg et la perte diffusive de ces éléments vers l'eau surnageante pourrait également conduire au développement de profils comportant un maximum superficiel. L'absence complète d'études portant sur la diagénèse du Ca et du Mg dans les sédiments lacustres récents nous contraint à ne formuler que des hypothèses.

Le deuxième type de profil, représenté par les lacs Poliquin et Freddo, (pH 4,8-5,1) montre des profils de Ca et Mg plus constants que ceux des deux autres lacs. On note quand même une légère diminution du Ca dans les centimètres superficiels du lac Poliquin. Les profils de Mg de même lac montrent

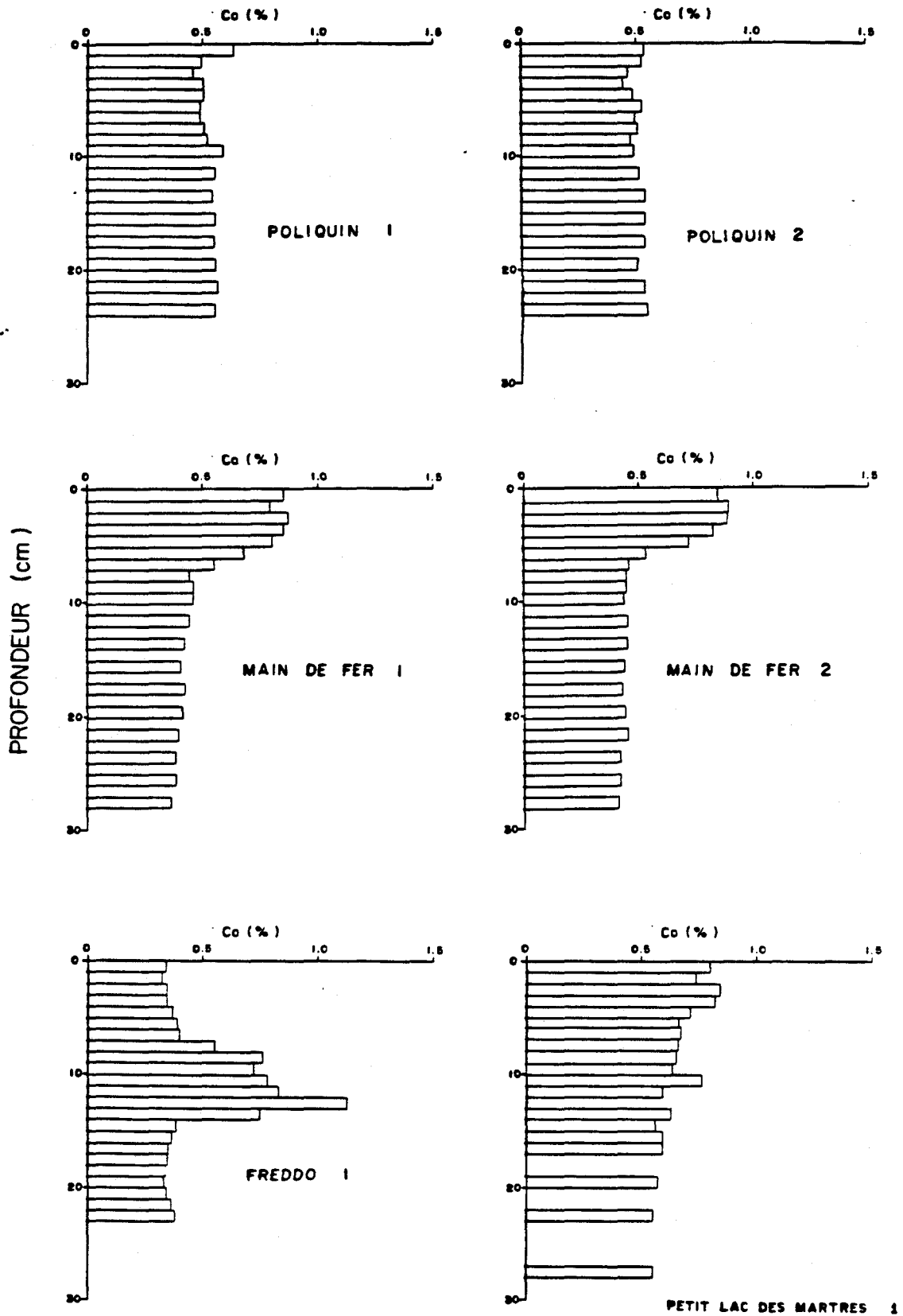


Figure 15: Profils de concentration du calcium en fonction de la profondeur dans les sédiments.

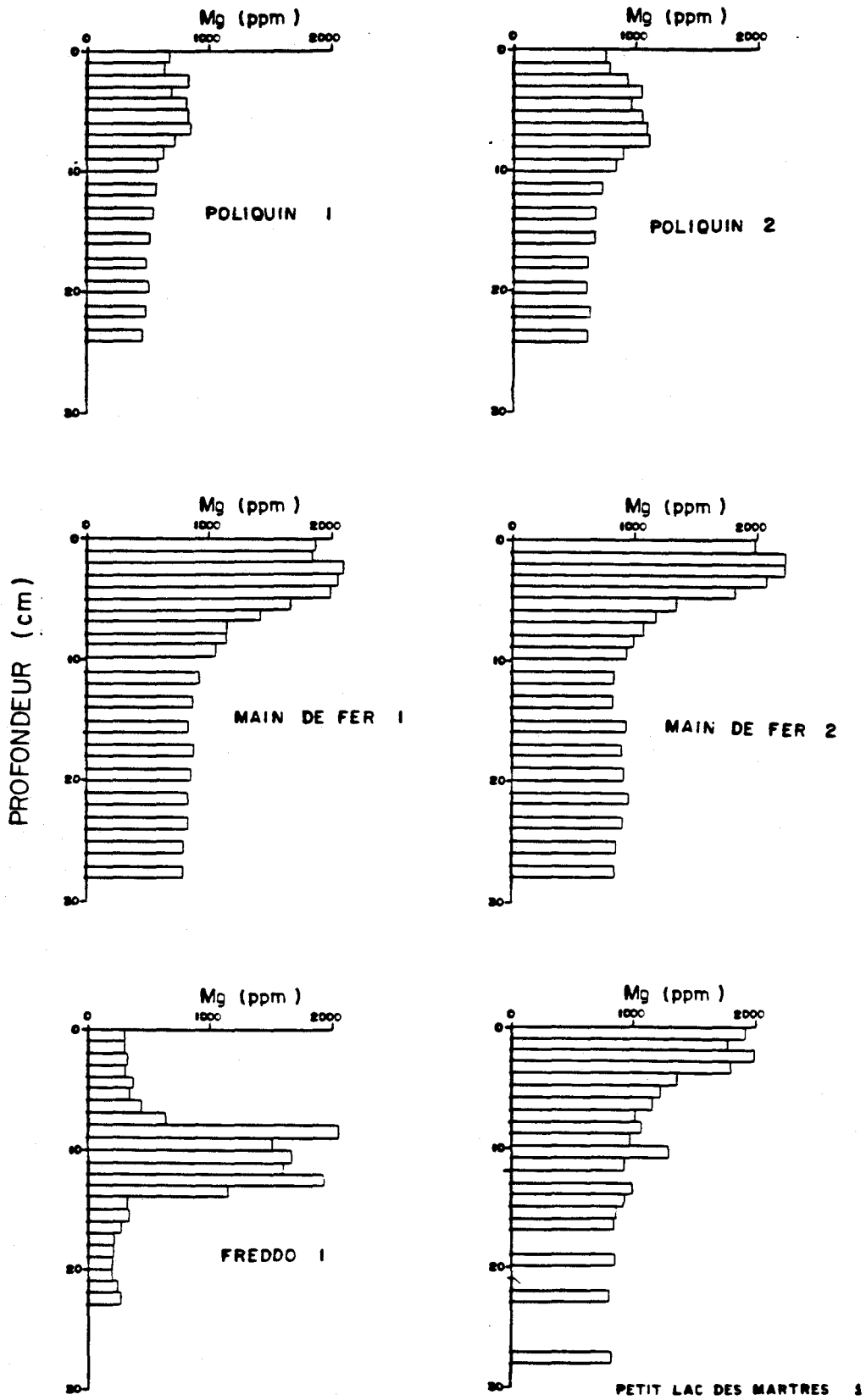


Figure 16: Profils de concentration du magnésium en fonction de la profondeur dans les sédiments.

aussi une légère augmentation dans la couche 5-9 cm, suivie d'une diminution marquée dans les 5 cm superficiels. Des profils montrant un appauvrissement superficiel en Ca et Mg ont souvent été observés dans les lacs acides et plusieurs auteurs ont interprétés de tels profils comme évidence d'acidification récente (OME, 1982; Kahl et Norton, 1983; Tolonen et Jaakkola, 1983). Cependant, les mécanismes précis sont encore mal connus; l'appauvrissement superficiel observé dans ces lacs pourrait résulter d'un lessivage des couches sédimentaires superficielles par des eaux acides, ou d'une diminution du taux de sédimentation du Ca et Mg en milieu acide. Notre manque de connaissances sur la diagénèse de ces éléments dans les lacs du bouclier rend donc incertaine l'interprétation chronologique de profils sédimentaires de Ca et Mg montrant un appauvrissement superficiel.

À l'examen des profils de Ca et Mg du lac Poliquin, on pourrait être tenté de conclure que l'appauvrissement superficiel observé est le résultat d'une acidification récente des eaux dont les effets auraient commencé à se manifester vers les années 1935-1940. Cependant, nous avons vu, dans le cas du Pb, que des profils de concentration en fonction de la profondeur montrant une diminution superficielle pouvaient être le résultat d'une activité diagénétique naturelle de la matrice sédimentaire (décomposition de la matière organique, migration du fer) ou d'une augmentation du taux de sédimentation de la matrice. En assumant que le Ca et Mg sédimentaire du lac Poliquin est relativement immobile, on peut, comme dans le cas du Pb, exprimer leur chronologie de sédimentation en utilisant des variables indépendantes de l'activité diagénétique ou de la sédimentation de la matrice. A la figure 17, la quantité cumulative de Mg, exprimée en grammes par  $\text{cm}^2$ , a été portée en fonction de l'âge CRS des sédiments. La pente d'une telle courbe représente le taux d'accumulation de l'élément considéré. On y voit que le taux d'accumulation de Mg fut à peu près constant ( $44,3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ) entre les années 1880 et 1935 et qu'il a presque doublé (79,3) depuis 1935. Un tel changement pourrait être attribué à une perturbation quelconque du bassin de drainage (ex.: coupe forestière). On voit aussi qu'à l'exception d'un seul point (1979), le taux d'accumulation de Mg est resté constant depuis 1935, ce qui infirme donc l'hypothèse d'acidification récente. Cet

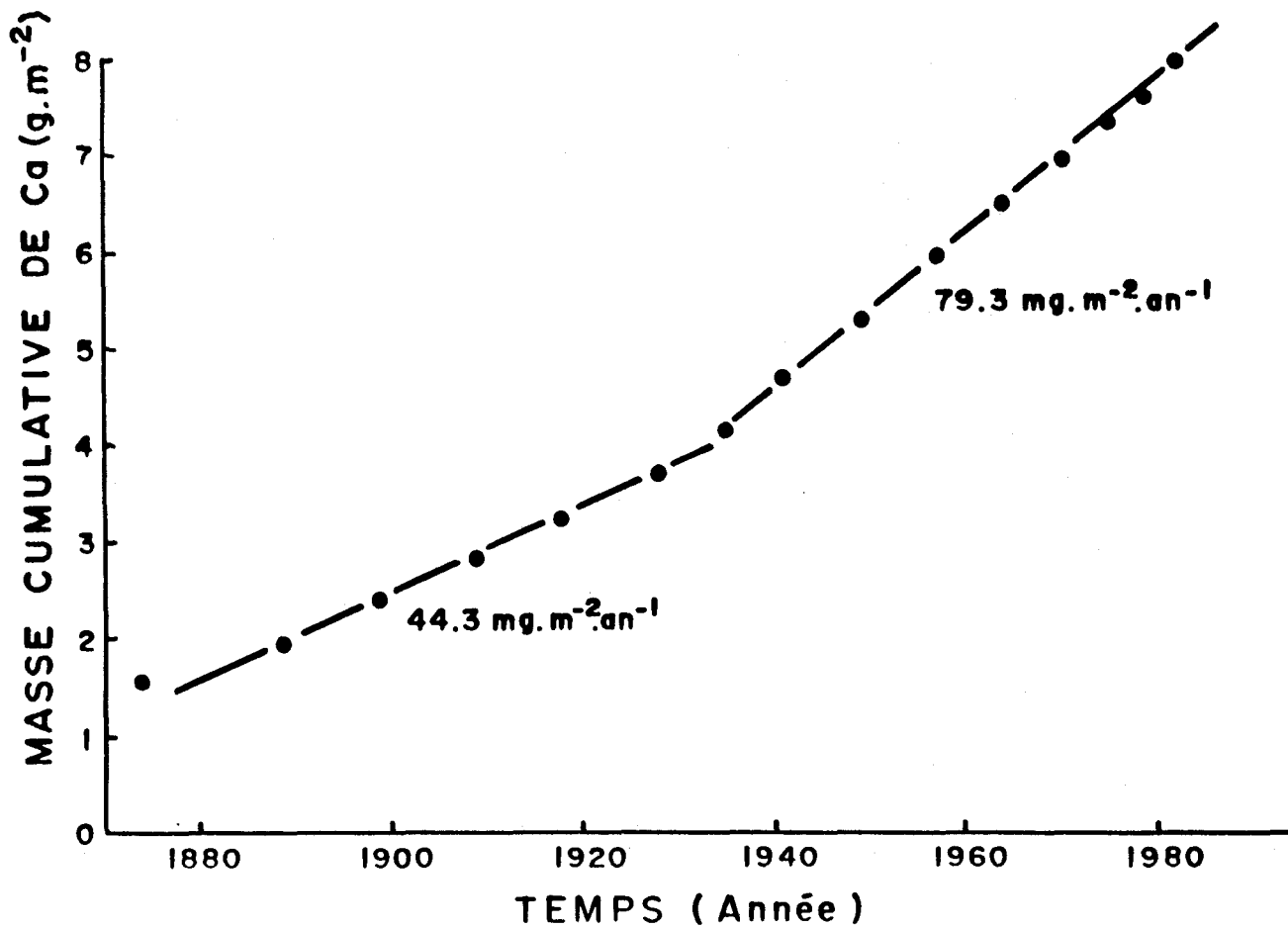


Figure 17: Masse cummulative (à partir du 18 cm sous la surface) de magnesium en fonction de l'âge des sédiments du lac Poliquin.

exemple montre particulièrement bien que l'expression des résultats sous forme de profils de concentration en fonction de la profondeur ou de l'âge du sédiment est peu appropriée à l'interprétation chronologique car elle conduit à une conclusion erronée.

### Aluminium

Les quatre lacs étudiés montrent des profils d'aluminium très variés (figure 18). À l'exception du lac Poliquin, où la concentration d'Al en fonction de la profondeur dans le sédiment est à peu près constante (2,2-2,5 pour cent), les trois autres lacs montrent des variations marquées dans les 10 cm superficiels. Dans les lacs Main de Fer et Petit Lac des Martres (pH moins acide), on observe un maximum d'Al sédimentaire vers 3-4 cm (4,0-4,5 pour cent), suivi d'un appauvrissement dans les 1-2 cm superficiels (3,6-3,8 pour cent). Dans le lac Freddo, la couche de sédiments remaniés (7-14 cm) montre une teneur relativement élevée (4,0-5,5 pour cent) en Al qui diminue ensuite progressivement jusqu'à 3,2 pour cent à la surface.

L'utilisation de profils d'Al dans la reconstruction de l'évolution récente de l'acidité des lacs fait actuellement l'objet de controverses dans la littérature. Ainsi, le OME (1982) interprète les appauvrissements superficiels en Al observés dans certains lacs de la région de Sudbury comme le résultat d'une acidification récente et du lessivage des sédiments. Par contre, Ouellet et Jones (1983) invoquent aussi l'acidification (du bassin de drainage) pour expliquer un effet inverse, c'est-à-dire l'enrichissement superficiel en Al des sédiments du lac Tantaré. Cette situation est probablement due au fait que plusieurs causes peuvent conduire à une modification du taux de dépôt de l'Al dans les lacs, et à notre ignorance actuelle sur l'importance quantitative de chacune d'elles.

Les profils d'Al sédimentaire peuvent être influencés par plusieurs facteurs indépendants de l'acidification récente. Une migration diffusive hypothétique d'Al interstitiel pourrait conduire à l'établissement de profils comportant un minimum ou un maximum à la surface. Puisque l'alumi-

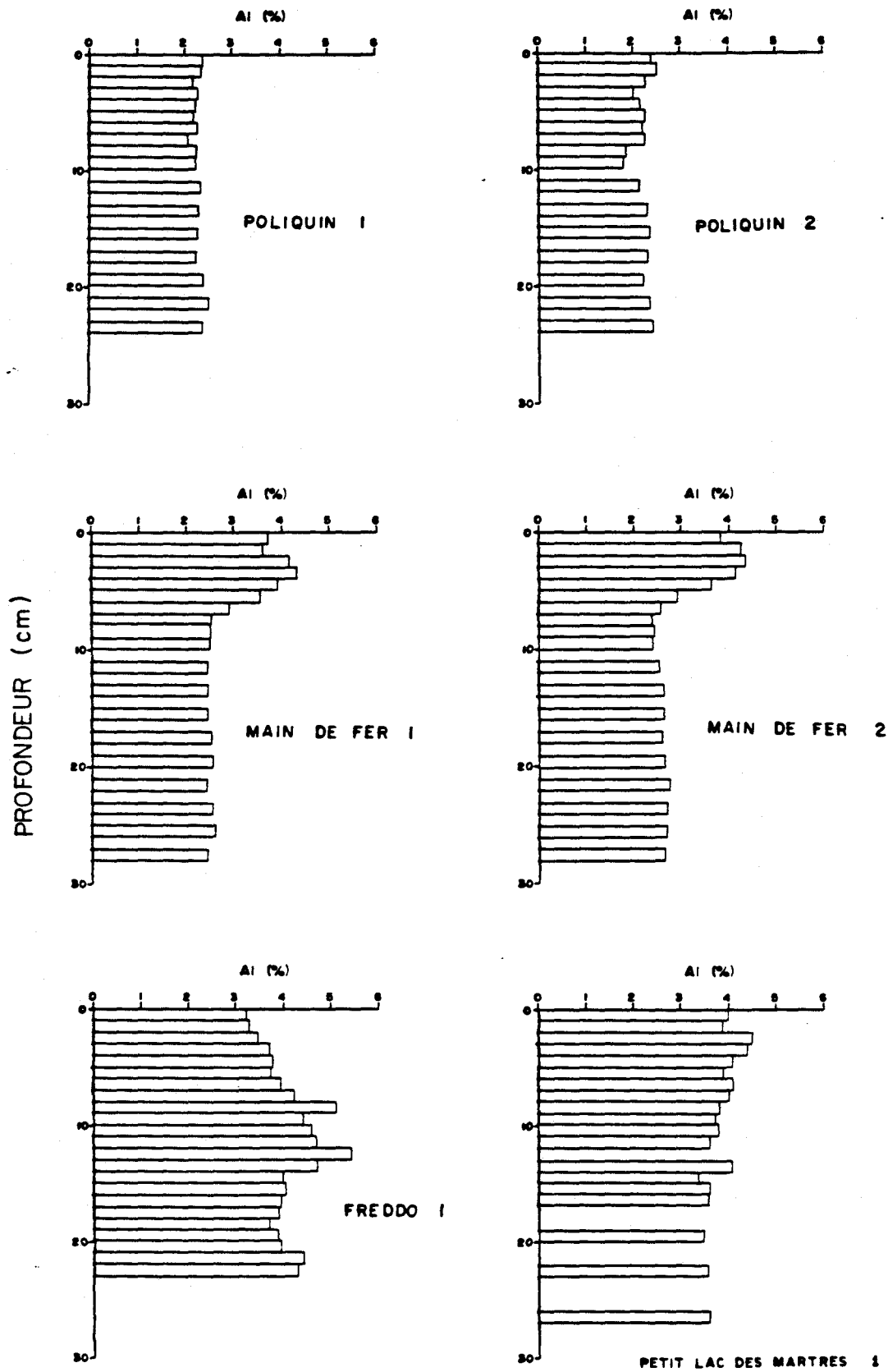


Figure 18: Profils de concentration de l'aluminium en fonction de la profondeur dans les sédiments.

nium constitue un des éléments majeurs dans les sols, il est possible que la moindre perturbation du bassin de drainage (coupe forestière, évolution naturelle du couvert forestier) susceptible de modifier l'apport érosif de sédiments au lac entraînera une variation du taux d'accumulation de l'aluminium dans les sédiments. D'un autre côté, on doit également s'attendre à ce que l'acidification d'un lac et de son bassin de drainage modifie le transport de cet élément dans le système. En raison de la solubilité relativement élevée de l'Al en milieu acide (Stumm et Morgan, 1981) l'acidification des sols devrait entraîner un accroissement du transport d'Al dissous vers le lac (Cronan et Schofield, 1979). Une fois parvenu au lac, l'aluminium peut précipiter sous forme de colloïdes minéraux authigènes (Gibbsite) si le pH du lac est supérieur à celui des tributaires et si les eaux sont saturées par rapport à ces phases minérales. L'aluminium peut aussi précipiter sous forme de complexes organiques si les eaux du lac sont chargées en matière organique dissoute (Dickson, 1978; Almer et al., 1978). Ces deux derniers mécanismes provoqueraient ainsi une augmentation du taux de sédimentation de l'Al. Cependant, l'acidité des tributaires peut tout aussi bien contribuer à lessiver la couche superficielle des sédiments, ce qui conduirait à une diminution du taux d'accumulation de l'Al. Comme on peut le voir, l'interprétation de profils d'Al nécessite une bonne connaissance du comportement géochimique de cet élément dans le bassin de drainage, dans les eaux et dans les sédiments du lac considéré.

Ainsi, sur la seule base de profils sédimentaires, il nous est impossible d'attribuer l'appauvrissement superficiel en Al des sédiments du lac Freddo à l'acidification récente des eaux puisque d'autres mécanismes peuvent conduire à l'établissement de tels profils. L'enrichissement en Al observé dans les profils des lacs Main de Fer et Petit Lac des Martres pourrait être attribuable à une acidification progressive de leur bassin de drainage mais d'autres facteurs (diagénèse, perturbations du bassin) pourraient aussi intervenir. Seules des études portant sur le budget annuel de l'Al et sur la diagénèse de l'Al sédimentaire dans ces lacs permettraient d'isoler les mécanismes en cause et d'évaluer l'utilité de l'Al sédimentaire comme indicateur d'acidification récente du bassin de drainage ou du lac même.



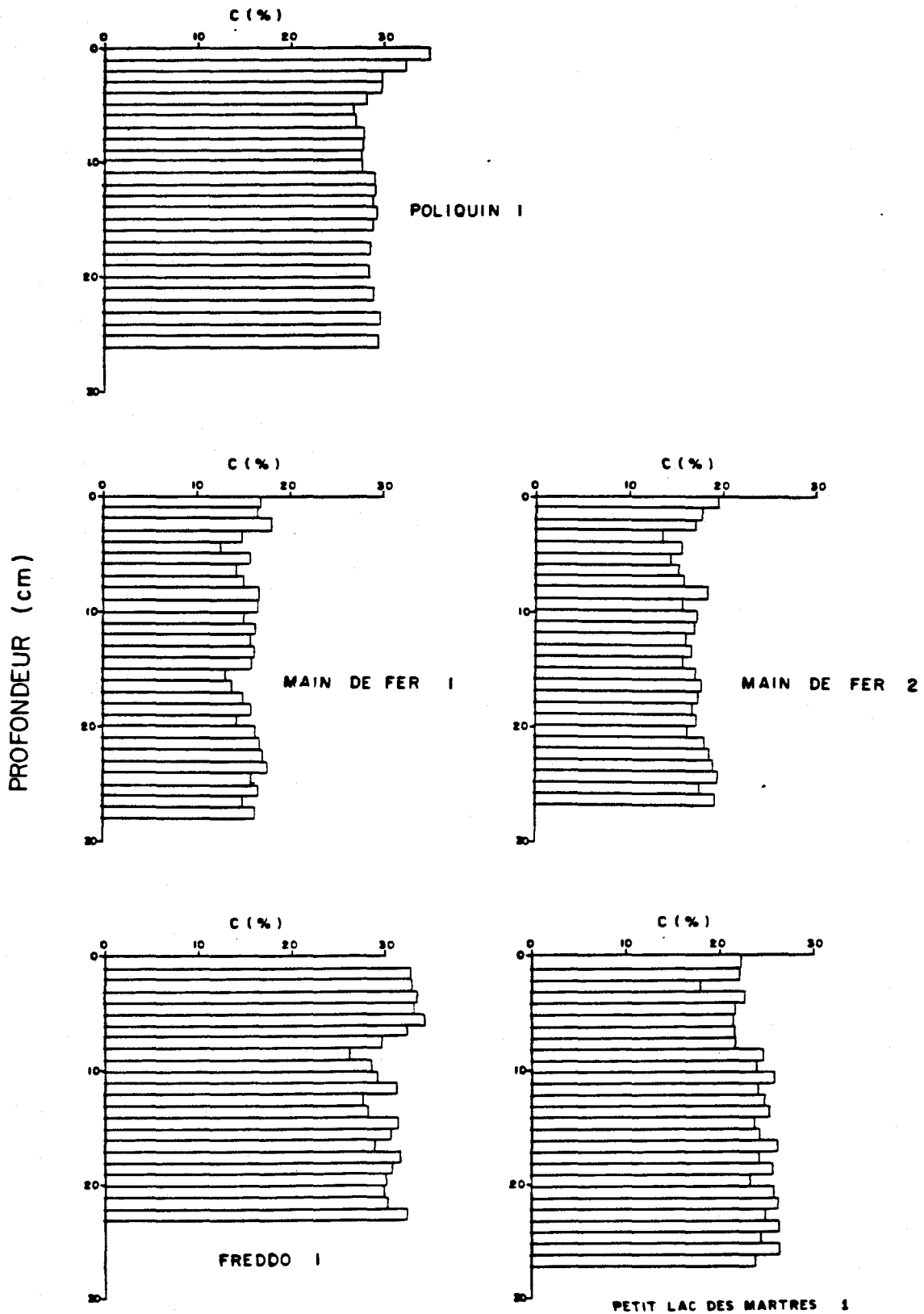


Figure 19: Profils de concentration du carbone total en fonction de la profondeur dans les sédiments.

## Soufre

Le profil du soufre total des sédiments du lac Poliquin est présenté à la figure 20. On y remarque un enrichissement marqué en S dans les 10 cm superficiels. La teneur en S est d'environ 0,4 pour cent entre 13 et 20 cm, et commence ensuite à augmenter progressivement vers 12 cm pour atteindre un maximum de 1,4 pour cent à 5,5 cm de la surface. Bien que les profils de S sédimentaires en milieu lacustre aient fait l'objet de très peu d'études jusqu'à maintenant, il est intéressant de noter que la plupart des profils rapportés dans la littérature (ex.: Cook, 1982; Nriagu et Cocker, 1983) sont semblables à celui du lac Poliquin.

Nriagu et Coker (1983) ont attribué l'enrichissement superficiel en S sédimentaire de plusieurs lacs du sud-ouest de l'Ontario à une augmentation récente (depuis 1880) des apports atmosphériques de S d'origine anthropique. Il est en effet peu probable que de tels profils soient le résultat de réactions diagénétiques à l'équilibre puisqu'une décroissance vers le bas du profil implique nécessairement une perte diffusive importante de S par les sédiments et qu'une telle perte diffusive n'a jamais été observée. Dans la zone réductrice des sédiments, le  $H_2S$  provenant de la décomposition de la matière organique devrait être rapidement immobilisé, soit sous forme de sulfure ferreux peu soluble (s'il y a du  $Fe^{++}$  dans l'eau interstitielle), soit par recomplexation avec la matière organique. Mentionnons cependant que l'absence de flux diffusif important de S interstitiel des sédiments vers l'eau surnageante n'a pas encore été vérifiée systématiquement dans les lacs du Bouclier.

Bien qu'attrayante, la possibilité de reconstruction chronologique du dépôt de S anthropique à partir des profils datés repose sur l'hypothèse d'une bonne connaissance des mécanismes d'accumulation de S par les sédiments. Ainsi, en assumant (i) que le S sédimentaire est relativement immobile et (ii) que l'accumulation de S par les sédiments se fait essentiellement par sédimentation de particules, on pourrait représenter l'évolution du taux de sédimentation du S en fonction du temps, comme nous l'avons fait

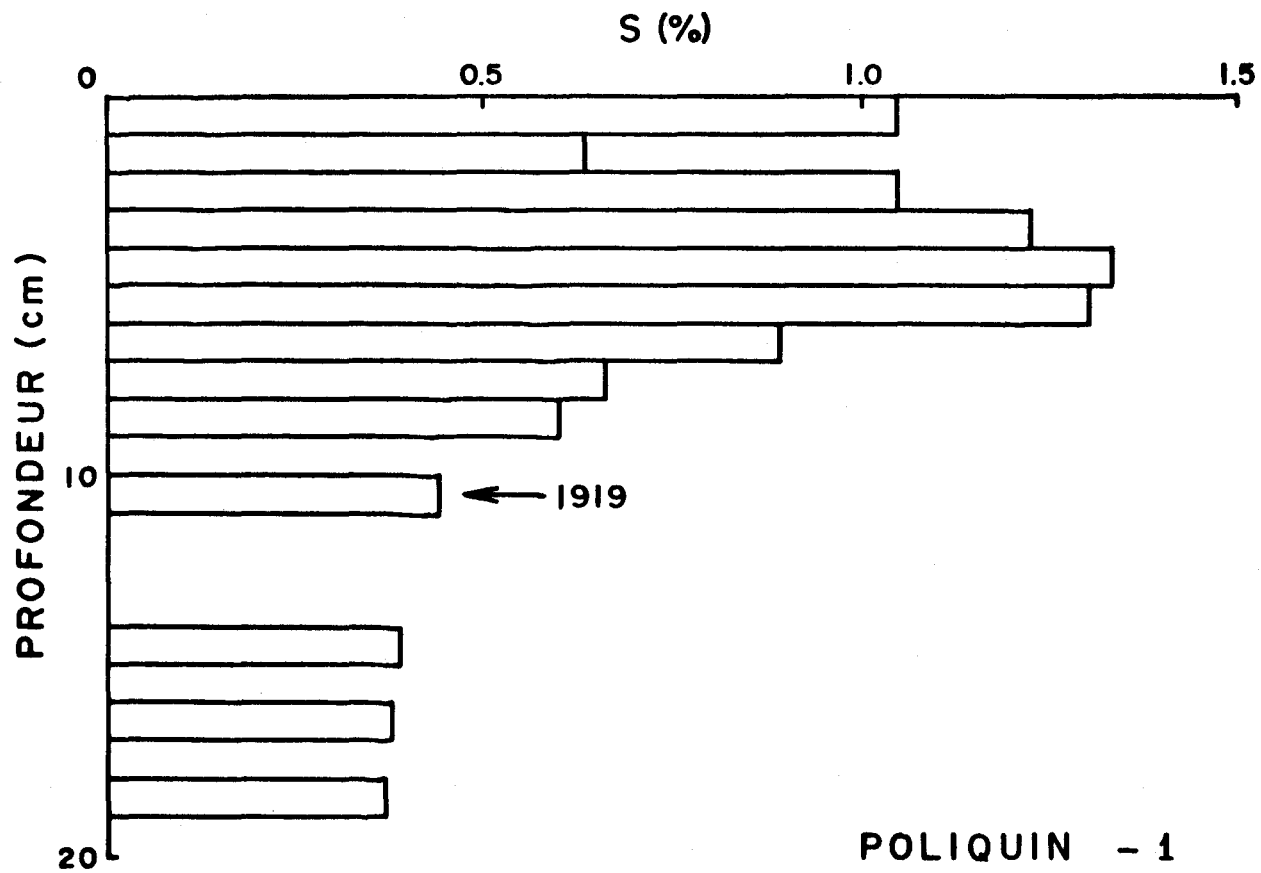


Figure 20: Profil de concentration du soufre total dans les sédiments du lac Poliquin.

pour le plomb à la figure 12. On arriverait ainsi à la conclusion que, dans le cas du lac Poliquin, les apports détectables de S anthropique au lac ont débuté vers les années 1900-1920 et ont connu un maximum vers les années 1960-1965 pour diminuer rapidement par la suite. Nous savons pourtant que cette conclusion est au moins partiellement fautive car les compilations de Moller (1984) montrent que les émissions atmosphériques globales de  $\text{SO}_2$  n'ont pas cessé d'augmenter depuis 1860. Cette discordance provient probablement de notre manque de connaissances sur la diagénèse de soufre en milieu lacustre. Il est, en effet, facile de montrer que la deuxième hypothèse (sédimentation particulaire) est probablement fautive:

Les données d'Environnement Québec montrent que la concentration de sulfate dans le lac Poliquin est d'environ 4,5 ppm. En supposant que les trois premiers centimètres des sédiments sont oxydés, la réduction complète de  $\text{SO}_4$  au niveau du début de la zone réductrice générerait un gradient négatif de concentration en  $\text{SO}_4$  d'environ  $1,5 \text{ ppm}\cdot\text{cm}^{-1}$  dans la zone oxydée des sédiments. La présence d'un tel gradient de concentration dans l'eau interstitielle supportera donc un flux diffusif de  $\text{SO}_4$  vers les sédiments. On peut calculer l'importance d'un tel flux en utilisant la première loi de Fick:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

où J représente le flux de S vers le bas en  $\text{ppm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ;

D est le coefficient de diffusion moléculaire du  $\text{SO}_4$  exprimé en unités de  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (Li et Gregory, 1974);

$\frac{dc}{dx}$  est le gradient de concentration exprimé en  $\text{ppm}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

On calcule ainsi qu'un gradient de concentration de l'ordre de  $1,5 \text{ ppm}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$  devrait supporter un flux d'environ  $0,125 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$  de S. D'autre part, en utilisant un taux de sédimentation moyen de

11,2 mg·cm<sup>-2</sup>·an<sup>-1</sup> (tableau 2) et une concentration moyenne en S de 1 pour cent pour les 10 premiers cm des sédiments du lac Poliquin, on calcule que le taux d'accumulation total moyen de S par ces sédiments est d'environ 0,112 mg·cm<sup>-2</sup>·an<sup>-1</sup>. On peut donc en conclure que le mécanisme principal par lequel les sédiments du lac Poliquin accumulent présentement le S est un mécanisme de diffusion de SO<sub>4</sub> provenant de l'eau surnageante. De cette démonstration découlent plusieurs implications intéressantes. En premier lieu, le mécanisme de diffusion de SO<sub>4</sub> explique la présence d'un minimum superficiel en S dans le profil du lac Poliquin puisque le SO<sub>4</sub> serait fixé dans le sédiment non pas à la surface, mais quelques 3 cm plus bas. Deuxièmement, puisque le SO<sub>4</sub> diffuse quelques cm plus bas que la surface des sédiments, la présence de S excédentaire dans des sédiments datés de 1900-1920 signifie donc que la déposition de S anthropique en quantité détectable aurait débuté quelques 20-30 années plus tard, soit vers 1920-1940.

En troisième lieu, puisque la diffusion de SO<sub>4</sub> semble constituer le principal mécanisme par lequel les sédiments accumulent le S, on peut déduire d'après la loi de Fick que le taux d'accumulation de S sera directement proportionnel à la concentration en SO<sub>4</sub> des eaux surnageantes. Ceci implique qu'une fois la diagénèse du S bien connue, il sera possible de reconstruire l'évolution passée de la concentration en SO<sub>4</sub> dans les lacs. De plus, on peut envisager que l'application de modèles hydrologiques et de modèles de transport de SO<sub>4</sub> pourra permettre de transformer ces résultats en unités absolues (kg/hectare) d'apports d'oxydes de soufre (et en apports de H<sup>+</sup>) pour l'ensemble du bassin de drainage. À la lumière de ces considérations, il semble que la géochronologie de dépôt du S dans les sédiments lacustres constitue un instrument potentiel quasi-idéal de reconstruction de du dépôt du soufre anthropique et de l'acidité due au soufre dans les bassins de drainage. Des investissements modestes de recherches sur la diagénèse du S dans les sédiments récents permettraient de vérifier rapidement le potentiel de cette méthode.

Nos connaissances actuelles sur le comportement du S dans les sédiments nous permettent néanmoins de conclure déjà que la concentration en SO<sub>4</sub> dans

Les eaux du lac Poliquin a probablement doublée ou triplée depuis les 40-60 dernières années. Cet apport excédentaire récent en  $\text{SO}_4$  n'implique cependant pas une acidification concomittante des eaux puisque l'acidité due au  $\text{SO}_4$  a pu être neutralisée dans le bassin de drainage ou dans les eaux mêmes du lac.

## CONCLUSIONS

L'ensemble des profils d'éléments généralement considérés comme indicateurs de variations du pH dans les lacs, ne permet pas de conclure que l'acidification des lacs Poliquin et Freddo est récente. Les profils de manganèse suggèrent au contraire que le pH de ces deux lacs a été inférieur à  $\approx 6$  depuis au moins les 150 dernières années. Notre manque de connaissances à peu près systématique sur la diagénèse du Zn, Cu, Ca, Mg et Al dans les sédiments des lacs du bouclier compromet encore sérieusement leur utilité dans la reconstruction de l'évolution du pH des lacs et la recherche dans ce domaine devrait être stimulée. Le profil de soufre total du lac Poliquin suggère que la concentration en  $\text{SO}_4$  des eaux du lac a doublé ou triplé depuis les 40-60 dernières années. Cette conclusion n'implique cependant pas une acidification simultanée des eaux du lac.

Il est important de souligner ici que le caractère apparemment naturel de l'acidité des lacs Poliquin et Freddo n'implique pas que l'acidité d'autres lacs de la même région soit également due à des causes naturelles. Les eaux de ces deux lacs sont relativement chargées en matière organique dissoute ( $6-12 \text{ mg C, l}^{-1}$ ). D'après les résultats de Oliver et al. (1983), l'acidité naturelle due à la dissociation des groupements carboxyliques de la matière organique dissoute suffit à expliquer l'acidité des lacs à eaux faiblement minéralisées dont la teneur en carbone organique dissous dépasse 5-6 ppm (voir aussi Patrick et al., 1981). Pour cette raison, les lacs à eaux claires et faiblement minéralisées sont probablement plus sensibles aux précipitations acides d'origine anthropique. Les tentatives de corrélation chronologique entre l'apparition de sources d'acidité d'origine anthropique et l'acidification de certaines eaux de surface devraient donc être étendues à ce dernier type de lac.

## RECOMMANDATIONS

### 1. Chronologie de l'acidification dans d'autres lacs

Les résultats de la présente étude supportent l'hypothèse selon laquelle l'acidité de certains lacs à eaux brunes serait naturelle. Cependant, cette conclusion ne devrait pas être généralisée à tous les lacs acides du sud du Québec. Nous recommandons la poursuite d'études paléolimnologiques dans des lacs à eaux claires et faiblement minéralisées dont la susceptibilité à l'acidification d'origine anthropique semble plus grande.

### 2. Diagénèse des sédiments lacustres

L'interprétation de profils sédimentaires datés dans un but de reconstruction de changements passés dans les lacs est encore plus ou moins handicapée par notre manque de connaissances sur la diagénèse de plusieurs éléments dans les sédiments des lacs du bouclier canadien. Nous recommandons que la recherche sur le comportement diagénétique du Zn, Cu, Mn, Ca, Mg et Al soit stimulée. De telles études devraient porter à la fois sur des lacs affectés et des lacs peu affectés (éloignés) par le transport à longue portée de polluants atmosphériques. Ces études nous permettraient en plus de mieux comprendre l'impact de l'acidification sur la dynamique des métaux traces dans les lacs.

### 3. Diagénèse du soufre

Nos connaissances actuelles sur la chimie du soufre en milieu lacustre suggèrent qu'il serait possible de reconstruire la chronologie du dépôt d'oxydes de soufre et d'estimer les concentrations passées de sulfate dans les lacs à partir de profils datés de S total dans les sédiments. La vérification d'une telle possibilité nécessiterait cependant des études supplémentaires sur la diagénèse du S dans les sédiments récents dans différents types de lacs du bouclier. Une attention particulière devrait être portée sur l'importance de la diffusion de sulfate dans les sédiments et sur le



mode de fixation du  $H_2S$  (issu de la réduction du  $SO_4$ ) dans les sédiments superficiels.

#### 4. Pollution par le plomb

Les profils de Pb sédimentaire de la région de Portneuf montrent que les concentrations de Pb atteignent 260 ppm et que les sédiments superficiels contiennent jusqu'à un gramme par mètre carré de Pb d'origine anthropique. De plus, on doit s'attendre à ce qu'une quantité au moins équivalente de Pb anthropique soit présente dans les sols de cette région. Nos données montrent aussi qu'au taux actuel de dépôt du Pb anthropique, le temps de doublement de la quantité Pb actuellement présent dans les sédiments est d'environ vingt ans. Or, plusieurs études (voir Doelman, 1978) ont montré que le seuil de toxicité chronique du Pb envers les microorganismes de certains sols est de l'ordre de 1000-2000 ppm. Il n'est pas impossible que de telles teneurs soient déjà approchées dans l'horizon organique de certains sols forestiers situés à proximité des grands centres urbains. En raison de la grande quantité de Pb annuellement déposée sur les écosystèmes, de la toxicité potentielle de cet élément, et surtout en raison du caractère irréversible de la pollution des sols par le Pb, la contamination de l'environnement par le Pb constitue un des problèmes environnementaux majeurs des pays industrialisés (Nriagu, 1978).

Malgré l'ampleur du problème et la grande quantité de travaux déjà publiés sur la pollution due au Pb, nos connaissances sur la répartition géographique du dépôt du Pb et sur la toxicité chronique de cet élément envers les écosystèmes naturels sont encore limitées. Nous recommandons donc qu'un inventaire de Pb anthropique soit entrepris dans des écosystèmes représentatifs de différentes régions du sud du Québec et que les taux de dépôt actuels de Pb y soient mesurés. Les milieux tels les tourbières bombées et les lacs à morphométrie simple (Evans et Rigler, 1980) se prêtent particulièrement bien à la mesure précise du taux de dépôt du Pb. La tenue d'inventaires quinquennaux de Pb (Rhuling et Tyler, 1984) dans de tels milieux permettrait d'évaluer l'impact de toute mesure éventuelle visant à réduire les émissions atmosphériques de Pb.

BIBLIOGRAPHIE

- Almer, B., Dickson, W., Ekstrom, C. et Hornstrom, E. (1978). Sulfur pollution and the aquatic ecosystem. Dans: J.O. Nriagu, éditeur, Sulfur in the environment. Part II: Ecological impact. Wiley, New York, 482 pages.
- Appleby, P.G. et Oldfield, F. (1978). The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment, dans "Catena", 5: 1-8.
- Appleby, P.G. et Oldfield, R. (1983). The assessment of  $^{210}\text{Pb}$  from sites with varying sediment accumulation rates, dans "Hydrobiologia", 103: 29-35.
- Carignan, R. et J.O. Nriagu (1984). Trace metal diffusion across the sediment-water interface to two lakes of the Sudbury area. Soumis à Geochim. Cosmochim. Acta.
- Cook, R.B. (1981). The biogeochemistry of sulfur in two small lakes. Thèse de doctorat, Université Columbia, New York, 248 pages.
- Cronan, C.S. et Schofield, C.L. (1979). Aluminium leaching response to acid precipitation: effects on high elevation watersheds in the northeast, dans "Science", 204: 304-306.
- Davis, A.O., Galloway, J.N. et Nordstrom, D.K. (1982). Lake acidification: its effects on lead in the sediments of two Adirondak lakes, dans "Limnol. Oceanogr.", 27: 163-167.
- Davis, R.B., Hess, C.T., Norton, S.A. et al. (1984).  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}$  dating of sediments from soft-water lakes in New England (U.S.A.) and Scandinavia, a failure of  $^{137}\text{Cs}$  dating. Chemical Geology, sous presse.

- Dickman, M. et al. (1984). Diatoms as indicators of the rate of lake acidification, dans "Water, Air, Soil Pollut.", 21: 375-386.
- Dickson, W. (1978).
- Dickson, W. (1980). Properties of acidified water, dans: D. Drablos et A. Tollan, éditeurs. Proceedings of the international conference on ecological impact of acid precipitation. Sandefjord, Norvège, pages 75-83.
- Doelman, P. (1978). Lead and terrestrial microbiota, dans: J.O. Nriagu, éditeur. The biogeochemistry of lead in the environment. Part B. Elsevier/North Holland, Amsterdam, 397 pages.
- Eakins, J.D. et Morrison, R.T. (1978). A new procedure for the determination of lead-210 in lake and marine sediments, dans "Int. J. Appl. Radiat. Isot.", 29: 531-536.
- Evans, H.E. et Dillon, P.J. (1983). Anthropogenic zinc and cadmium burdens in sediments of selected southern Ontario lakes, dans "Can. J. Fish. Aquat. Sci.", 40: 570-579.
- Evans, R.D. et Dillon, P.J. (1982). Historical changes in anthropogenic lead fallout in southern Ontario, Canada, dans "Hydrobiologia", 91: 131-137.
- Evans, R.D. et Rigler, F.R. (1980). Calculation of the total anthropogenic lead in the sediments of a rural Ontario lake, dans "Environ. Sci. Technol.", 14: 216-218.
- Galloway, J.N. et Likens, G.E. (1977). Atmospheric enhancement of metal deposition in Adirondak lake sediments. Project A-067-NY, U.S. Dept. of Interior, Washington, D.C., 40 pages.

- Havas, M., Hutchinson, T.C. et Likens, G.E. (1984). Red herrings in acid rain research, dans "Environ. Sci. Technol.", 18: 176A-185A.
- Kahl, J.S. et Norton, S.A. (1983). Metal input and mobilization in two acid-stressed lake watersheds in Maine. Project A-053-ME, Land and Water Resources Center, University of Maine of Orono, 70 pages.
- Kramer, J.F. et Tessier, A. (1982). Acidification of aquatic systems: A critique of chemical approaches, dans "Environ. Sci. Technol.", 16: 606A-615A.
- Krug, E.C. et Frink, C.R. (1983). Acid rain on acid soil: A new perspective, dans "Science", 221: 520-525.
- Li, H.Y. et Gregory, S. (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, dans "Geochim. Cosmochim. Acta.", 38: 703-714.
- Moller, D. (1984). Estimation of the global Man-made sulphur emission, dans "Atmos. Environ.", 1: 19-27.
- Nriagu, J.O., éditeur, (1978). The biogeochemistry of lead in the environment. Part A. Elsevier/North Holland, Amsterdam, 422 p.
- Nriagu, J.O. et Coker, R.D. (1982). Deposition and chemistry of pollutant metals in lakes around the smelters at Sudbury, Ontario, dans "Environ. Sci. Technol.", 16: 551-560.
- Nriagu, J.O. et Coker, R.D. (1983). Sulfur in sediments chronicles past changes in lake acidification, dans "Nature", 303: 692-694.
- Oliver, B.G., Thurman, E.M. et Malcom, R.M. (1983). The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters, dans "Geochim. Cosmochim. Acta.", 47: 2031-2035.

- OME (1982). Studies of lakes and watersheds near Sudbury Ontario: Final limnological report. Report # SES 009/82. Ontario Ministry of the Environment, Water Resources Branch.
- Ouellet, M. et Jones, H.G. (1983). Paleolimnological evidence for the long range atmospheric transport of acidic pollutants and heavy metals into the Province of Quebec, Eastern Canada, dans "Can. J. Earth. Sci.", 20: 23-36.
- Patrick, R., Binetti, V.P. et Halterman, S.F. (1981). Acid lakes from natural and anthropogenic causes, dans "Science", 211: 446-448.
- Renberg, I. et Hellberg, T. (1982). The pH history of lakes in southwestern Sweden, as calculated from the subfossil diatom flora of the sediments, dans "Ambio", 11: 30-33.
- Robbins, J.A. (1978). Geochemical and geophysical applications of radioactive lead, dans: J.O. Nriagu, éditeur, The biogeochemistry of lead in the environment. Part A. Elsevier/North Holland, Amsterdam, 422 pages.
- Ruhling, A.R. et Tyler, G. (1984). Recent changes in the deposition of heavy metals in Northern Europe, dans "Water, Air, Soil Pollut.", 22: 173-180.
- Smol, J.O., Charles, D.F. et Whitehead, D.R. (1984). Molluscan microfossils provide evidence of recent lake acidification, dans "Nature", 307: 628-630.
- Stumm, W. et Morgan, J.J. (1981). Aquatic chemistry, 2e édition, Wiley and Sons Inc., 789 pages.
- Tolonen, K. et Jaakkola, T. (1983). History of lake acidification and air pollution studied on sediments in South Finland, dans "Ann. Bot. Fennici", 20: 57-78.

Watt, W.D. et al. (1979). Acidification and other chemical changes in Halifax country lakes after 21 years, dans "Limnol. Oceanogr.", 24: 1154-1161.