

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - EAU, TERRE ET ENVIRONNEMENT

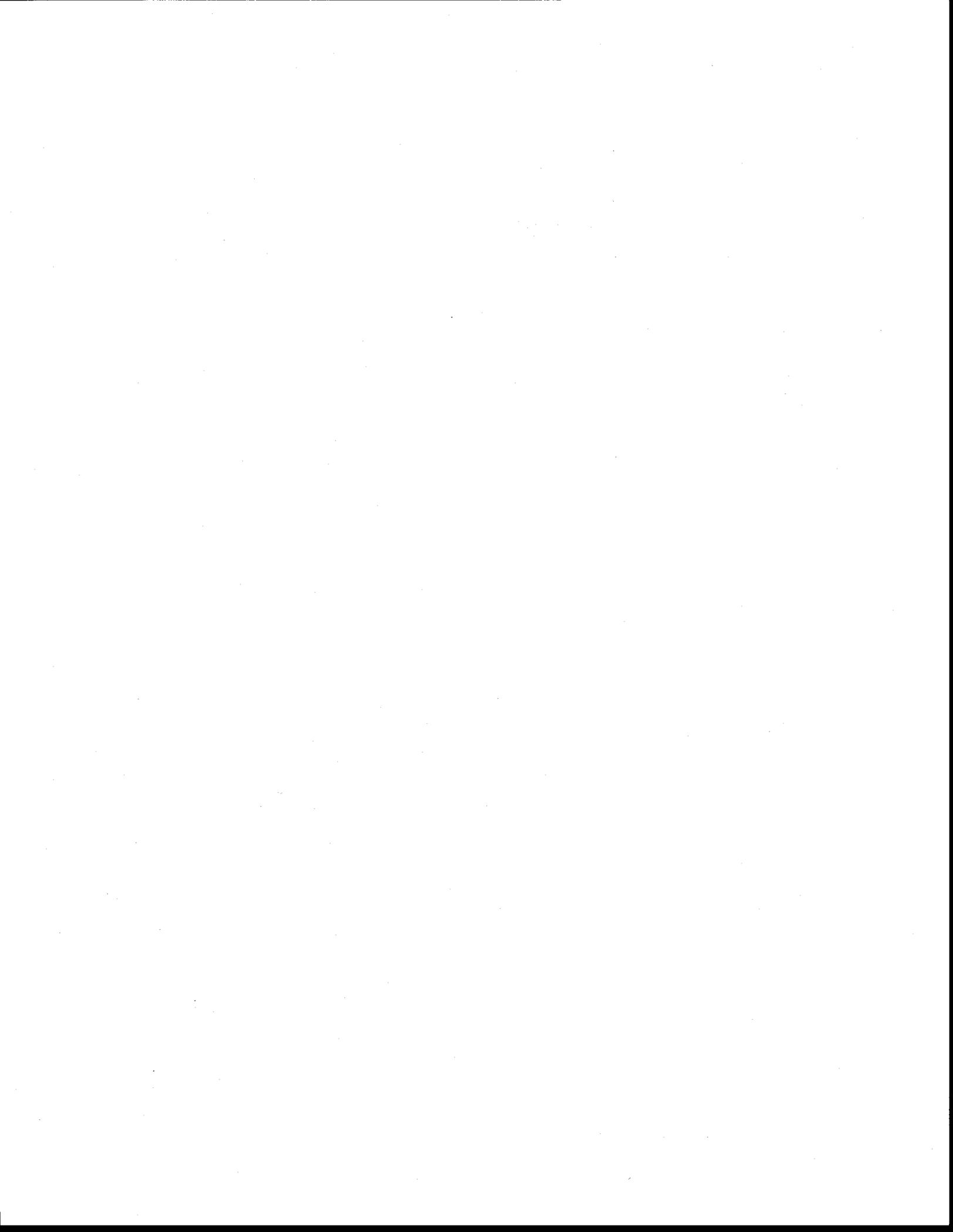
INRS-ETE

MÉMOIRE DE MAÎTRISE
EN
SCIENCES DE L'EAU

PAR
RENÉE QUIRION

DÉPOSITION ET MOBILITÉ DE AG
DANS LES SÉDIMENTS DE LACS DU BOUCLIER CANADIEN

ÉTÉ 2004



REMERCIEMENTS

À travers les différentes étapes de ce projet, j'ai eu la chance de côtoyer plusieurs personnes qui ont su m'apporter leur appui de façons distinctes et desquelles j'ai beaucoup appris. Je tiens ici à les remercier pour leur collaboration respective. Toutes ces personnes ont contribué à rendre mon parcours aussi agréable qu'instructif.

D'abord André Tessier, mon directeur de recherche. Merci pour votre confiance, vos précieux conseils et votre disponibilité. En me confiant ce projet, vous m'avez permis d'acquérir une expérience de travail que j'apprécie considérablement. Je tiens aussi à remercier mon co-directeur de recherche, Charles Gobeil pour ses conseils et pour les corrections de ce mémoire. Je remercie également les autres correcteurs, Messieurs Peter Campbell et Daniel Cossa pour leurs commentaires et leurs recommandations.

Un merci tout à fait spécial à Lise Rancourt que j'estime beaucoup. Merci Lise pour ton aide tout au long de mon passage à l'INRS. Merci aussi pour ta disponibilité et tes judicieux conseils, que ce soit pour des questions techniques ou plus théoriques.

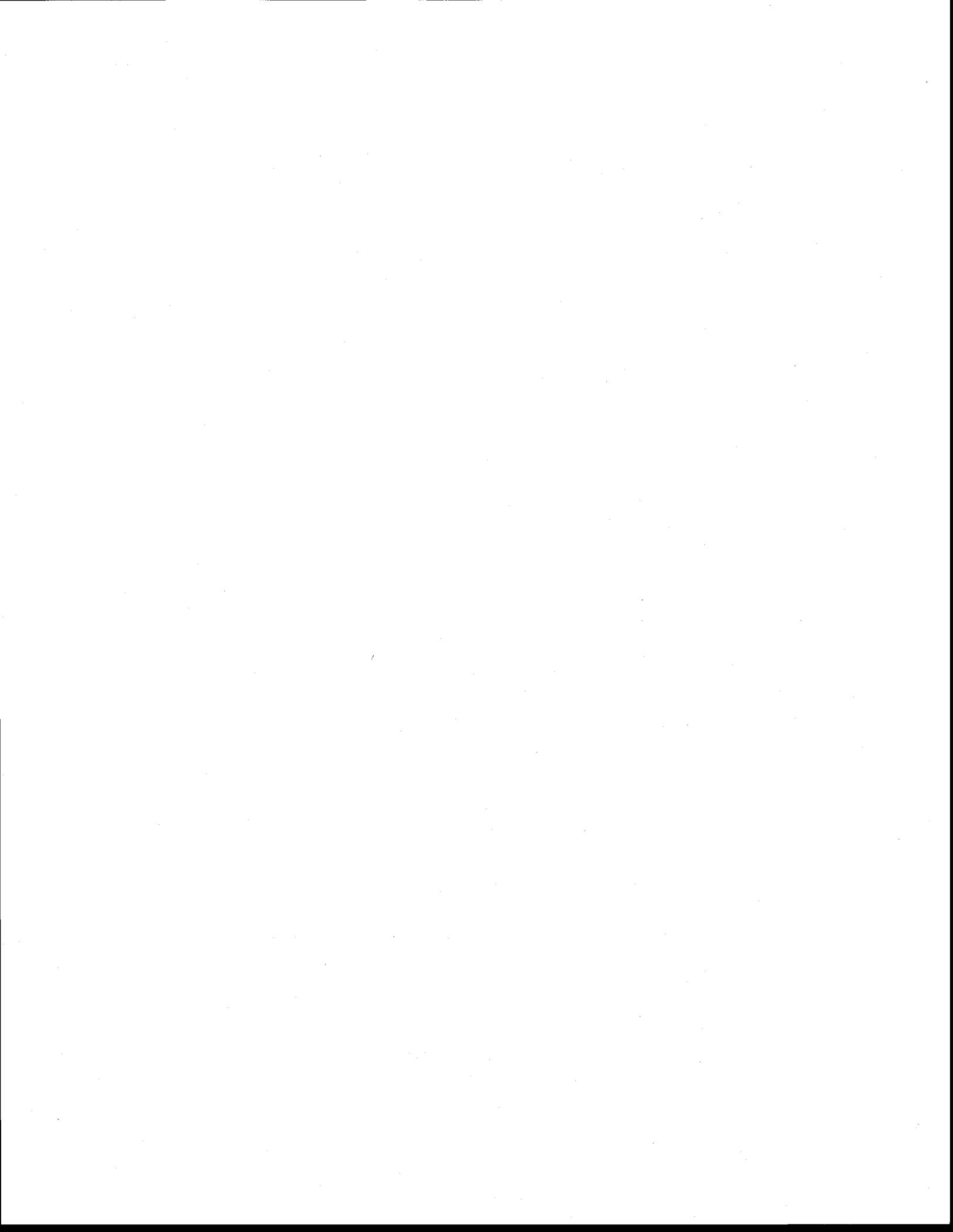
Je remercie également trois techniciens formidables, Pauline Fournier, Michelle G. Bordeleau et Sébastien Duval. Vos compétences et votre coopération ont été pour moi un atout inestimable pour la réalisation de mes travaux de laboratoire et mes analyses.

Évidemment, les campagnes d'échantillonnage n'auraient pas été aussi simples sans l'expérience du terrain et les bras de René Rodrigue. Un gros merci René pour la planification et le transport du matériel de terrain et aussi pour tes plongées sous l'eau.

Merci également au Dr Richard Carignan pour avoir mis à notre disposition ses laboratoires et pour avoir accepté d'effectuer la datation des carottes de sédiments.

Ma consœur de travail Céline Gallon m'a été elle aussi d'un support très considérable. Merci Céline pour avoir défriché le terrain de la diagenèse avant moi! Merci aussi pour tes explications et ta coopération tant au labo qu'au bureau! Je tiens aussi à remercier mes autres collègues de travail, en particulier Luc, Alain et Lucie pour les discussions, les conseils et les idées échangés au cours de ce projet.

Enfin, je remercie l'INRS, le FQRNT, le CRSNG et le réseau de recherche MITE qui ont tous contribué au financement et à la réalisation de ce projet de recherche.



RÉSUMÉ

L'argent est un métal doté de plusieurs propriétés physiques et chimiques qui lui permettent d'être utilisé dans une multitude d'applications. Il s'agit également de l'un des métaux traces les plus toxiques pour les organismes aquatiques. Il peut être émis dans l'atmosphère par divers processus tels que l'extraction minière, le raffinage des métaux, l'incinération des rebuts, les émissions des cimenteries et lors des procédés industriels de recyclage des composantes électroniques et électriques. Le transport atmosphérique des métaux peut s'effectuer sur de longues distances et ces derniers peuvent parfois atteindre des sites très éloignés des sources d'émissions et ainsi contaminer des plans d'eau à des échelles régionales ou globales. Le transport atmosphérique d'argent est cependant peu connu. Comme l'argent a tendance à s'adsorber sur les particules en suspension dans l'eau, on prévoit qu'une proportion importante de ce métal déposé à la surface des lacs atteinne les sédiments. On s'attend ainsi à ce que les sédiments lacustres archivent les tendances de déposition de ce métal. Notre travail vise essentiellement à établir l'historique de la déposition atmosphérique de l'argent dans des sédiments de deux lacs: le lac Tantaré (situé dans une réserve écologique à environ 40 km au nord ouest de la ville de Québec) et le lac Vose (situé dans le parc d'Aiguebelle, à environ 25 km de la fonderie Horne de Rouyn-Noranda). La détermination des tendances historiques de déposition de l'argent présente un grand intérêt dans le contexte de la gestion environnementale, surtout en absence de monitoring des concentrations de ce métal. En effet, les profils historiques d'argent sédimentaires devraient permettre de juger du succès de la mise en application des politiques de réduction des émissions atmosphériques de ce métal.

Le déchiffrement des enregistrements sédimentaires de métaux pour en extraire les tendances historiques de déposition n'est cependant pas toujours simple. En effet, les profils de métaux sédimentaires qu'on mesure sont façonnés par plusieurs processus physiques (ex. diffusion), chimiques (ex. réactions rédox) et biologiques (ex. bioturbation et bioirrigation) qui se produisent simultanément lors de la déposition du métal ou après que celle-ci ait eu lieu; on qualifie ces processus de diagenétiques. Pour cette raison, la reconstitution de la chronologie de déposition de Ag dans les deux lacs a exigé: i) un choix judicieux des sites d'échantillonnage pour maximiser l'importance relative des apports atmosphériques et minimiser les processus de bioturbation et bioirrigation; ii) le prélèvement de carottes de sédiments qui ont été datées par la méthode du ^{210}Pb et analysées pour Ag ainsi que pour Al, Fe, Mn et C_{org} ; iii) le prélèvement d'eau interstitielle par dialyse *in situ* et son analyse pour Ag et pour les cations et anions majeurs, le carbone organique, les sulfures et le soufre élémentaire; iv) l'utilisation d'un modèle diagenétique de transport-réaction; v) une bonne connaissance de la communauté benthique au site d'échantillonnage.

On montre que le mélange des sédiments par les animaux benthiques est négligeable dans le lac Vose, qui devient anoxique en été, ainsi que dans le lac Tantaré, qui supporte une faible communauté benthique. Cette propriété, qui résulte du choix des sites d'échantillonnage dans les deux lacs, facilite la détermination des tendances temporelles de déposition de Ag. Par ailleurs, l'utilisation du modèle diagenétique de transport-réaction a permis de montrer que les processus de diagenèse influencent peu la distribution de Ag dans les deux lacs. Ces deux observations nous permettent d'affirmer que les profils d'argent sédimentaire mesurés reflètent assez fidèlement la chronologie de déposition de Ag dans les deux lacs étudiés.

Les teneurs d'argent mesurées dans les eaux interstitielles du lac Tantaré varient entre 11 et 24 pM alors que celles du lac Vose se situent entre 1 et 10 pM. Les profils de concentrations sédimentaires de Ag obtenus dans les deux lacs ont pour leur part une allure similaire; les niveaux naturels de base sont semblables ($0.62 \pm 0.04 \text{ nmole.g}^{-1}$ au lac Tantaré; $0.6 \pm 0.3 \text{ nmole.g}^{-1}$ au lac Vose) et les teneurs augmentent lentement à partir du milieu des années 1800 pour ensuite culminer à la fin des années 1970 et diminuer graduellement jusqu'à aujourd'hui. Bien que les l'évolution temporelle de Ag dans les deux lacs soit comparable, les sédiments du lac Vose sont significativement enrichis en Ag par rapport à ceux du lac Tantaré. En effet, l'inventaire d'argent anthropique calculé pour la colonne sédimentaire du lac Vose ($5.1 \text{ nmole.cm}^{-2}$) indique que les sédiments y sont 3 fois plus contaminés en argent que ceux du lac Tantaré ($1.7 \text{ nmole.cm}^{-2}$). De même, le flux d'accumulation maximum de Ag enregistré dans les sédiments du lac Vose ($150 \text{ pmole.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$; 1977) équivaut à 4 fois celui du lac Tantaré ($36 \text{ pmole.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$; 1980). Les flux de déposition actuels d'argent, mesurés à la surface des sédiments sont plus modestes, mais demeurent quand même bien au-delà des niveaux naturels de base en atteignant des valeurs de $60 \text{ pmole.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ au lac Vose et $22 \text{ pmole.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ au lac Tantaré.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
RÉSUMÉ.....	V
TABLE DES MATIÈRES	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	XI
1 INTRODUCTION.....	1
1.1 GÉNÉRALITÉS SUR L'ARGENT.....	1
1.1.1 <i>Propriétés et applications</i>	1
1.1.2 <i>Production minière</i>	3
1.1.3 <i>Sources naturelles et anthropiques</i>	4
1.1.4 <i>Transport atmosphérique</i>	5
1.1.5 <i>Teneurs et spéciation en milieu naturel</i>	7
1.1.6 <i>Risques et toxicité</i>	10
1.2 JUSTIFICATION DE LA PERTINENCE DE CETTE ÉTUDE.....	14
1.3 OBJECTIFS.....	16
2 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	17
2.1 CHOIX DE L'APPROCHE EXPÉRIMENTALE.....	17
2.2 SÉLECTION DES LACS.....	17
2.2.1 <i>Critères de sélection</i>	17
2.2.2 <i>Lacs sélectionnés</i>	18
2.2.2.1 Lac Vose.....	19
2.2.2.2 Lac Tantaré.....	20
2.3 ÉCHANTILLONNAGE ET TRAITEMENT DES EAUX INTERSTITIELLES	21
2.4 ÉCHANTILLONNAGE ET TRAITEMENT DES SÉDIMENTS	23
2.5 DATATION DES SÉDIMENTS	24
2.6 ANALYSES CHIMIQUES.....	25
2.6.1 <i>Eaux interstitielles</i>	25
2.6.1.1 Expériences d'adsorption.....	26
2.6.2 <i>Sédiments</i>	27
2.7 CALCULS DE SPÉCIATION.....	28

3	RÉSULTATS.....	31
3.1	SÉDIMENTS-PHASE SOLIDE.....	31
3.1.1	<i>Profils de concentrations de Fe, Mn, Al et C_{org}.....</i>	31
3.1.2	<i>Profils de concentrations de Ag.....</i>	33
3.1.3	<i>Flux d'accumulation de Ag.....</i>	34
3.2	EAUX INTERSTITIELLES.....	35
3.2.1	<i>Profils de Fe, Mn, SO₄²⁻, ΣS(-II) et du pH dans les eaux interstitielles</i>	35
3.2.2	<i>Profils de Ag dans l'eau interstitielle et surnageante.....</i>	38
3.2.3	<i>Calculs de spéciation.....</i>	39
3.2.4	<i>Pertes d'argent dans les eaux interstitielles.....</i>	41
4	DISCUSSION.....	45
4.1	GÉOCHRONOLOGIE DE AG.....	45
4.1.1	<i>Importance de la bioturbation.....</i>	46
4.1.2	<i>Importance des réactions impliquant Ag.....</i>	47
4.1.3	<i>Analyse de sensibilité.....</i>	56
4.1.4	<i>Nature des réactions à l'origine des zones de production/consommation.....</i>	57
4.2	FLUX ACTUELS D'ARGENT.....	58
4.3	INVENTAIRES D'ARGENT ANTHROPIQUE.....	59
4.3.1	<i>Comparaison des inventaires.....</i>	61
4.4	SOURCES ANTHROPIQUES DE AG.....	62
4.4.1	<i>Lac Tantaré.....</i>	62
4.4.2	<i>Lac Vose.....</i>	64
5	CONCLUSION.....	67
6	BIBLIOGRAPHIE.....	69
7	ANNEXE.....	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Rejets d'argent (Ag) de sources variées dans l'environnement aux États-Unis.

Tableau 1.2 : Facteur de mobilisation global basé sur les taux d'émissions annuels.

Tableau 1.3 : Teneurs en argent dans différents systèmes aquatiques.

Tableau 1.4 : Coefficients de partition (K_d) de Ag pour divers plans d'eau aux États-Unis.

Tableau 1.5 : Constantes de formation pour divers complexes d'argent (Ag:L).

Tableau 2.1 : Constantes de formation (K_f) de complexes Ag-S(II) et Ag-S_n utilisées pour le calcul de la spéciation avec WHAM 6.0.

Tableau 3.1 : Concentrations de Ag dans des étalons ou des échantillons d'eau interstitielle entreposés pendant des temps variables dans des contenants de HDPE.

Tableau 3.2 : Récupération (%) de Ag après ajout du ligand S₂O₃²⁻.

Tableau 4.1 : Valeurs des paramètres utilisés pour résoudre l'équation de diagenèse (éq. 4.1) avec le programme PROFILE pour les deux lacs étudiés.

Tableau 4.2 : Flux diffusif, flux d'irrigation et flux de bioturbation dans les lacs Tantaré et Vose et leur contribution respective au flux de sédimentation actuel de Ag dans les sédiments.

Tableau 4.3 : Inventaires de Ag et ²¹⁰Pb_{un} dans les deux lacs.

Tableau 7.1 : Résultats d'analyses des sédiments des lacs Tantaré et Vose.

Tableau 7.2 : Résultats d'analyses des eaux interstitielles du lac Tantaré.

Tableau 7.3 : Résultats d'analyses des eaux interstitielles du lac Vose.



LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Évolution de la production américaine d'argent destinée aux marchés des applications industrielles et de la photographie.

Figure 1.2 : Évolution temporelle de la production canadienne d'argent (Ag).

Figure 2.1 : Localisation géographique des lacs Vose et Tantaré.

Figure 2.2 : Bathymétrie du lac Vose. La station d'échantillonnage est indiquée par l'étoile rouge.

Figure 2.3 : Vue d'ensemble du lac Tantaré et bathymétrie du 4^{ème} bassin où furent effectués les prélèvements. L'étoile rouge indique la position de la station d'échantillonnage.

Figure 2.4 : Schéma d'un dialyseur.

Figure 2.5 : Extrusion d'une carotte de sédiment.

Figure 2.6 : Évolution du ^{210}Pb selon la masse cumulée des sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b).

Figure 3.1 : Profils de concentrations sédimentaires de Fe, Mn, Al et C_{org} dans les lacs Tantaré (a, c, e, g) et Vose (b, d, f, h).

Figure 3.2 : Profils de concentrations sédimentaires de Ag dans les lacs Tantaré (a) et Vose (b). Les dates indiquées sont dérivées de la géochronologie du ^{210}Pb .

Figure 3.3 : Profils des flux de Ag dans les sédiments des lacs Tantaré (a) et Vose (b). Les dates indiquées sont dérivées de la géochronologie du ^{210}Pb .

Figure 3.4 : Profils de Fe (II), Mn (II), SO_4^{2-} , $\Sigma\text{S(-II)}$ et pH dans les eaux interstitielles du lac Tantaré (a,c,e,g,i) et du lac Vose (b,d,f,h,j). L'interface sédiment-eau est indiquée par le trait pointillé horizontal.

Figure 3.5 : Profils de concentrations moyennes ($\pm S_D$) de Ag dans les eaux interstitielles du lac Tantaré (a; données d'octobre 2003) et du lac Vose (b; données de septembre 2003).

Figure 3.6 : Profils de concentrations des espèces majeures de Ag dans les eaux interstitielles des lacs Tantaré (a) et Vose (b) déterminées par le logiciel de spéciation WHAM 6.0.

Figure 3.7 : Logarithme négatif du produit d'activités ioniques pour $\text{Ag}_2\text{S(s)}$ selon la profondeur dans les sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b).

Figure 4.1 : Profil vertical du ^{137}Cs dans les sédiments du lac Vose.

Figure 4.2 : Taux de production et profils de concentration et de bioirrigation dans les eaux interstitielles du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b).

Figure 4.3 : Profils de Ag produit par diagenèse dans les sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (c). Profils de concentrations sédimentaires de Ag mesurés et après enfouissement du lac Tantaré (b) et du lac Vose (d).

Figure 4.4 : Évolution temporelle des particules émises dans l'atmosphère par la fonderie Horne de Rouyn-Noranda.

Figure 4.5 : Corrélation entre le flux d'accumulation de Ag et le flux d'accumulation de Pb provenant de la fonderie dans les sédiments du lac Vose.

1 INTRODUCTION

1.1 Généralités sur l'argent

1.1.1 Propriétés et applications

Aussi nombreuses que recherchées, les diverses propriétés qui caractérisent l'argent et ses différents composés font de ce métal un des plus en demande sur le marché. C'est pourquoi on le trouve non seulement dans nos bijoux, nos miroirs, nos piles et certaines monnaies, mais dans bien d'autres applications encore, toutes aussi différentes les unes que les autres.

Sous forme d'alliage dans les soudures, il procure la souplesse nécessaire pour résister aux écarts de température extrêmes propres aux équipements de réfrigération et de climatisation par exemple. La production industrielle de formaldéhyde et d'oxyde d'éthylène, ainsi que certaines réactions de polymérisation requièrent l'action catalytique de Ag (Purcell et Peters, 1998). D'autre part, les dentistes l'utilisent sous forme d'amalgame Ag_3Hg_4 pour obturer les cavités causées par les caries. L'incorporation d'argent aux pare-brises des automobiles permet également de supprimer l'entrée de plus de 70% des rayons solaires en les réfléchissant vers l'atmosphère. Le dégivrage de la lunette arrière des voitures est, quant à lui, facilité par l'implantation de multiples sentiers thermiques à base d'argent. Enfin, le pouvoir oxydant de l'ion Ag^+ lui procure non seulement un caractère bactéricide efficace pour aseptiser l'eau, mais a récemment aussi permis l'élaboration d'un pansement médical qui accélère le processus de guérison des brûlures graves en inhibant la prolifération des bactéries.

Néanmoins, la grande popularité de l'argent s'explique avant tout par le fait que de tous les métaux, il est celui qui possède la meilleure conductivité électrique. N'étant pas sujet à la corrosion, le risque de surchauffe et d'incendie est minimisé. C'est pourquoi on le retrouve largement comme contact électrique dans plusieurs types de commutateurs, dans les relais électriques et les disjoncteurs. Une seconde particularité de l'argent qui est grandement exploitée est sa réactivité photochimique. Le principe photographique exploite d'ailleurs cet aspect. Plus particulièrement, lorsque des photons percutent les cristaux d'halogénures d'argent (Ag-X) qui

composent les pellicules photographiques, ils convertissent Ag^+ en argent métallique et produisent ainsi une image latente. La radiographie se fonde également sur le même principe.

Par ailleurs, la production minière d'argent destinée aux secteurs industriel et photographique a connu une expansion certaine chez nos voisins du Sud au cours de la dernière décennie (figure 1.1).

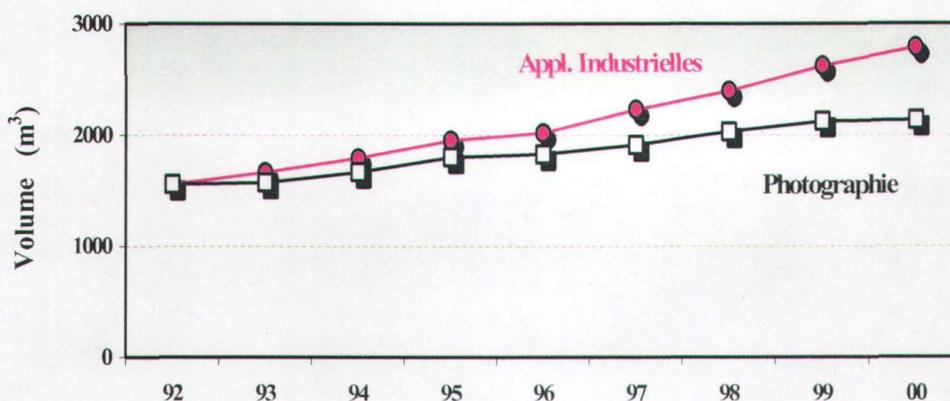


Figure 1.1 : Évolution de la production américaine d'argent destinée aux marchés des applications industrielles et de la photographie (Klapwijk *et al.*, 2002).

Si la tendance dans la demande se maintient, on peut s'attendre à ce que l'ascension de la production de Ag se poursuive, au moins à court terme. Le même genre de scénario risque donc de se produire en ce qui concerne les émissions d'argent dans l'atmosphère. Ce faisant, les systèmes aquatiques dans lesquels se déposent les particules transportées par le vent seront susceptibles d'en ressentir les impacts puisque l'argent est considéré comme étant l'un des métaux traces les plus toxiques pour les organismes aquatiques (Ratté, 1999).

Il importe donc, dans un esprit de prévention et de protection de la faune aquatique, d'entreprendre dès maintenant des procédures d'évaluation et de suivi des flux de Ag dans nos lacs et nos rivières. Cette étude sur l'historique de la déposition atmosphérique d'argent dans deux lacs du bouclier canadien s'inscrit dans une telle perspective.

1.1.2 Production Minière

L'argent est un métal qu'on retrouve principalement dans différents minerais sulfurés, sous forme d'argentite (Ag_2S) (Greenwood et Earnshaw, 1998). On l'acquiert principalement comme sous-produit de la production minière d'autres métaux tels que le cuivre, le nickel, le plomb, le zinc et l'or. Les mines d'argent comptent d'ailleurs seulement pour le quart de la production totale de ce métal (Klapwijk *et al.*, 2003). La figure 1.2 illustre la variation de la production canadienne d'argent au cours des dernières décennies (Keating, 1997; Gauthier, 1999; McMullen et Birchfield, 2001).

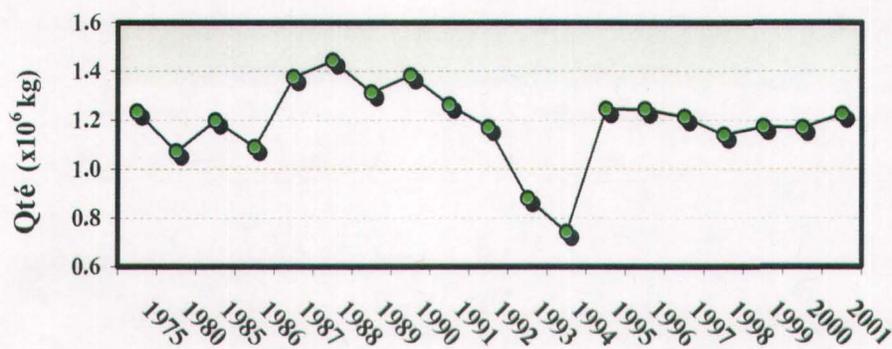


Figure 1.2 : Évolution temporelle de la production canadienne d'argent (Ag).

Actuellement, plus de 95% de la production annuelle d'argent est destinée aux secteurs des applications industrielles (électricité et électronique), de la photographie, de la joaillerie et de l'argenterie (<http://www.silverinstitute.org/uses.html>; 2003-07-03). Le ralentissement de la production au début des années quatre-vingt dix résulte de différents facteurs, dont l'épuisement de réserves de minerai et les fermetures de mines conséquentes au recul du prix des métaux de cette époque (Keating, 1997). La reprise des activités en 1995 fait suite à l'introduction de nouvelles mines sur le marché et à la relance de la production d'autres gisements. Les prévisions pour l'année 2003 indiquent qu'il est peu probable, étant donné l'ensemble des facteurs liés à l'offre et à la demande, que le commerce de l'argent diverge sensiblement de celui de l'année 2002 (Klapwijk *et al.*, 2003).

1.1.3 Sources naturelles et anthropiques

Les principales sources naturelles qui sont en mesure de générer des métaux traces dans l'atmosphère sont généralement reconnues comme étant la poussière du sol érodé transportée par le vent, les émissions volcaniques, les embruns marins et les feux de forêt (Pacyna *et al.*, 1995). D'autre part, l'essor économique et le nombre croissant d'usines qui ont découlé de l'industrialisation de l'Amérique du Nord ont eu pour effet d'enrichir de façon substantielle les concentrations environnementales de plusieurs métaux. Les nombreuses et nouvelles activités manufacturières ont ainsi eu un impact majeur sur la qualité de l'air, de l'eau et des sols. Le tableau 1.1 rassemble les données relevées par la USEPA en 1978 et publiées par Purcell et Peters (1998) concernant les principales sources de Ag et l'inventaire de leurs émissions dans les trois compartiments de l'environnement américain.

Tableau 1.1 : Rejets d'argent (Ag) de sources variées dans l'environnement américain.

Sources de Ag	Rejets estimés (x10 ³ kg)	% p.r. à la catégorie	% p.r. au total
Atmosphère (total)	91		3,7
<i>Extraction minière, fonderies, raffineries</i>	30	33	1
<i>Production électrique-électronique</i>	22	24	0,9
<i>Incinération des ordures municipales</i>	10	11	0,4
<i>Combustion / charbon, pétrole</i>	9	10	0,4
<i>Cimenterie</i>	2	2	<0,1
<i>Autres</i>	18	20	0,7
Milieu aquatique (total)	705		28,6
<i>Sources naturelles</i>	438	62	17,8
<i>Écoulements urbains</i>	72	10	2,9
<i>Usines de traitement des eaux usées</i>	70	10	2,8
<i>Films et papiers photographiques</i>	65	9	2,6
<i>Industries photographiques</i>	54	8	2,2
<i>Extraction minière, fonderies, raffineries</i>	5	<1	0,2
<i>Autres</i>	1	<1	<0,1
Milieu terrestre (total)	1595 – 1745		67,7
<i>Papier photographique et Industries</i>	630	38	25,5
<i>Incinération de rejets urbains</i>	370 – 520	27	18
<i>Usines de traitement des eaux usées</i>	220	13	8,9
<i>Extraction minière, fonderies, raffineries</i>	165	10	6,7
<i>Contacts et conducteurs électriques</i>	150	9	6,1
<i>Alliages et soudures</i>	60	4	2,4
Total	2391 - 2541		100

Purcell et Peters, 1998

On remarque parmi ces données que les deux tiers (67,7%) de l'argent répandu dans l'environnement se retrouvent dans le compartiment terrestre. L'industrie photographique et l'incinération des ordures municipales sont majoritairement responsables de cette situation avec respectivement 38% et 27% des rejets pour cette catégorie. D'autre part, bien que près de 30% des rejets globaux d'argent rejoignent la ressource « eau », il n'en demeure pas moins, d'après ce rapport, que plus de la moitié (62%) de cette classe proviendrait de sources naturelles. On peut également constater que l'ensemble des activités minières et de la production de composantes électriques et électroniques génèrent une masse importante (52×10^3 kg) de ce métal dans l'atmosphère et ce, bien malgré le fait que les données du tableau 1.1 n'inventorient aucunement les émissions dues aux activités de recyclage des métaux. Par ailleurs, la dispersion de poudre d'iodure d'argent (AgI) dans les nuages à l'aide de générateurs terrestres, de fusées ou d'avions se veut elle aussi une source supplémentaire à celles énumérées au tableau 1.1 (Eisler, 1996). Ce composé d'argent, servant de germe artificiel pour la croissance des cristaux de glace, permet d'induire prématurément les précipitations et de protéger des régions plus éloignées.

1.1.4 *Transport atmosphérique*

Le transport atmosphérique des métaux est un phénomène reconnu qui préoccupe considérablement les communautés scientifique et politique, au même titre d'ailleurs que la pollution de l'air par certains procédés industriels. Les métaux traces d'origine anthropique émis dans la troposphère sont généralement associés à des micro-particules pouvant être transportées sur de longues distances avant d'être déposées au sol (Veron *et al.*, 1992). Étant donnée la nature dynamique de l'atmosphère, les métaux qui y séjournent sont donc souvent transportés jusqu'à des sites très éloignés des sources qui les émettent (Galloway *et al.*, 1982). La United States Public Health Service (USPHS, 1990) a par ailleurs estimé qu'environ 50% des rejets atmosphériques d'argent émis par les industries étaient transportés à plus de 100 km des sources d'émissions pour rejoindre éventuellement le sol avec les précipitations sèches et humides. Une étude de Pacyna *et al.* (1995) stipule quant à elle que, suite à un enrichissement anthropique, la perturbation du cycle géochimique de Ag serait perceptible, non seulement au niveau local, mais également à une échelle régionale et intercontinentale.

Les précipitations sèches et humides suivant la dispersion de AgI pour la formation induite de cristaux de glace (voir section 1.1.3) ne sont elles non plus confinées à une échelle locale; en effet, des résidus d'argent ont été détectés à plusieurs centaines de kilomètres des lieux de semence, dans la direction des vents dominants (Freeman, 1979).

De leur côté, Galloway *et al.*, (1982) ont caractérisé le niveau d'enrichissement atmosphérique de plusieurs métaux par le calcul d'un paramètre appelé facteur de mobilisation (MF).

$$MF = \frac{\text{Taux d'émission d'origine anthropique}}{\text{Taux d'émission de sources naturelles}} \quad (1.1)$$

Le tableau 1.2 présente les valeurs obtenues pour différents métaux potentiellement toxiques pour les humains et autres organismes. La valeur de MF pour l'argent atteint 83, ce qui témoigne d'un apport atmosphérique important causé par l'ensemble des activités anthropiques. Relativement aux autres éléments étudiés, les auteurs ont conclu que Ag se classait ainsi parmi les métaux les plus enrichis dans l'atmosphère.

Tableau 1.2 : Facteurs de mobilisation globaux basés sur les taux d'émissions annuels.

Métaux	Émissions (10^8 g.an^{-1})		MF
	Naturelles	Anthropiques	
Antimoine (Sb)	9.8	380	39
Argent (Ag)	0.6	50	83
Arsenic (As)	28	780	28
Cadmium (Cd)	2.9	55	19
Chrome (Cr)	580	940	1.6
Cobalt (Co)	70	44	0.63
Cuivre (Cu)	190	2600	14
Étain (Sn)	52	430	8.3
Manganèse (Mn)	6100	3200	0.52
Mercuré (Hg)	0.40	110	275
Molybdène (Mo)	11	510	46
Nickel (Ni)	280	980	3.5
Plomb (Pb)	59	20000	340
Sélénium (Se)	4.1	140	34
Vanadium (V)	650	2100	3.2
Zinc (Zn)	360	8400	23

Données tirées de Galloway *et al.* (1982)

À la même époque, Heit *et al.* (1981) ont établi les profils de concentration de différents métaux dans les sédiments de lacs de la région des Adirondack, un secteur à l'écart de sources ponctuelles de pollution. Ces données ont permis de calculer pour Ag un facteur d'enrichissement culturel (FEC) d'une valeur de 1.7 :

$$FEC = \{Ag\}_{maximale} / \{Ag\}_{naturelle} \quad (1.2)$$

où $\{Ag\}_{maximale}$ est la concentration sédimentaire (mole.g^{-1}) d'argent maximale et $\{Ag\}_{naturelle}$ est la teneur (mole.g^{-1}) naturelle d'argent dans les sédiments anciens. Un résultat supérieur à l'unité signifie que des apports externes ont créé une augmentation de la concentration de ce métal relativement au niveau naturel de base. Selon les auteurs, ces apports résulteraient essentiellement de la déposition atmosphérique de particules d'origine anthropique.

De leur côté, Galloway et Likens (1979) ont analysé les sédiments de trois autres lacs de cette même région. Après examen des divers facteurs qui auraient pu occasionner la hausse des flux d'argent mesurée dans les sédiments récents, les auteurs en sont venus à la conclusion que celle-ci ne pouvait être imputable qu'à un phénomène de transport et de déposition atmosphérique.

Il semble donc, à la lumière des quelques rapports et publications mentionnés précédemment, que la proximité d'une source ponctuelle de rejets ne soit pas une condition essentielle pour que les systèmes terrestres et aquatiques puissent être contaminés par l'argent; ces derniers peuvent en effet l'être par le biais des dépositions atmosphériques. En raison de la localisation et des caractéristiques des lacs sélectionnés (voir section 3.2), les résultats de la présente étude sur la déposition atmosphérique de Ag contribuent à enrichir la littérature actuelle sur ce sujet.

1.1.5 Teneurs et Spéciation en milieu naturel

L'argent est un métal dont l'abondance dans la croûte terrestre est évaluée à 0.07 ppm (Wedepohl, 1995), soit $0.65 \text{ nmole.g}^{-1}$. Sa teneur sous forme dissoute dans la colonne d'eau est généralement très faible, ce qui correspond en eau douce à des concentrations au niveau trace

oscillant en général entre 5 et 50 picomolaires (pM) et en eau de mer entre 1 et 20 pM (Kramer *et al.*, 2002). Le tableau 1.3 rassemble les résultats de quelques études portant sur cet aspect.

Tableau 1.3 : Teneurs en argent dissous de différents systèmes aquatiques.

Plans d'eau	[Ag] (pM)
<i>Océan Profondeur < 1km</i>	< 0.24 – 5.6
<i>Océan Profondeur > 1km</i>	1.9 - 54
<i>Baies et estuaires</i>	5.8
<i>Eaux côtières</i>	4 – 17
<i>Grands Lacs Laurentiens</i>	2 – 5
<i>Autre lac</i>	67

Données tirées de Kramer *et al.*, 2002.

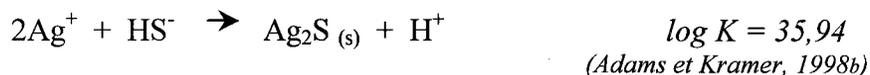
Le facteur responsable de cette situation est d'ordre physico-chimique. En effet, l'argent est un métal qui s'adsorbe massivement à la surface des particules et des colloïdes en suspension dans la colonne d'eau. Avec le temps, ces particules sédimentent et provoquent l'accumulation de Ag au fond du plan d'eau. Un paramètre qui permet de bien illustrer cette faculté est le coefficient de partition (K_d). Ce dernier se définit comme étant le rapport de la concentration du métal dans la phase solide sur celle dans la phase aqueuse.

Tableau 1.4 : Coefficients de partition (K_d) de Ag pour divers plans d'eau américains.

Plans d'eau	Log (K_d) (L/kg)
<i>Estuaires du Texas^a</i>	4 - 6
<i>Galveston Bay, Texas^b</i>	4.6 – 5.5
<i>Rivières du Texas^b</i>	4.4 – 6.6
<i>Rivières du Texas^b</i>	4.5 – 6.6
<i>Cedar Creek, WI^c</i>	4.9 – 5.4
<i>Rivière Quinnipiac, CT^d</i>	4.9 – 6.3
<i>Rivière Naugatuck, CT^d</i>	5.1 – 6.3
<i>Rivière Hammonasset, CT^d</i>	5.2 – 6.3
<i>Rivière Pawcatuck, CT^d</i>	4.5 – 5.9

Données tirées de ^aBenoît *et al.*, 1994; ^bWen *et al.*, 1997; ^cShafer *et al.*, ^d1998; Benoît et Rozan, 1999.

On peut constater au tableau 1.4 que les valeurs de K_d mesurées pour divers systèmes aquatiques américains sont d'ailleurs très élevées. Il s'agit là d'une conséquence directe de la forte affinité du métal pour la surface des particules et des colloïdes en suspension dans la colonne d'eau. Plusieurs études suggèrent qu'à l'interface sédiment-eau, Ag est en partie adsorbé sur les substances humiques (Luoma et Bryan, 1981), les oxydes de manganèse (Chao et Anderson, 1974; Eisler, 1996) ainsi que sur les oxyhydroxydes de fer (Wingert-Runge et Andren, 1995; Call *et al.*, 1999; Bell et Kramer, 1999). D'autres études suggèrent également que, dans les couches anoxiques un peu plus profondes, lorsque S(II) est en excès, l'argent précipite principalement sous forme d'argentite (Ag_2S), un sulfure très stable (Luoma *et al.*, 2002).



Le peu d'argent qui demeure en solution dans la colonne d'eau est majoritairement complexé par des ligands tels que les groupements thiol présents dans la matière organique dissoute et de façon moins importante, par des ions chlorures. Récemment, de nouvelles études ont suggéré que des composés inorganiques de soufre réduit existeraient en milieu oxique sur des périodes prolongées et pourraient complexer Ag (Andren et Bober, 2002; Adams et Kramer, 1999). Les complexes Ag-S(II) seraient pour ainsi dire pratiquement universels. De plus, leurs constantes de formation étant très élevées, ces composés pourraient dominer la spéciation de Ag (voir tableau 1.5).

Tableau 1.5 : Constantes de formation pour divers complexes d'argent (Ag:L).

Ligands	Log K (Ag-L)
<i>Sulfures inorganiques</i> ^{a,b}	14 – 21
<i>Sulfures organiques</i> ^{c,d}	12 – 15
<i>Thiosulfate</i> ^c	8.2
<i>N (NH₃ et amines)</i> ^c	3 – 6
<i>I</i> ^{-c}	6.6
<i>Cl</i> ^{-c}	3
<i>O (Carboxylates)</i> ^c	< 2

Données tirées de ^aSchwarzenbach et Widmer, 1966; ^bCloke, 1963; ^cSmith et Martel, 1997; ^dAdams et Kramer, 1998a.

On constate donc, en raison de facteurs chimiques et physiques, que l'essentiel de l'argent s'accumule dans les sédiments. Le prélèvement et l'analyse de carottes de sédiment et d'eau interstitielle, tel que prévu dans ce projet, constituent donc une démarche pertinente pour estimer l'ampleur des émissions de ce métal dans l'atmosphère. Jusqu'ici, une seule étude (Adams et Kramer, 1999) a rapporté des teneurs d'argent mesurées dans les eaux interstitielles. Les publications sur la contamination des sédiments par l'argent sont par contre un peu plus nombreuses. Certaines touchent les milieux lacustres (Galloway et Likens, 1979; Mecray *et al.*, 2001; Heit *et al.*, 1981), d'autres concernent les milieux maritime (Huh, 1996; Hornberger *et al.* 1999b) et fluvial (Gobeil, 1999). Malgré l'hétérogénéité de ces environnements et la présence ou l'absence d'activités humaines, les résultats de ces études ont tous démontré un enrichissement plus ou moins important de Ag dans les sédiments récents de ces plans d'eau.

1.1.6 Risques et Toxicité

L'argent (Ag) est considéré comme l'un des métaux traces les plus toxiques pour les organismes aquatiques (Ratté, 1999). La grande toxicité de l'espèce Ag^+ est d'ailleurs très reconnue et résulte de son affinité élevée pour les groupements sulfurés S(II) des enzymes et autres protéines (Luoma *et al.*, 2002; voir aussi tableau 1.5). Tel que mentionné à la section 1.1.5, les complexes Ag-S(II) semblent également très répandus dans l'ensemble des systèmes aquatiques. Quoi qu'il en soit, des cas de bioaccumulation d'argent ont fréquemment été relevés chez de nombreux organismes aquatiques (voir ci-bas). Ces observations ont amené Kramer *et al.* (2002) à présumer qu'il existe probablement des mécanismes pour la prise en charge de Ag initialement associé à un ligand S(II).

Bien que le potentiel bioréactif des complexes Ag-S(II) reste encore à démontrer, les protocoles standardisés des tests de toxicité sont déjà remis en question, car ils préconisent l'utilisation de nitrate d'argent, un sel très soluble où l'ion libre Ag^+ est majoritaire (Andren et Bober, 2002). De plus, comme les composés sulfurés et la matière organique dissoute sont très souvent absents des tests de toxicité effectués en laboratoire (Andren et Bober, 2002), les résultats qui en découlent

doivent être interprétés avec prudence, puisque la spéciation de Ag dans un milieu synthétique peut ne pas toujours être représentative de celle d'un environnement naturel.

Chez l'homme, l'unique conséquence connue découlant d'une surexposition chronique à l'argent est l'argyrie, une pigmentation grise de la peau, des membranes muqueuses et des yeux. La décoloration des tissus résulte du processus suivant : une fois pénétré à l'intérieur des tissus, l'ion Ag^+ précipite sous forme de chlorure (AgCl) qui, une fois soumis aux rayons ultraviolets, entame un processus de photoréduction. L'argent métallique est par la suite formé et sa réaction rapide avec des espèces sulfurées génère un composé noir, le sulfure d'argent (Ag_2S) (Eisler, 1996). Bien que non-létale, l'argyrie entraîne des séquelles esthétiques importantes et irréversibles. Aucune évidence cependant de carcinogénicité, de neurotoxicité, de troubles de reproduction ou de développement résultant d'une surexposition à ce métal dans un contexte environnemental n'a été relevée jusqu'ici. Dans les situations courantes, l'argent ne semble donc poser aucune sérieuse menace pour la vie de l'homme. En conséquence, le niveau de risque pour la santé humaine a été estimé comme étant faible, entre autres par la USEPA (1980). Quant au niveau de risque pour l'écosystème aquatique, il a aussi été considéré plutôt faible par un groupe d'experts convoqués par la SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) pour évaluer le danger posé par l'argent dans le milieu aquatique (Campbell *et al.*, 2002).

D'autres chercheurs se sont intéressés aux effets de la consommation d'eau hautement contaminée en argent sur de petits mammifères de laboratoire. Une concentration très élevée de $3.7 \mu\text{M}$ sur une période d'exposition de 5 mois fut nécessaire pour occasionner des dommages au métabolisme et aux reins des sujets (USEPA, 1980). D'autre part, selon la USEPA (1980), l'argent est un métal qui interagit de façon compétitive avec le sélénium, la vitamine E et le cuivre. Lorsque ces nutriments sont déficients dans une diète, Ag n'a plus de compétiteur, ce qui favorise son absorption et peut occasionner diverses complications (Eisler, 1996). Des expériences d'exposition à Ag combinées à une diète déficiente en ces nutriments ont d'ailleurs entraîné des séquelles toxiques chez des chiens, des rats, des cochons, des moutons, des poussins, des canetons et des dindes (Eisler, 1996).

Dans les milieux aquatiques, le périphyton et le phytoplancton constituent les premiers maillons des chaînes alimentaires et, de ce fait, sont fréquemment responsables de l'introduction des contaminants dans un réseau trophique. Ces deux types d'organismes possèdent d'ailleurs un extraordinaire potentiel d'accumulation des métaux, notamment en ce qui concerne l'argent. Le facteur de bioconcentration (BCF) mesuré chez l'espèce *Scenedesmus obliquus* atteint une valeur de 25×10^5 (Ratté, 1999). L'auteur attribue toutefois cette situation à l'adsorption du métal à la surface des algues plutôt qu'à une prise en charge biologique. Aucun des traitements appliqués (rupture mécanique, faible pH et dégradation enzymatique) n'a permis de déloger le métal des cellules algales, ce qui pourrait laisser croire en la non-biodisponibilité de Ag. Les travaux de Fortin et Campbell (2000) ont cependant démontré que le cytosol d'une algue verte (*Chlamydomonas reinhardtii*) avait accumulé entre 15% et 20% de la concentration initiale de Ag^+ à laquelle elle avait été exposée pendant une heure. Dans le cas de l'eau de mer cependant, la formation du complexe neutre AgCl^0 est possible. En raison du caractère neutre de ce dernier, le transport à travers les membranes cellulaires par diffusion passive est envisageable. Une fois incorporé dans la cellule, l'argent devrait majoritairement se lier aux protéines étant donné sa grande affinité pour les groupements thiols (Ratté, 1999), d'où son potentiel bioréactif. Les études de Sanders et Cibik (1988) et de Sanders *et al.* (1990) ont conduit à des résultats en ce sens; la composition et la reproduction de plusieurs espèces phytoplanctoniques de la Baie Chesapeake ont significativement été affectées lorsque cette communauté fut soumise sur une longue période à une concentration d'argent de 2.8-5.6 nM. À une teneur dix fois plus élevée et pour un temps d'exposition de 3 à 4 semaines, l'espèce *Anacystis marina*, une algue bleue-verte, est complètement disparue, au profit de la diatomée *Skeletonema costatum*.

Plusieurs résultats de recherche évoquent également l'apparition d'effets toxiques chez le zooplancton. Une relation entre la charge de métal bioaccumulé et le taux de reproduction a été identifiée chez *Ceriodaphnia dubia* (Schmittschmitt *et al.*, 1996; Fisher et Hook, 1997). Après avoir nourris *C. dubia* avec des algues contaminées en argent, la teneur du métal mesurée chez ces individus s'est accrue et leur taux de reproduction a brusquement chuté. Dans une étude un peu plus récente de Hook et Fisher (2000), une chute de plus de 50% de la reproduction a été notée chez une population de copépodes et de cladocères lorsque leur nourriture, du phytoplancton, avait préalablement été exposée à une dose de 0.5 à 1 nM Ag. De même, un

constat analogue de diminution des capacités reproductives de bivalves en milieu naturel a été observé par Hornberger *et al.* (1999a) et ce, malgré un excès de sulfures inorganiques dissous par rapport aux concentrations d'argent mesurées.

Chez les poissons adultes, les symptômes de toxicité aiguë, tel un dysfonctionnement physiologique, seraient imputables à la liaison entre Ag^+ et leurs branchies (Morgan *et al.*, 1997; McGeer et Wood, 1998; Bury *et al.*, 1999). Le mécanisme présumé de toxicité est celui où Ag^+ inhibe l'activité enzymatique de la protéine-transport Na^+/K^+ -ATPase, en empêchant l'entrée de Na^+ et Cl^- à l'intérieur des cellules. Ce faisant, la concentration de ces deux éléments dans le plasma décline (Wood *et al.*, 1996; Morgan *et al.*, 1997; Webb et Wood, 1998). Il s'ensuit une acidification du sang, une hausse de la concentration d'ammoniac, une perturbation du volume des fluides et une hémococoncentration pouvant conduire à un arrêt cardiaque et à la mort (Wood *et al.*, 1996; Hogstrand et Wood, 1998; Webb et Wood, 1998). Les concentrations d'argent qui s'avèrent toxiques en laboratoire sont cependant supérieures à celles que l'on retrouve dans le milieu ambiant. Davies *et al.* (1978) ont quant à eux constaté que des œufs de truites arc-en-ciel, conservés dans un milieu dont la concentration en argent atteignait 1.6 nM, avaient tendance à éclore prématurément et à être plus enclins aux cas d'embryotoxicité.

Rappelons toutefois qu'en raison de sa forte affinité pour les particules, l'argent s'accumule majoritairement dans les sédiments. Les risques les plus élevés d'intoxication concernent donc surtout la faune benthique qui y vit et qui s'y alimente. Des signes de bioaccumulation ont d'ailleurs été constatés chez des animaux benthiques qui se nourrissent de particules de sédiment (Rouleau *et al.*, 2000; Langston et Burt, 1994; Bryan et Langston, 1992) et chez des moules nourries à l'aide de phytoplancton contaminé (Fisher *et al.*, 1996; Shi *et al.*, 2003). Hornberger *et al.* (1999a) ont pour leur part étudié, sur une période de plus de 20 ans, des bivalves (*Macoma balthica* et *Potamocorbula amurensis*) exposés à des sédiments naturellement contaminés. Cette exposition chronique a permis de constater que ces organismes avaient bioaccumulé Ag, et ce, même si la quantité de sulfures inorganiques mesurés dans les sédiments et dans la colonne d'eau excédait largement la concentration du métal. Ces résultats auraient deux explications : i) soit $\text{Ag}_2\text{S}(s)$ est biodisponible et bioréactif; ii) soit le Ag bioaccumulé provient d'autres formes d'argent associé aux sédiments. On peut imaginer que d'autres sources d'argent que $\text{Ag}_2\text{S}(s)$ sont

biodisponibles pour les organismes benthiques. Par exemple, Luoma *et al.* (1995) ont émis l'hypothèse que l'argent adsorbé sur ou co-précipité avec des oxydes de fer et de manganèse soit une source de Ag pour les animaux benthiques; l'argent mesuré dans les tissus du bivalve *M. balthica* était fortement corrélé ($r^2 = 0.80$) avec la fraction de Ag faiblement lié aux sédiments (cette fraction de Ag étant obtenue par dissolution des oxydes de Fe et Mn avec HCl 0.5 M). D'autres expériences ont également révélé que *Cyprinus carpio*, communément appelé « carpe » pouvait accumuler l'argent (^{110}Ag) à partir d'un régime alimentaire constitué principalement de proies benthiques (Ratté, 1999).

Griscom et Fisher (2002) ont pour leur part évalué la contribution relative de trois sources distinctes d'argent dissous à la prise en charge de ce métal par le bivalve *M. balthica*. Des individus ont été exposés à différents milieux : de l'eau de surface oxygénée, de l'eau interstitielle oxique (située dans les premiers millimètres des sédiments) et un mélange d'eau interstitielle anoxique et oxique produit par la bioirrigation de ces organismes dans leurs terriers souterrains. Leurs conclusions furent que l'accumulation de Ag par ces bivalves serait principalement imputable à la filtration d'eau interstitielle oxygénée située dans le premier centimètre des sédiments.

1.2 Justification de la pertinence de cette étude

En définitive il est clair, après lecture des pages précédentes, que l'argent peut être émis dans l'atmosphère à partir de plusieurs sources et que, suite au transport longue distance, il peut être déposé loin des sites d'émissions, contribuant ainsi à une pollution régionale ou même globale. Étant donné que l'argent possède une grande affinité pour les particules, une partie importante du Ag qui se dépose à la surface des lacs devrait atteindre les sédiments lacustres. On s'attend donc à ce que les sédiments lacustres archivent les tendances de déposition de ce métal. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas d'autres études que celles de Galloway et Likens (1979) et de Heit *et al.* (1981) où des profils sédimentaires de Ag ont été mesurés dans des lacs; de plus, ces deux études sont sommaires et les profils sédimentaires qui y sont montrés sont plutôt erratiques.

La détermination de profils d'argent dans les sédiments présente donc un intérêt certain, notamment dans un contexte de gestion environnementale; en effet, de tels profils devraient permettre de juger du succès des mesures prises pour réduire les émissions atmosphériques de ce métal et de prédire les effets de nouvelles politiques. Une fois que l'enregistrement historique est bien établi, on peut envisager de passer à une étape ultérieure d'identification des sources principales d'émissions, ce qui permettrait une action plus ciblée et efficace de la part des gestionnaires en environnement.

Déchiffrer sans ambiguïté les enregistrements sédimentaires n'est pas un exercice trivial. Comme on le verra plus loin (section 4), le profil sédimentaire d'argent mesuré est le résultat combiné de la déposition dans les sédiments de Ag qui est associé aux particules qui sédimentent et de divers processus physiques, chimiques et biologiques qui se produisent simultanément à ou après cette déposition. Pour cette raison, la reconstitution du profil sédimentaire historique de Ag à partir du profil mesuré doit faire intervenir la mesure des profils de concentrations d'argent dans les eaux interstitielles et leur interprétation à l'aide de modèles diagenétiques de réaction-transport.

Une motivation supplémentaire pour notre étude est que l'argent contenu dans la phase solide des sédiments constitue également une voie d'exposition indéniable ainsi qu'une source de contamination potentielle pour les organismes benthiques. L'ensemble des études citées à la section 1.1.6, où l'on fait état de plusieurs cas de bioaccumulation et de répercussions toxiques, l'illustre de façon non-équivoque.

1.3 Objectifs

Les objectifs de ce travail étaient donc :

- 1) d'évaluer la mobilité diagénétique de l'argent dans les sédiments de deux lacs du Bouclier canadien où l'atmosphère est la seule voie d'entrée de contaminants.
- 2) de déterminer l'importance relative des contributions naturelles et anthropiques de Ag dans les sédiments.
- 3) d'établir l'historique de la déposition atmosphérique de Ag dans les lacs étudiés à partir des enregistrements sédimentaires.
- 4) d'identifier les principales sources anthropiques d'argent par comparaison des flux de Ag avec ceux de Pb de sources connues.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

La verrerie en contact avec les échantillons était nettoyée avec de l'acide nitrique (HNO_3) 7-15% (Anachemia, Trace Metal) et rincée abondamment avec de l'eau ultra-pure ($>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) et séchée sous une hotte à flux laminaire. Dans ce document, les notations [] et { } sont utilisées pour représenter respectivement les concentrations en solution et dans la phase solide.

2.1 Choix de l'approche expérimentale

Le prélèvement d'une carotte de sédiment, suivi de la datation des tranches de cette carotte et de la mesure des concentrations de métaux dans ces dernières est une technique reconnue pour étudier les tendances temporelles des contaminants dans l'environnement. Cette approche a été adoptée pour l'étude des deux lacs sélectionnés ici. On peut en effet espérer reconstituer l'historique de contamination d'un plan d'eau à partir de l'analyse des sédiments lorsque les profils des contaminants qu'on y trouve n'ont pas trop été altérés par des processus diagénétiques (chimiques, biologiques et physiques) pendant et après la déposition des métaux. Afin de mieux évaluer l'importance des processus diagénétiques, les eaux interstitielles des sédiments des deux lacs ont été échantillonnées et analysées.

2.2 Sélection des lacs

2.2.1 Critères de sélection

Comme l'objectif de cette étude est de déterminer l'historique de la déposition de Ag par voie atmosphérique, les critères servant au choix des lacs devaient être très sélectifs afin que les profils de concentration d'argent reflètent ce processus. En effet, la forme du profil sédimentaire d'un métal n'est pas seulement dictée, en général, par la chronologie de déposition de ce métal. Plusieurs autres processus physiques (variation du taux de sédimentation; diffusion moléculaire) et chimiques/biologiques (réactions rédox, bioturbation, bioirrigation) compliquent d'ailleurs parfois l'interprétation des résultats. Il importe donc avant tout de prendre des mesures pour

minimiser l'impact des processus diagénetiques. Les critères de sélection des lacs énumérés ci-dessous ont été établis selon cet objectif.

- 1) Pour maximiser l'importance relative des apports atmosphériques, les systèmes choisis devaient être des lacs de tête, i.e. que le rapport de la surface du lac sur celle du bassin versant devait être élevé.
- 2) Les bassins versants ne devaient pas avoir été perturbés depuis au moins une centaine d'années (coupes de bois, feux de forêt, activités humaines). On s'assure ainsi que le taux de sédimentation et la nature des particules n'ont pas été modifiés de façon appréciable par de fortes variations.
- 3) Les organismes benthiques devaient être peu abondants de manière à ce que la bioirrigation et la bioturbation n'altèrent pas trop fortement le profil de déposition du métal étudié dans les sédiments.

Le respect de l'ensemble de ces critères simplifie donc considérablement l'interprétation des profils sédimentaires obtenus et contribue fortement à leur validité historique.

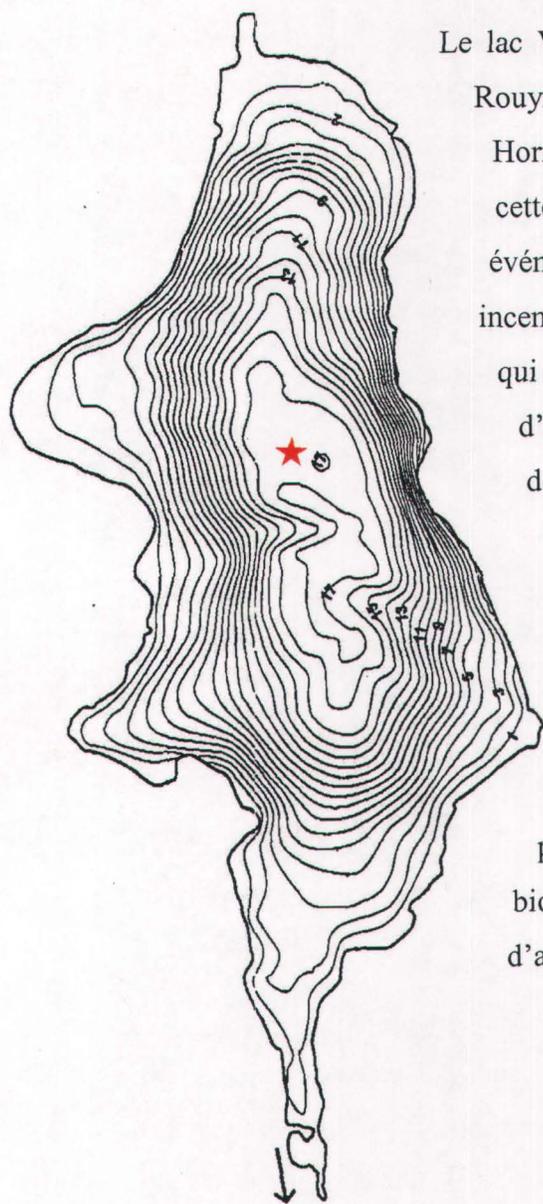
2.2.2 Lacs sélectionnés

Les sites d'échantillonnage sélectionnés selon les critères mentionnés précédemment sont le lac Tantaré et le lac Vose. La figure 2.1 ci-dessous montre leur localisation géographique.



Figure 2.1 Localisation géographique des lacs Vose et Tantaré.

2.2.2.1 Lac Vose (48°28'02'' N - 78°49'55'' W)



Le lac Vose se situe dans le parc d'Aiguebelle de la région de Rouyn-Noranda, à environ 25 km au Nord-Est de la fonderie Horne, dans la direction des vents dominants par rapport à cette dernière. Son bassin versant n'a été affecté par aucun événement perturbateur tels que des coupes de bois ou des incendies de forêt au cours des 100 dernières années. L'argent qui s'y est accumulé ne peut en conséquence être que d'origine naturelle (par érosion) ou anthropique i.e. dû à la déposition par voie atmosphérique.

Il s'agit d'un lac de tête légèrement acide (pH~6.6) dont la colonne d'eau est peuplée par des truites mouchetées (omble de fontaine). L'hypolimnion étant anoxique de façon saisonnière, le benthos se fait plutôt rare dans les sédiments des zones profondes. Conséquemment, la bioturbation et la bioirrigation devraient y être à peu près nulles. Ce point est d'ailleurs discuté plus en détail à la section 4.1.1.

Figure 2.2 : Bathymétrie du lac Vose.
La station d'échantillonnage est indiquée par l'étoile rouge.

2.2.2.2 Lac Tantaré (47°04' N, 71°32' W)

Le lac Tantaré est situé à une quarantaine de kilomètres au Nord-Ouest de la ville de Québec dans la réserve écologique de Tantaré (voir figure 2.1). Cette réserve fut créée en 1978 pour la sauvegarde de la nature et pour la recherche scientifique. À ce jour, aucune population n'a habité le bassin versant du lac Tantaré et depuis le début des enregistrements en 1940, aucun feu de forêt n'y est survenu; les coupes de bois y ont été minimales, n'affectant que 2% environ de la surface du bassin versant entre 1961 et 1972 (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002). Les seules sources d'argent anthropique y sont donc atmosphériques.

Le lac se compose plus spécifiquement de quatre (4) bassins reliés entre-eux par des canaux peu profonds. Un agrandissement de la bathymétrie du bassin, où furent échantillonnés les sédiments et les eaux interstitielles, est illustré à la figure 2.3. Il s'agit d'un lac de tête oligotrophe et acide (pH~5.3-5.6) (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002). La teneur en oxygène chute significativement lors des périodes de stratification, mais son hypolimnion ne devient jamais complètement anoxique. Le lac supporte une population de truites mouchetées (ombles de fontaine) alors qu'une faible communauté d'organismes benthiques, principalement constituée du chironomide *Sergentia coracina* (1080 ± 140 animaux.m⁻²) se dissimulent dans les sédiments au site d'échantillonnage (Hare *et al.* 1994). La bioturbation n'y est toutefois pas suffisamment importantes pour altérer de façon appréciable les profils d'accumulation des métaux dans les sédiments (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002). Ce point est discuté plus en détail à la section 4.1.1.

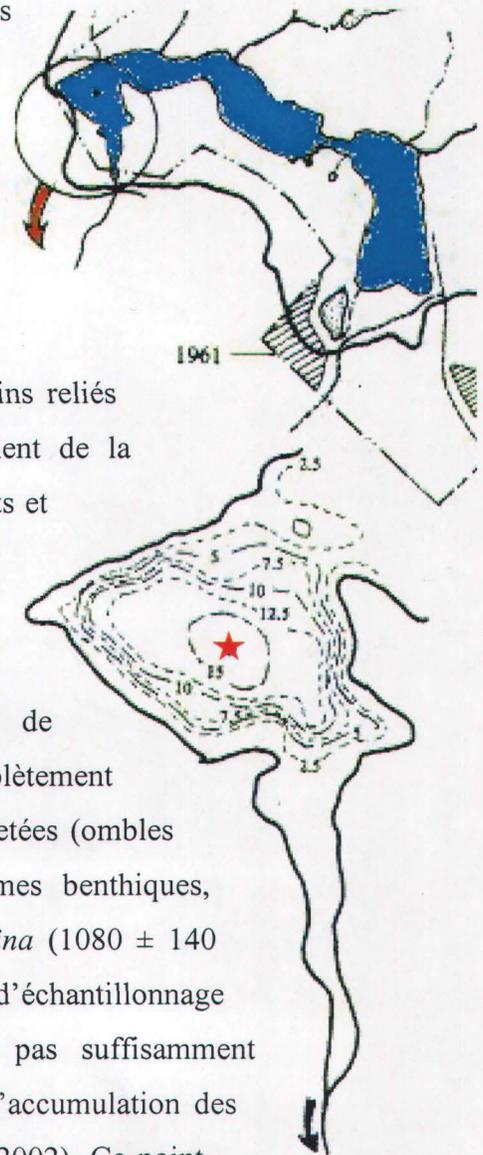


Figure 2.3 Vue d'ensemble du lac Tantaré et bathymétrie du bassin où furent effectués les prélèvements. L'étoile rouge indique la position de la station d'échantillonnage.

2.3 Échantillonnage et traitement des eaux interstitielles

Les échantillons d'eau interstitielle ont été récoltés par dialyse *in situ* (Carignan *et al.*, 1985) (résolution verticale de 1 cm) aux sites les plus profonds indiqués sur les figures 2.2 et 2.3 et ce, à deux reprises. Au lac Tantaré, les campagnes d'échantillonnage ont eu lieu en juillet 2002 et en octobre 2003 alors que celles du lac Vose ont eu lieu en septembre 2002 et septembre 2003. Un schéma des dialyseurs utilisés est illustré à la figure 2.4. Ce dispositif est constitué de deux pièces de Plexiglas (polyméthacrylate de méthyle). Dans l'une de ces dernières sont machinées deux rangées de cavités pouvant chacune contenir un volume de 4 mL. Une membrane filtrante (Gelman HT-200; 0.2 μ M) est installée entre les deux pièces du montage et effectue la séparation des espèces dissoutes et particulaires *in situ*, ce qui évite une étape supplémentaire de filtration et minimise par le fait même les risques de contamination. Un avantage de cette méthode est que si une contamination survient lors du montage du dispositif, elle diminuera sensiblement par diffusion vers le milieu extérieur pendant la période d'équilibration.

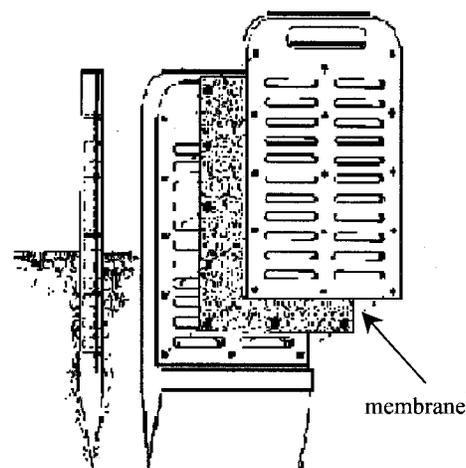


Figure 2.4 Schéma d'un dialyseur.

Les pièces des dialyseurs ont d'abord été lavées à l'acide dilué puis purgées avec N_2 pour une période de deux semaines. Après ce délai, les cavités ont été emplies avec de l'eau ultra-pure et la membrane filtrante fut installée. Puis, les montages ont été entreposés sous atmosphère d'azote pendant une semaine avant leur installation dans les sédiments, ceci afin d'éliminer toute trace d'oxygène dans l'eau et les pores du matériau (*Plexiglass*). Les dialyseurs ont par la suite été rapidement insérés dans les sédiments par des plongeurs de façon à obtenir à la fois des échantillons de la colonne d'eau et de l'eau interstitielle; ils ont été laissés en place pour une période d'équilibration de trois semaines, ce qui est suffisant pour atteindre l'équilibre; la composition de l'eau contenue dans les cavités du dialyseur est alors identique à celle des eaux interstitielles.

Des échantillons de 2.5 mL pour la mesure des sulfures ($\Sigma S(-II)$) et du soufre élémentaire ($\Sigma S(0)$) ont été prélevés dans les cavités des dialyseurs, en moins de 2 minutes après leur récupération, au moyen de seringues en polypropylène (PP) préalablement purgées à l'azote. Dans les 10 minutes suivantes, chaque seringue a été vidée de son contenu dans deux récipients de verre ambré aussi purgés avec N_2 . Un volume de 1.0 mL pour l'analyse ultérieure de $\Sigma S(-II)$, a été injecté à travers un septum de Téflon dans l'un des récipients contenant 40 μL de sulfate de N,N' -diméthyle-p-phénylènediamine 0.0027M (Eastman Kodak) et de $FeCl_3$ 0.0055 M. Un volume de 1.5 mL, pour l'analyse de $\Sigma S(0)$, a aussi été injecté à travers un septum de Téflon dans le deuxième récipient prépesé de volume égal à 4 mL et contenant 2.0 mL d'éthanol, 0.4 mL de $NaNO_3$ 1.0 M, 40 μL de THF fraîchement distillé et 1 μL de HNO_3 1.0 M. Des témoins ont été préparés sur le terrain en injectant un volume équivalent (1.0 mL et 1.5 mL) d'eau ultra-pure dans des récipients contenant les mêmes réactifs.

Pour la mesure du carbone inorganique dissous (CID), des échantillons de 500 μL ont été prélevés à l'aide de seringues de PP préalablement purgées avec N_2 . Le liquide a été injecté dans des éprouvettes à vide (*Vacutainer* #6397) de 3 mL purgés à l'hélium et contenant 20 μL de HCl 1.0 M. Pour la mesure du carbone organique dissous (COD), des échantillons de 3.0 mL ont été pipetés avec des embouts nettoyés au persulfate de potassium et déposés dans des récipients de verre ambré de 4 mL munis de septa recouvert de téflon et contenant 30 μL de HCl 1.0 M. Les témoins de terrain pour les mesures de ΣCO_2 et de COD ont été préparés avec de l'eau ultra-pure ELGA dégazée.

Les échantillons (3 mL) pour la mesure de Ag et des cations (Fe, Mn, Na, Mg, Al, K, Ca et Zn) ont été prélevés en perçant la membrane des dialyseurs à l'aide d'une pipette munie d'un embout de plastique prélavé avec HNO_3 et ensuite transférés dans des récipients de polyéthylène haute densité (HDPE) (lacs Tantaré et Vose en 2002; lac Vose en 2003) ou de Téflon (Lac Tantaré en 2003) préalablement lavés avec HNO_3 15% (*grade Trace Metal*) et contenant chacun 30 μL de HNO_3 2 M (*SEASTAR*). Des témoins de méthode ont également été préparés en injectant, sur le terrain, de l'eau ultra-pure dans des récipients contenant les mêmes réactifs. Les échantillons (1.5 mL) pour le dosage des anions (SO_4^{2-} et Cl^-) ont été prélevés à l'aide d'une pipette avec embouts rincés à l'eau ultra-pure uniquement et ont ensuite été placés dans des tubes à micro-

centrifugation (*Eppendorf*) en polyéthylène (PE) de 1.5 mL ayant préalablement trempé dans de l'eau ultra-pure seulement.

Des échantillons de 1.0 mL ont été prélevés pour chaque profondeur et leur pH mesuré à l'intérieur d'un délai de 30 minutes à l'aide d'un pH-mètre de terrain (HANNA Instruments) équipé d'une mini-électrode de polymère emplies de gel (13-620-108, Accumet). L'étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide de solutions tampons (pH 4.00 et 7.00) avant le début de l'opération et après 15 mesures.

Les échantillons des deux lacs ont été transportés dans une glacière réfrigérée jusqu'au laboratoire et conservés à 4°C jusqu'à leur analyse.

2.4 Échantillonnage et traitement des sédiments

L'échantillonnage des sédiments a été effectué au même endroit que celui des eaux interstitielles (figures 2.2 et 2.3). Une carotte de 25 cm pour chaque lac y a été prélevée par des plongeurs à l'aide d'un tube de Plexiglass de 9,5 cm de diamètre interne.

Une fois extrudés et tranchés à des intervalles de 0.5 cm (de la surface jusqu'à 12 cm de profondeur) et 1 cm (de 12 cm jusqu'à 25 cm de profondeur) tel qu'illustré à la figure 2.5, les sédiments ont été placés dans des contenants de polyéthylène de faible densité (LDPE) et transportés jusqu'au laboratoire dans une glacière réfrigérée. Une fois congelés puis lyophilisés, les échantillons ont été homogénéisés par broyage.



Figure 2.5 Extrusion d'une carotte de sédiment.

Les sédiments (~0.25 g), de même qu'un matériau de référence certifié (PACS-2 du Conseil national de recherches Canada (CNRC)) et des témoins de méthode (réactifs seulement) ont ensuite été minéralisés complètement (digestion totale) dans des béchers de Téflon en employant

des acides ultra-purs *SEASTAR* (HNO_3 , HClO_4 , HF). Une fois évaporés presque à sec, les résidus ont été redissous avec 1.25 mL de HCl (*SEASTAR*) puis dilués à 25 mL avec de l'eau ultra-pure. Les solutions finales ont été conservées à 4°C jusqu'au moment des analyses.

2.5 Datation des sédiments

Pour la datation, des échantillons de sédiments lyophilisés ont été placés dans des bouteilles d'aluminium scellées pour un mois afin de permettre à ^{222}Rn et ^{214}Pb d'atteindre un équilibre séculaire avec ^{226}Ra . Les activités de ^{137}Cs , ^{241}Am et ^{210}Pb ont été déterminées par spectrométrie gamma à effet Compton (équipement Canberra; Carignan *et al.*, 1994) et corrigées pour la géométrie des échantillons et l'absorption par les sédiments. Les efficacités de comptage ont été déterminées par l'ajout, à des sédiments secs, de solutions étalons (Amersham) de mélanges de radio-isotopes (QCY.48), de ^{210}Pb (RBZ.44) et de ^{226}Ra (RAY.44). Les mesures ont été effectuées à 46.7 keV (^{210}Pb), 59.5 keV (^{241}Am), 343 keV (^{214}Pb) et 662 keV (^{137}Cs). L'activité non supportée de ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$) a été obtenue par soustraction de l'activité de ^{214}Pb à l'équilibre séculaire de celle du ^{210}Pb total.

La figure 2.6 montre le $\log^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ en fonction de la masse cumulative obtenu pour les deux lacs. Ces profils n'étant pas complètement rectilignes, le modèle CRS (*Constant Rate of Supply*; Robbins, 1978) a été adopté pour déterminer les dates et les vitesses d'accumulation des sédiments aux sites de prélèvement. Plus particulièrement, la datation des sédiments du lac Tantaré (carotte prélevée en 2002) et les taux d'accumulation (R_m) ont été calculés à partir des résultats publiés par Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) pour une carotte de sédiments obtenue en 1997 au même site (figure 2.6a). Les valeurs de R_m calculées varient entre 3.8 et 6.7 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ selon la profondeur. Dans ce lac, la datation est basée uniquement sur le $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ puisque le ^{137}Cs et le ^{241}Am y sont mobiles. Dans le cas du lac Vose, les données qui apparaissent à la figure 2.6b ont été mesurées et fournies par le Dr. Carignan. Les taux de sédimentations calculés à l'aide de ce modèle varient et se situent entre 7.8 et 16.4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ selon la profondeur.

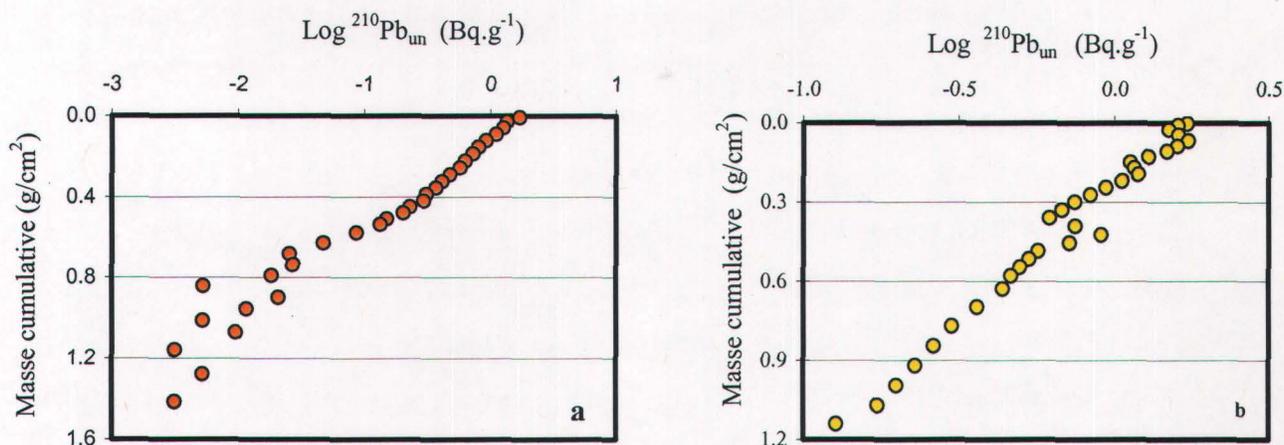


Figure 2.6 Évolution du ^{210}Pb selon la masse cumulée des sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b).

2.6 Analyses chimiques

2.6.1 Eaux Interstitielles

Les limites de détection (LD) pour une méthode d'analyse sont définies comme 2.5 fois l'écart-type sur des échantillons de faible concentration. L'argent dans les eaux interstitielles des deux lacs a été analysé, sans dilution, par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, X7 de Thermo Elemental; LD de 4 pM lac Tantaré; LD de 5 pM lac Vose) directement dans les récipients d'entreposage. Comme les échantillons d'eau interstitielle étaient petits (3 mL), un micro-nébuliseur (micro-mist; Thermo Elemental) a été utilisé afin de minimiser le volume aspiré par l'appareil. Les témoins de terrain, un matériau de référence certifié pour Ag, TM-DWS de NLET (National Laboratory for Environmental Testing), fabriqué à partir d'eau du Lac Ontario et fortifié en plusieurs éléments traces ainsi qu'un étalon de référence *Multi-Éléments 900-Q30-100* (SCP Science – PlasmaCAL) ont également été analysés pour exercer un contrôle de qualité. Les résultats obtenus se situaient entre 1% et 4% de la valeur certifiée pour le TM DWS et entre 1% et 7% de celle de l'étalon *Multi-Éléments*. La précision des résultats, exprimée par le coefficient

de variation calculé à partir de l'analyse du TM-DWS et de l'étalon *Multi-Éléments* ($n = 3$) est de 3% dans les deux cas.

Les sulfures ($\Sigma S(-II)$) ont été analysés par colorimétrie (660 nm; Cline 1969) à l'aide d'un autoanalyseur (Lachat Quikchem, FIA⁺ 8000 de Zellweger Analytics; LD de 4 nM) dans un délai de 24 heures après leur échantillonnage. Le soufre élémentaire (LD de 3×10^{-9} Éq.S.L⁻¹) a été dosé en moins de 48 heures par polarographie en utilisant la méthode développée par Wang *et al.* (1998). Tous les cations, Fe, Mn, Na, Mg, Al, K et Ca ont été dosés par ICP-AES (Vista AC CCD) alors que les anions SO_4^{2-} et Cl^- ont été mesurés par chromatographie ionique (Dionex avec supresseur d'ions; LD de 0.1 μM pour SO_4^{2-} et 1.2 μM pour Cl^-).

Les teneurs de carbone inorganique (échantillons de 0.5 mL préalablement acidifiés avec 20 μL de HCl 10%) et organique dissous ont respectivement été déterminées par chromatographie en phase gazeuse (Perkin-Elmer Sigma 300; LD de 0.08 mM) et par analyseur de carbone (Shimadzu TOC-5000A; LD de 4 μM).

2.6.1.1 Expériences d'adsorption

Il est important de mentionner que les échantillons d'eaux interstitielles prélevées en 2002 dans les lacs Tantaré (juillet 2002) et Vose (septembre 2002) n'ont pu être analysés que six mois après leur prélèvement en raison d'un retard dans l'installation de l'appareil ICP-MS. En raison des longs délais d'entreposage pour ces échantillons, ainsi que des très faibles valeurs de Ag dissous qui y ont été mesurées (la plupart des valeurs étant inférieures à la limite de détection de la méthode), il a été jugé prudent de vérifier la stabilité des concentrations d'argent dans les bouteilles de HDPE utilisées pour l'entreposage des eaux interstitielles. À cette fin, la stabilité dans le temps d'étalons de nitrate d'argent (93 - 185 pM) et d'échantillons d'eau interstitielle enrichie avec des étalons de nitrate d'argent (ajouts de 93 - 788 pM) a été testée pour les récipients de HDPE. Les concentrations de Ag dans les étalons ont été mesurées après des délais

de 3 et 10 jours alors que celles dans les échantillons d'eau interstitielle l'ont été immédiatement après les ajouts et après une période de 8 jours.

Les vérifications décrites au paragraphe précédent ayant montré des pertes de Ag dans les récipients de HDPE (voir les résultats dans le tableau 3.1), il a été tenté de récupérer l'argent perdu sur les parois en ajoutant le ligand thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ AnalaR, EM Science) aux récipients contenant les étalons de nitrate d'argent (valeurs initiales de 93 et 185 pM) décrits plus haut. Un calcul de spéciation avec MINEQL⁺ (Schecher et McAvoy, 1998) avait montré que la concentration de thiosulfate (10 μM) ajoutée était suffisante pour complexer complètement l'argent. La concentration de Ag a été dosée deux semaines après l'ajout de thiosulfate; entre-temps, les échantillons étaient conservés à 4°C dans l'obscurité. L'alternative d'ajouter l'anion Cl^- pour complexer Ag et ainsi former une espèce neutre a aussi été considérée, mais l'idée a été abandonnée puisque l'acide chlorhydrique le plus pur (*SEASTAR*) contient de l'argent à un niveau d'environ 20 pM.

À noter d'autre part que les eaux interstitielles prélevées en 2003 dans le lac Tantaré (octobre) et dans le lac Vose (septembre) ont quant à elles été analysées pour Ag dans un délai de 1 et de 10 jours respectivement.

2.6.2 Sédiments

Les concentrations de Ag dans les sédiments ($\{\text{Ag}\}$) des deux lacs ont été déterminées grâce à l'analyse des solutions de digestion par ICP-MS. Une correction pour l'interférence moléculaire de l'oxyde de zirconium ZrO^+ (masse = 107) a également été apportée lors des analyses. La limite de détection atteinte, définie ici comme 2.5 fois l'écart-type sur un témoin de digestion, est de 2 pmole.g⁻¹ (en considérant une masse de 0.25g de sédiment). La précision, exprimée comme le coefficient de variation pour plusieurs mesures (n = 10) de Ag pour un échantillon de bas niveau était de 4%. Le contrôle de qualité des données a aussi impliqué la mesure régulière de témoins

de digestion et du matériau de référence certifié *PACS-2* (CNRC). La teneur de Ag dans ce dernier se situait entre 85 % et 97 % de la valeur certifiée. Des ajouts de Ag sur des échantillons de sédiments ont pour leur part été récupérés à 91-99% après digestion.

Le dosage du fer et du manganèse dans les solutions de digestion a été effectué par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES). La qualité des données obtenues a été contrôlée par l'analyse de Fe dans le matériau de référence *PACS-2* digéré et par la mesure fréquente de l'étalon *Multi-Éléments 900-Q30-100* (SCP Science – PlasmaCAL). La teneur de Fe mesurée dans le *PACS-2* se situait entre 93% et 95% de la valeur certifiée alors que celle de Mn valait entre 87% et 91%. La précision obtenue pour l'étalon *Multi-Éléments* était de 3% pour Fe et de 3% pour Mn (n = 6).

Le carbone organique dans les sédiments séchés, broyés et homogénéisés a été mesuré par un analyseur *N-C-S* (LECO, modèle CHNS-932). Un étalon de cystine a fréquemment été analysé pour s'assurer de la validité des résultats. La teneur de C_{org} mesurée dans celui-ci se situait à 99.7% de sa valeur certifiée.

Les données d'aluminium (Al) sédimentaires du lac Tantaré proviennent quant à elles de l'étude de Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) alors que celles du lac Vose ont été tirées des analyses effectuées dans le cadre du projet MITE 2001. Dans les deux cas, il s'agissait de carottes prélevées aux mêmes sites que les nôtres.

2.7 Calculs de spéciation

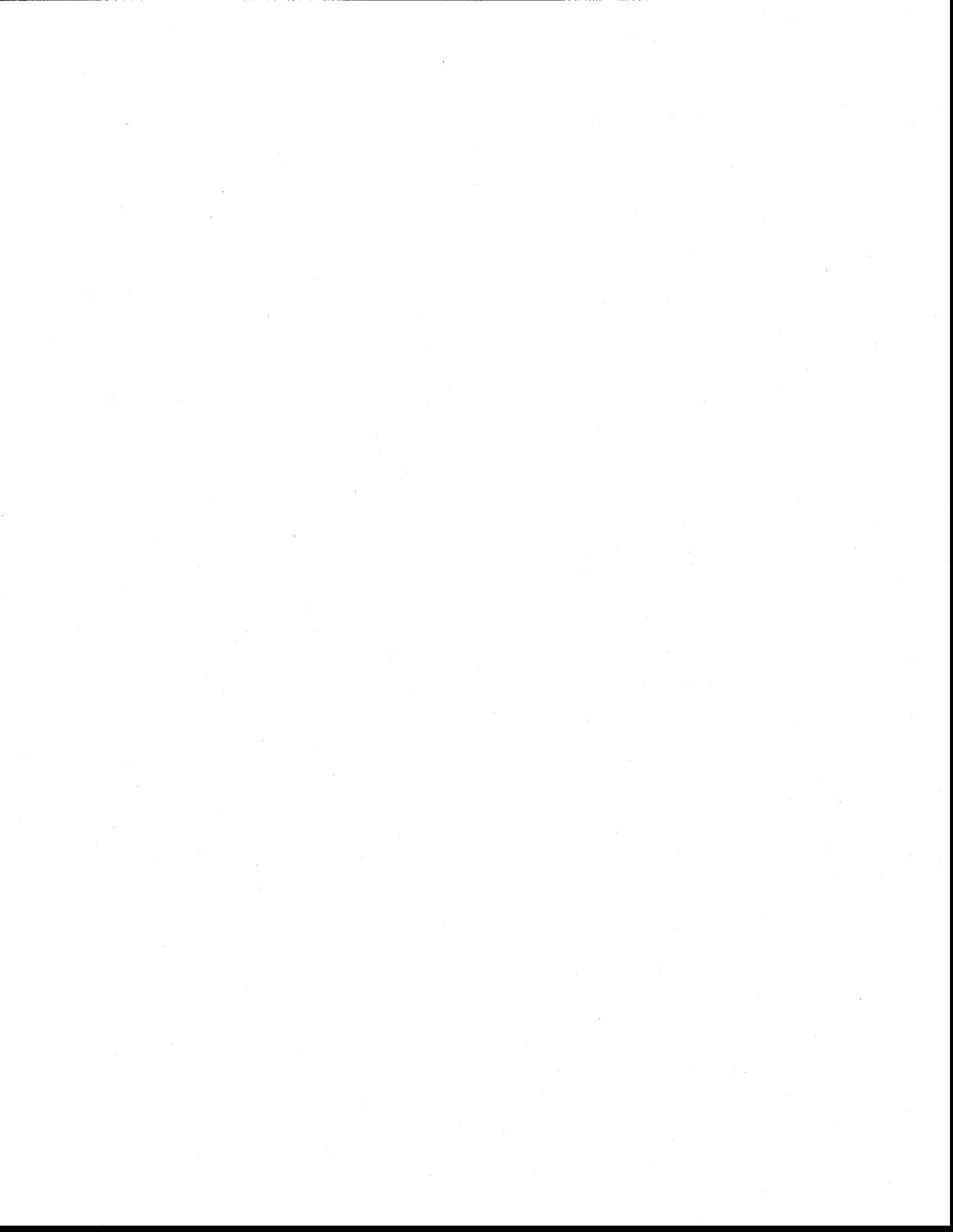
Des calculs de spéciation de Ag dans les eaux interstitielles des deux lacs ont été effectués à l'aide du logiciel *Windermere Humic Aqueous Model* (WHAM 6.0; Tipping, 2002). Les valeurs de pH et de concentrations de Ag, Fe, Mn, Na, Mg, Al, K, Ca, Zn, SO_4^{2-} , Cl^- , $\Sigma S(-II)$, $\Sigma S(0)$ et ΣCO_2 ont été utilisées pour calculer la spéciation de Ag. La banque thermodynamique de WHAM 6.0 a été mise à jour avec la série de constantes d'équilibre données au tableau 2.1.

Tableau 2.1 Constantes de formation (K_f) de complexes Ag-S(II) et Ag-S_n utilisées pour le calcul de spéciation avec WHAM 6.0.

Réactions	Log K_f	Références
$\text{Ag}^+ + 2\text{HS}^- + 3\text{S}(0) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{HS})\text{S}_4^{2-} + \text{H}^+$	30.77	Cloke (1963)
$\text{Ag}^+ + 2\text{HS}^- + 6\text{S}(0) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_4)_2^{3-} + 2\text{H}^+$	55.98	Cloke (1963)
$\text{Ag}^+ + 2\text{HS}^- + 7\text{S}(0) \rightleftharpoons \text{AgS}_4\text{S}_5^{3-} + 2\text{H}^+$	62.22	Cloke (1963)
$2\text{Ag}^+ + 3\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}(\text{HS})_2^{2-} + \text{H}^+$	31.24	Stefansson et Seward (2003)
$\text{Ag}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{AgHS}$	15.89	Stefansson et Seward (2003)
$\text{Ag}^+ + 2\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{HS})_2^-$	17.54	Stefansson et Seward (2003)

Stefansson et Seward : T = 25°C I = 0

Cloke : T = 30°C I = 0? (non mentionné clairement)



3 RÉSULTATS

3.1 Sédiments - Phase solide

3.1.1 Profils de concentrations de Fe, Mn, Al et C_{org}

Les profils sédimentaires de Fe, Mn, Al et C_{org} obtenus pour les deux lacs sont illustrés à la figure 3.1 et ceux de Ag à la figure 3.2. Les résultats bruts sont également présentés sous forme de tableau (tableau 7.1) en annexe.

Les figures 3.1e,f,g et h montrent que la proportion de C_{org} et la teneur d'aluminium sont comparables dans les deux lacs et relativement constantes avec la profondeur. Les valeurs d'aluminium sont utiles pour calculer les inventaires de Ag anthropique (section 4.3).

La concentration de Fe (figures 3.1a,b) est également assez comparable dans les deux sites, soit environ 0.2 mmole.g^{-1} en bas de carotte et de 0.6 à 1.0 mmole.g^{-1} à l'interface sédiment-eau alors que celles de Mn (figures c,d) sont par contre près d'un ordre de grandeur plus élevées dans les sédiments du lac Vose que dans ceux du lac Tantaré. Une particularité importante de la figure 3.1 est l'accumulation substantielle, qu'on note près de l'interface sédiment-eau, de Fe dans le cas du lac Tantaré (figure 3.1a) et de Mn dans le cas du lac Vose (figure 3.1d). Cette accumulation résulte du cycle rédox de ces deux métaux. Ils sont réduits en profondeur dans les sédiments, migrent vers le haut de la colonne sédimentaire où ils sont réoxydés et précipités sous forme d'oxyhydroxydes de Fe(III) et Mn(IV).

Les sédiments du lac Tantaré ne montrent pas d'enrichissement en Mn parce qu'au pH (5.3-5.6) de ce lac acide, la cinétique d'oxydation de Mn(II) est très lente. D'autre part, la faiblesse de l'enrichissement de Fe dans le lac Vose près de l'interface sédiment-eau est probablement due au fait que l'hypolimnion de ce lac devient anoxique au cours de l'été.

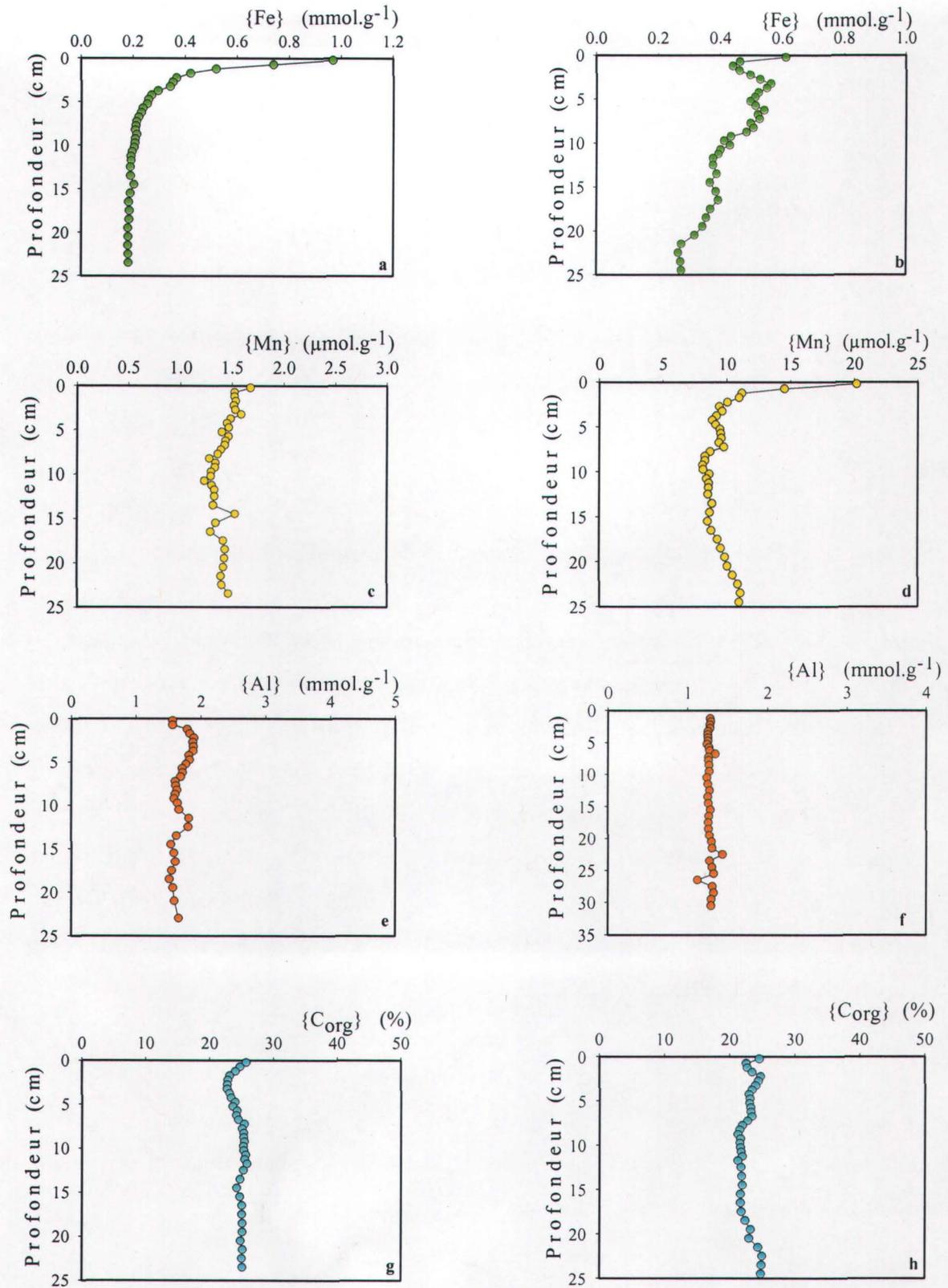


Figure 3.1 Profils de concentrations sédimentaires de Fe, Mn, Al et C_{org} dans les lacs Tantaré (a, c, e, g) et Vose (b, d, f, h).

Ces enrichissements de Fe et de Mn dans les premières couches de sédiment entraînent comme conséquence la dilution temporaire des concentrations de tous les éléments qui se déposent sur les sédiments. Il est donc souhaitable d'appliquer un facteur de correction aux teneurs des éléments qui y sont mesurées. Pour corriger les concentrations d'un élément "i", l'équation suivante est utilisée (Gallon et al., 2004a) :

$$\{i\} = \frac{\{i\}_{\text{mesuré}}}{1-f} \quad (3.1)$$

où $\{i\}_{\text{mesuré}}$ est la valeur mesurée de l'élément i et f est la fraction pondérale du sédiment sous forme d'oxyhydroxydes diagénétiques de Fe ou Mn. Dans les faits, seule la dilution par Fe dans le lac Tantaré s'est avérée significative, étant de 8% à l'interface sédiment-eau pour devenir négligeable vers 4.25 cm. Pour cette correction, il a été supposé que l'excès de Fe était sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s).

3.1.2 Profils de concentrations de Ag

Dans les profils sédimentaires d'argent mesurés dans les deux systèmes étudiés (figures 3.2a et 3.2b), on remarque un niveau de base pré-industriel similaire, suivi d'une hausse notable des concentrations et d'un déclin graduel jusqu'à la surface. Les concentrations mesurées dans les couches profondes des carottes prélevées au lac Tantaré ($0.62 \pm 0.04 \text{ nmole.g}^{-1}$; profondeurs ≥ 18.5 cm) et au lac Vose ($0.6 \pm 0.3 \text{ nmole.g}^{-1}$; profondeurs ≥ 20.5 cm) sont comparables avec celle de la croûte terrestre, soit $0.65 \text{ nmole.g}^{-1}$ (Wedepohl, 1995; section 1.1.5). Dans les deux cas, les concentrations augmentent à partir du début des années 1900 et culminent vers 1977, avec $4.66 \text{ nmole.g}^{-1}$ au lac Tantaré (2.75 cm) et $16.6 \text{ nmole.g}^{-1}$ au lac Vose (6.75-7.25 cm). Elles régressent ensuite graduellement jusqu'à $3.03 \text{ nmole.g}^{-1}$ à l'interface sédiment-eau du lac Tantaré et à $7.65 \text{ nmole.g}^{-1}$ à celle du lac Vose.

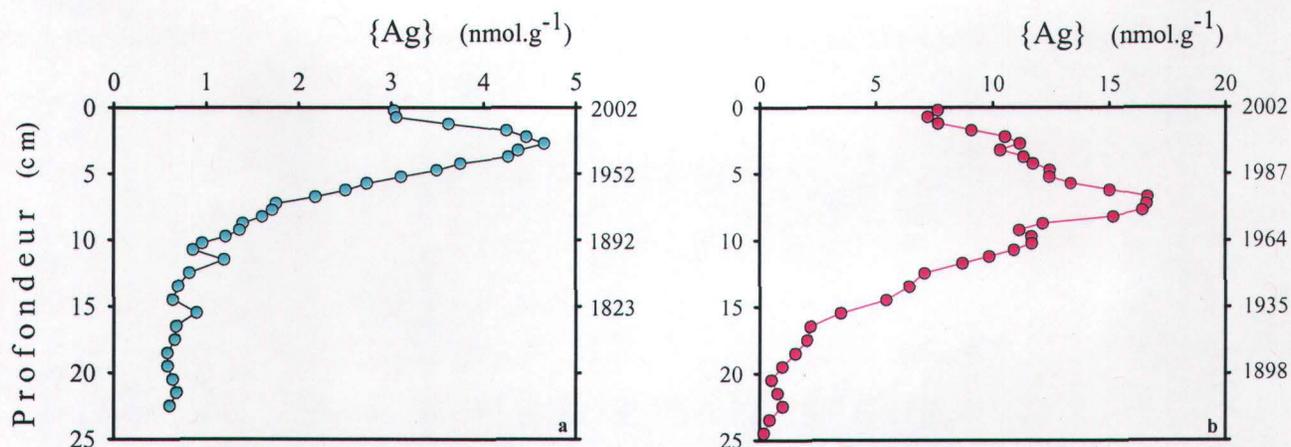


Figure 3.2 Profils de concentrations sédimentaires de Ag dans les lacs Tantaré (a) et Vose (b). Les dates indiquées sont dérivées de la géochronologie du ^{210}Pb .

3.1.3 Flux d'accumulation de Ag

Une comparaison des profils de concentrations d'argent entre les deux sites étudiés peut s'avérer trompeuse en raison de la variation des flux d'accumulation des sédiments dans le temps et d'un lac à un autre. Pour corriger ces effets, il est préférable de comparer des flux d'accumulation de Ag. Ces flux sont obtenus à l'aide de l'équation suivante :

$${}^{\text{Ag}}J_{\text{acc}} = R_m * \{Ag\} \quad (3.2)$$

où $\{Ag\}$ est la concentration d'argent mesurée dans la phase solide (mole.g^{-1}) et R_m est le taux de sédimentation des particules ($\text{g.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$) aux profondeurs correspondantes. Rappelons que R_m varie dans les sédiments des deux lacs (voir section 2.5). Les profils des flux d'accumulation de Ag (normalisés à l'aide des inventaires de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$; voir section 4.3) pour le lac Tantaré et le lac Vose sont illustrés à la figure 3.3a et 3.3b respectivement.

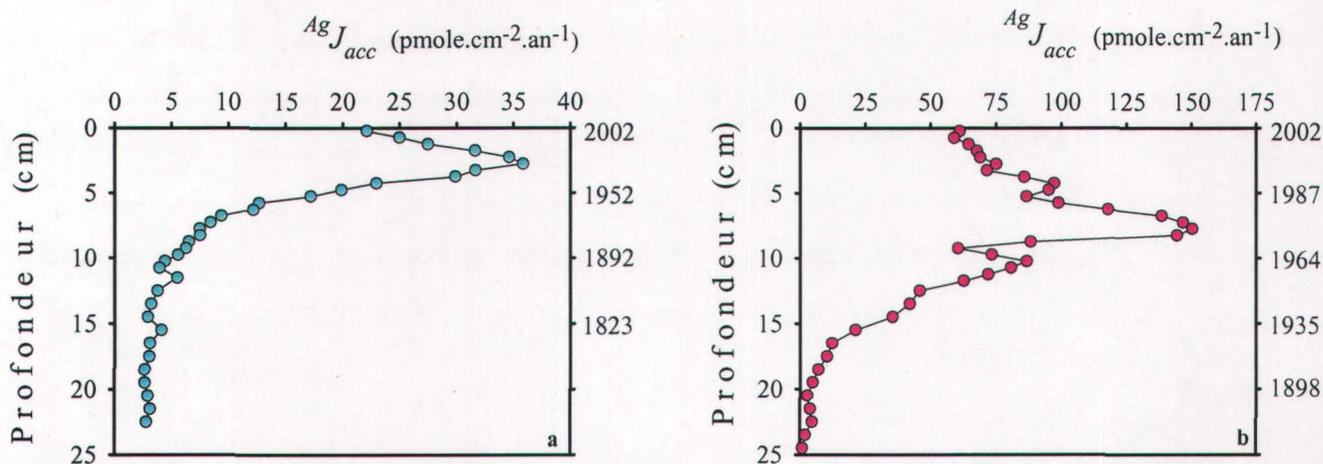


Figure 3.3 Profils des flux d'accumulation de Ag dans les sédiments des lacs Tantaré (a) et Vose (b). Les dates indiquées sont dérivées de la géochronologie du ²¹⁰Pb.

L'allure des profils de flux d'accumulation de Ag, spécialement celle du lac Tantaré, demeure semblable à celle des profils de concentrations (figures 3.2). Les flux d'accumulation naturels d'argent moyens (\pm écart-type) sont de 2.9 ± 0.2 pmole.cm⁻².an⁻¹ au lac Tantaré (≥ 18.5 cm) et de 3 ± 1 pmole.cm⁻².an⁻¹ au lac Vose (≥ 20.5 cm). Les flux maximaux enregistrés atteignent 36 pmole.cm⁻².an⁻¹ et 150 pmole.cm⁻².an⁻¹ respectivement pour le lac Tantaré (1980) et le lac Vose (1977). Actuellement, la vitesse d'accumulation de Ag dans les sédiments récents du lac Vose est de 60 pmole.cm⁻².an⁻¹, ce qui est 3 fois plus élevé que celle du lac Tantaré (22 pmole.cm⁻².an⁻¹).

3.2 Eaux interstitielles

3.2.1 Profils de Fe, Mn, SO₄²⁻, $\Sigma S(-II)$ et du pH dans les eaux interstitielles

La figure 3.4 montre les profils de pH et de [Fe], [Mn], [SO₄²⁻] et $\Sigma S(-II)$ en fonction de la profondeur pour les lacs Tantaré et Vose. Ces résultats sont également présentés sous forme de tableaux (7.2 et 7.3) en annexe.

Les profils de [Fe] des deux lacs (figure 3.4a,b) montrent une mobilisation redox de ce métal dans les sédiments et une perte de fer par diffusion vers l'eau surnageante. Le profil de fer du lac Tantaré montre habituellement que Fe est fixé par oxydation/précipitation juste sous l'interface sédiment-eau (Alfaro-De la Torre et Tessier (2002); Gallon et al. (2004a)), ce qui est en accord avec le profil acuminé de {Fe} observé à la même profondeur pour ce lac (figure 3.1a). Au moment de l'échantillonnage au lac Vose, l'hypolimnion était anoxique, ce qui explique pourquoi Fe ne peut précipiter comme dans le lac Tantaré et pourquoi le profil de {Fe} de ce lac (figure 3.1b) est nettement moins effilé.

Les profils de [Mn] (figure 3.4c,d) des deux lacs montrent également une mobilisation de Mn dans la colonne sédimentaire et une perte par diffusion vers l'eau surnageante. Dans le lac Tantaré, cette perte de Mn est due à l'acidité du lac, ce qui empêche l'oxydation et la précipitation de ce métal dans la zone oxiqne des sédiments; l'oxydation de Mn(II) est en effet fortement dépendante du pH et est très lente à pH 5.3-5.6 (Stumm et Morgan, 1996).

Les profils de [SO₄²⁻] dans les deux lacs (figures 3.4e,f) indiquent que le sulfate diffuse de l'eau surnageante vers le sédiment où il est réduit comme en témoigne l'apparition de ΣS(-II) (figures 3.4g,h); on note en effet que les pics de ΣS(-II) coïncident à peu près aux profondeurs de réduction maximum de SO₄²⁻. Le gradient des sulfates est cependant plus grand que ceux de ΣS(-II), ce qui signifie qu'une partie du soufre réduit (provenant de la réduction des sulfates) est fixé par le sédiment.

Aussi, le pH dans l'eau surnageante du lac Vose est un peu plus élevé que dans celle du lac Tantaré (figures 3.4i, j). Dans les deux cas cependant, le pH augmente légèrement sous l'interface sédiment-eau. Cette hausse peut être attribuée majoritairement aux réactions de réduction du sulfate et à la fixation du soufre réduit sous forme de sulfures de fer, de soufre élémentaire et de soufre organique (Brezonik et al., 1987) puisque toutes ces réactions consomment des protons.

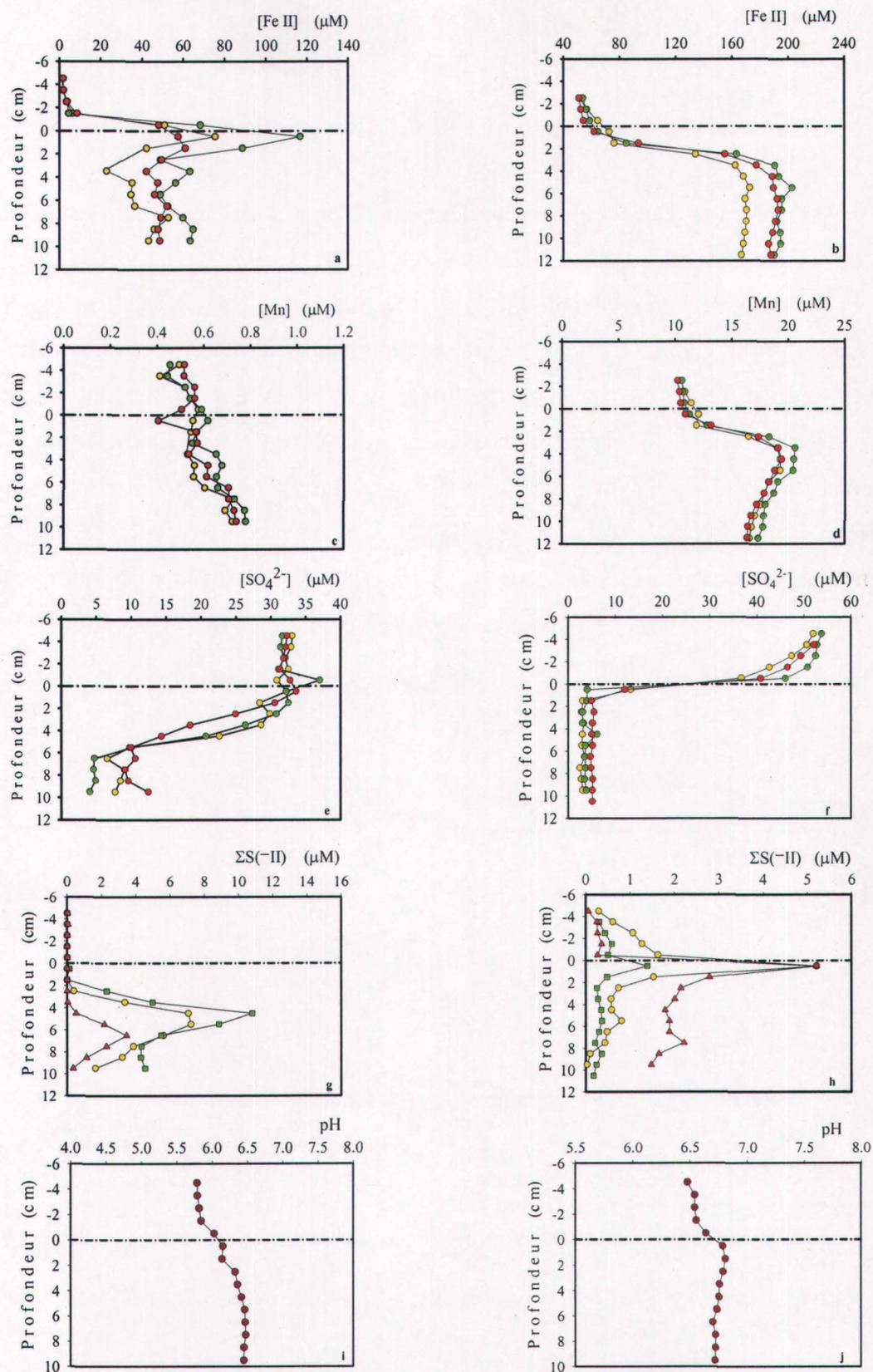


Figure 3.4 Profils de concentrations de Fe (II), Mn, SO_4^{2-} et $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ et du pH dans les eaux interstitielles du lac Tantaré (a,c,e,g,i) et du lac Vose (b,d,f,h,j). L'interface sédiment-eau est indiquée par le trait pointillé horizontal.

3.2.2 Profils de Ag dans l'eau interstitielle et surnageante

Les résultats présentés dans cette section font référence aux échantillons d'eaux interstitielles prélevés en septembre 2003 (lac Vose) et en octobre 2003 (lac Tantaré). Les teneurs d'argent qui sont mesurées dans les eaux interstitielles du lac Tantaré (11-24 pM) et du lac Vose (1-10 pM) s'inscrivent dans la gamme de concentrations rapportées en général pour la colonne d'eau des systèmes lacustres (2 à 67 pM; Andren et Bober, 2002). Les teneurs d'argent mesurées au lac Tantaré (figure 3.5a), autant dans l'eau surnageante que dans l'eau interstitielle, sont légèrement supérieures à celles du lac Vose (figure 3.5b) malgré la présence d'une source probable d'émission atmosphérique d'argent au voisinage de ce dernier. Pour les deux lacs, les concentrations sont plus élevées dans les eaux interstitielles que dans l'eau surnageante, ce qui suggère une remobilisation post-déposition; les gradients de [Ag] à l'interface sédiment-eau indiquent une perte de Ag par diffusion des sédiments vers la colonne d'eau.

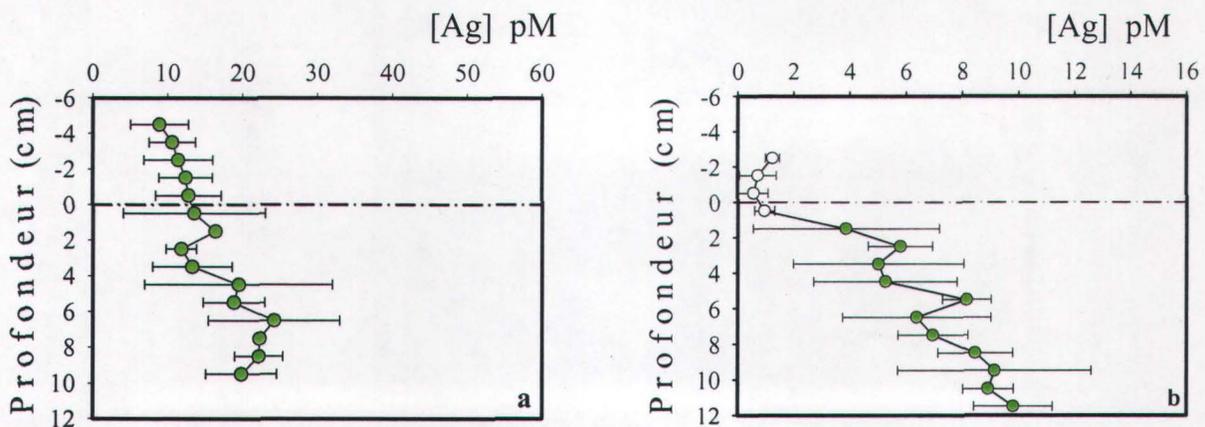


Figure 3.5 Profils de concentrations moyennes ($\pm S_D$) de Ag dans les eaux interstitielles du lac Tantaré (a; données d'octobre 2003) et du lac Vose (b; données de septembre 2003). Les points vides (o) représentent des valeurs qui, après soustraction du témoin de terrain, sont inférieures à la LD mesurée.

Les profils rapportés ici ont peu d'équivalents dans la littérature. À notre connaissance, un seul profil de concentrations de Ag dissous dans les eaux interstitielles de sédiments lacustres, en l'occurrence du Port de Hamilton dans le Lac Ontario, a été publié jusqu'ici (Adams et Kramer, 1999). Ce dernier a été obtenu en extrayant, par centrifugation, les eaux interstitielles des tranches

de sédiments d'une carotte. La résolution de ce profil n'est que de 10 cm, ce qui permet difficilement de déterminer la direction du flux diffusif à l'interface sédiment-eau et de spéculer sur la remobilisation ou fixation de Ag dans les sédiments. Mentionnons également que les teneurs d'argent rapportées pour ce profil (50-170 pM) sont beaucoup plus élevées que celles observées dans les lacs Vose et Tantaré.

3.2.3 Calculs de spéciation de Ag

La spéciation de Ag a été calculée à l'aide du logiciel WHAM 6.0 (Tipping, 2002) pour les eaux surnageantes et interstitielles des deux lacs. La figure 3.6 montre les espèces majoritaires spécifiées pour chacun des lacs étudiés.

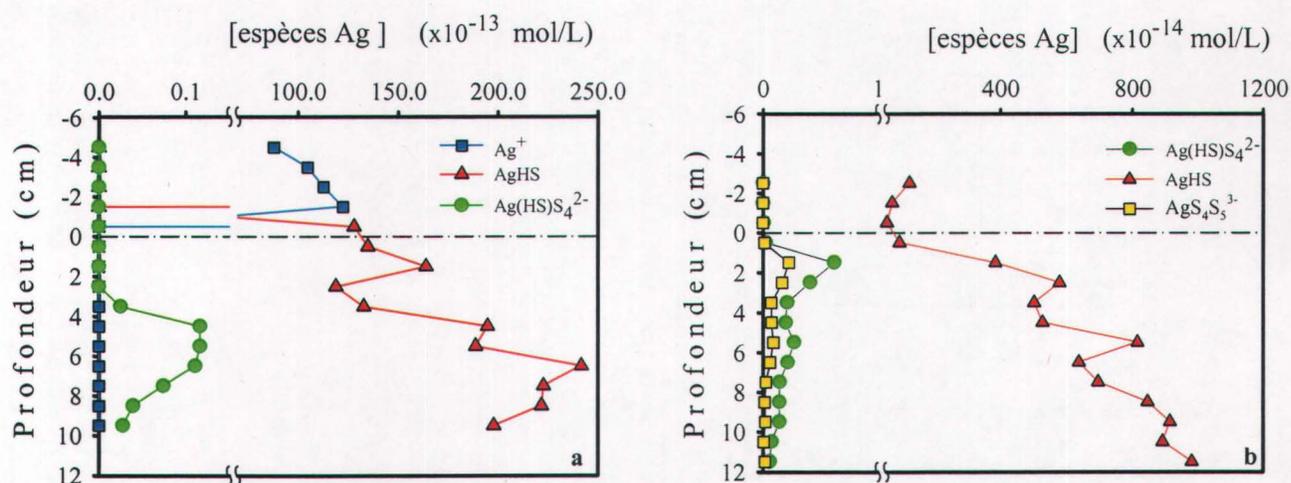


Figure 3.6 Profils de concentrations des espèces majeures de Ag dans les eaux interstitielles des lacs Tantaré (a) et Vose (b) déterminées à l'aide du logiciel de spéciation WHAM 6.0.

On voit sur ces deux profils (figure 3.6a,b) que l'espèce dominante dans l'eau interstitielle des deux lacs est AgHS. Ce complexe est aussi présent au-dessus de l'interface sédiment-eau du lac

Tantaré, malgré que son hypolimnion soit oxygène. Ceci résulte ou bien de la réaction *in situ* entre Ag^+ et HS^- , ou bien de la diffusion moléculaire de AgHS à travers l'interface et d'une cinétique d'oxydation faible. Le complexe $\text{Ag}(\text{HS})\text{S}_4^{2-}$ est la seconde espèce en importance dans les eaux interstitielles des deux systèmes, loin derrière par plus de trois ordres de grandeur. Mentionnons que l'espèce AgHS étant neutre, elle pourrait présenter un risque pour les organismes benthiques exposés à l'eau interstitielle.

Pour vérifier si l'acanthite est l'espèce qui contrôle la teneur dissoute d'argent dans les sédiments des deux lacs, les produits d'activités ioniques (IAP) ont été calculés pour chaque profondeur échantillonnée puis comparés avec le produit de solubilité de $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ (Adams et Kramer, 1998b).



La figure 3.7 montre les résultats obtenus pour le lac Tantaré et le lac Vose. Le trait vertical en pointillé représente le Log négatif du produit de solubilité pour l'acanthite (-35.94).

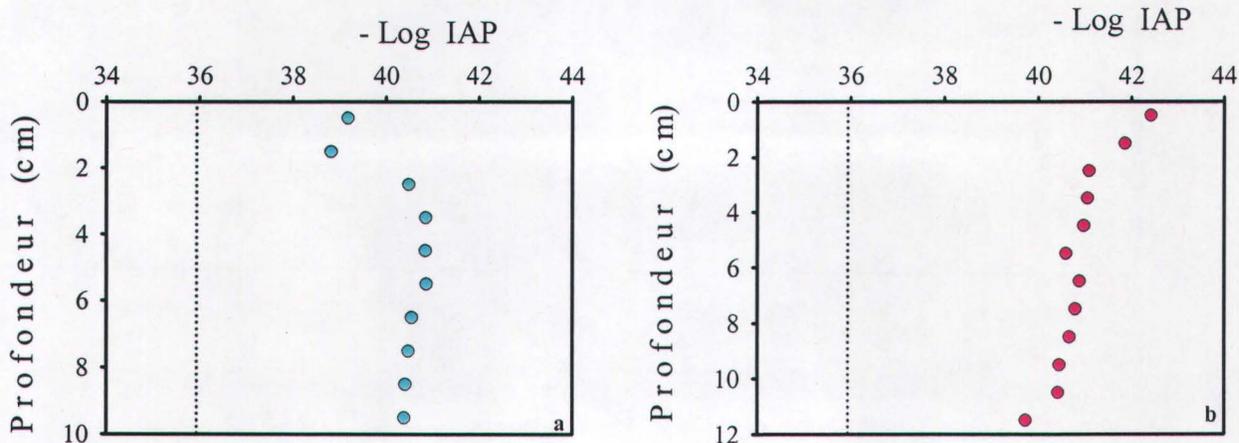


Figure 3.7 Logarithme négatif du produit d'activités ioniques (IAP) pour $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ selon la profondeur dans les sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b). Les points représentent les valeurs de IAP alors que le trait vertical en pointillé est la valeur du produit de solubilité de l'acanthite.

Comme les valeurs de log IAP calculées à partir de $[Ag]$ et $[S(II)]$ sont largement inférieures à -35.94 , on peut en déduire que $Ag_2S_{(s)}$ ne se forme pas dans les sédiments de ces deux lacs, du moins en ce qui concerne les dix premiers centimètres de profondeur. $Ag_2S_{(s)}$ ne contrôle donc vraisemblablement pas la teneur de Ag dans les eaux interstitielles de ces deux lacs.

3.2.4 Pertes d'argent dans les eaux interstitielles

Les résultats obtenus pour les tests d'adsorption de Ag effectués sur les parois de bouteilles de HDPE sont résumés au tableau 3.1. Ce tableau montre que les ajouts de Ag effectués dans une matrice artificielle (étalons) et dans des échantillons d'eau interstitielle ont diminué sensiblement durant les périodes d'entreposage variant entre 3 et 10 jours (voir la section 2.6.1 pour la description des expériences). Dans une matrice artificielle où $[Ag] = 93$ pM et après un délai de trois jours, cette perte de Ag se chiffre à 11-12%. Après 10 jours, elle grimpe en moyenne à 75%. Pour un étalon de 185 pM, la perte moyenne encourue est très faible (3%) après un délai de trois jours, mais atteint jusqu'à 95% après 10 jours. Dans les échantillons d'eau interstitielle, cette perte varie entre 19 et 61% selon la teneur initiale de Ag pour une période d'entreposage de huit jours. Ceci suggère donc que la matrice des eaux interstitielles contribue à maintenir Ag en solution.

Mentionnons que Wen et al. (2002) avaient déjà effectué des expériences visant à déterminer l'adsorption de Ag sur des contenants fabriqués en différents matériaux, dont le HDPE et le Téflon; leurs ajouts de Ag était cependant de l'ordre de $1 \mu g/L$ (~ 10 nM). Selon leurs conclusions, le HDPE et le Téflon étaient des matériaux adéquats pour conserver des échantillons d'argent de faible teneur sur une courte période en autant qu'ils soient acidifiés. C'est sur la base de cette recommandation que des bouteilles en HDPE avaient été choisies pour conserver nos échantillons d'eau interstitielle. Il semble cependant évident, selon les résultats obtenus ici, que les conclusions de Wen et al. (2002) sont à revoir. Une étude d'adsorption de Ag sur les parois de divers types de récipients s'impose donc pour des niveaux réalistes de Ag dans les eaux interstitielles, soit de l'ordre du pM.

Les résultats des expériences d'adsorption suggèrent que nos échantillons d'eau interstitielle ont possiblement aussi subi des pertes durant l'entreposage. Dans le cas du lac Tantaré (récipients de Téflon; analyses le lendemain des prélèvements), ces pertes devraient être inférieures à 10% si on considère le tableau 3.1; le profil de [Ag] présenté à la figure 3.5a devrait donc être fiable. Dans le cas du lac Vose, le profil de [Ag] (figure 3.5b) devrait être entaché d'une erreur plus grande qui pourrait être de l'ordre de 20-50% si on tient compte du temps de conservation des échantillons (10 jours) et des pertes d'argent observées dans les échantillons d'eau interstitielle (tableau 3.1).

Tableau 3.1 Concentrations de Ag dans des étalons ou des échantillons d'eau interstitielle entreposés pendant des temps variables dans des contenants de HDPE.

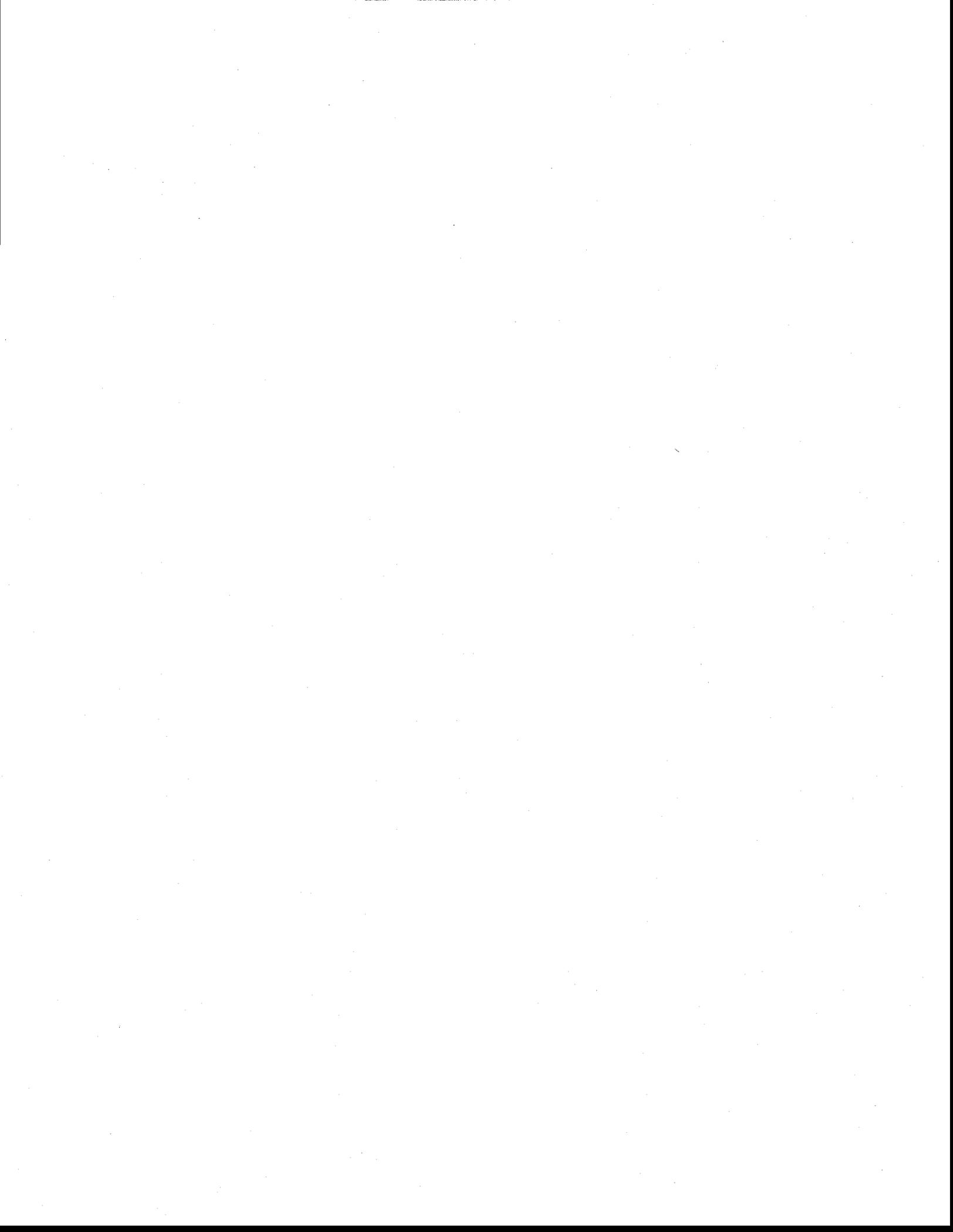
	[Ag] _{initiale} pM	[Ag] _{finale} pM	Délai d'analyse jours	Perte %
Étalons	93	83	3	11
	93	82	3	12
	93	25	10	73
	93	20	10	78
	185	179	3	3
	185	175	3	5
	185	34	10	82
	185	10	10	95
Eaux Interstitielles enrichies	117	93	8	21
	114	92	8	19
	157	99	8	37
	163	80	8	51
	420	200	8	52
	434	168	8	61
	763	386	8	49
	783	468	8	40

D'autre part, l'ajout du ligand thiosulfate pour désorber Ag des parois s'est avéré inefficace. On peut en effet constater au tableau 3.2 que seulement 15% à 36% de la teneur d'argent initiale est dosée après équilibration avec $S_2O_3^{2-}$.

Tableau 3.2 Récupération (%) de Ag après ajout du ligand $S_2O_3^{2-}$.

	[Ag] initiale pM	[Ag] mesurée pM	[Ag] mesurée / [Ag] initiale %
Étalons	93	20	22
	93	14	15
	185	49	26
	185	67	36

Étant donné les résultats obtenus à la suite de ces tests, les concentrations d'argent mesurées dans les eaux interstitielles prélevées en 2002 ne sont pas présentées. Ces résultats sont entachés d'une trop grande erreur en raison des délais d'entreposage trop longs (voir la section 2.6.1.1).



4 DISCUSSION

Les profils de {Ag} en fonction de la profondeur qui sont présentés à la figure 3.2 pour les lacs Tantaré et Vose sont le résultat net:

- 1) Des variations chronologiques de la déposition de Ag avec les particules qui sédimentent.
- 2) Du mélange de la partie supérieure des sédiments par des processus physiques (ex. resuspension des sédiments et redéposition) et plus souvent biologiques (ex. bioturbation par des animaux qui vivent dans la partie supérieure des sédiments). Les animaux benthiques peuvent mélanger les sédiments en s'alimentant (ex. oligochètes) ou en fouissant pour construire leur terrier (ex. chironomides) ou pour se cacher de leurs prédateurs (ex. *Chaoborus*). Ce processus diagénétique tend à homogénéiser la concentration de Ag sédimentaire dans la zone où s'effectue la bioturbation.
- 3) Des réactions qui ajoutent de l'argent aux sédiments déjà déposés (ex. précipitation, coprécipitation, adsorption) ou qui en enlèvent (ex. dissolution, désorption).

L'ensemble de ces processus contribue à façonner les profils verticaux de {Ag} qu'on observe dans les sédiments. Dans cette étude, on s'intéresse particulièrement au premier processus et on doit tenter de le discerner parmi les autres. Il sera donc discuté dans un premier temps de la façon de discerner les variations chronologiques de la déposition de Ag. Par la suite, les inventaires d'argent d'origine anthropique seront présentés et les sources atmosphériques qui contribuent potentiellement aux profils verticaux de {Ag} seront discutées.

4.1 Géochronologie de Ag

Tel que mentionné ci-dessus, pour vérifier que le profil historique de Ag correspond à celui mesuré, il faut d'abord estimer l'importance de la bioturbation et des réactions pouvant modifier la concentration d'argent sédimentaire après la déposition des particules au fond des plans d'eau.

4.1.1 Importance de la bioturbation

Pour le lac Tantaré, plusieurs indices pointent pour indiquer que la bioturbation (ou le mélange physique des sédiments) est négligeable. D'abord, le graphique de $\log^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ (figure 2.6a) ne montre pas de changement de pente caractéristique d'un mélange de sédiment (Anderson *et al.*, 1987). Deuxièmement, Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) ont appliqué aux sédiments du lac Tantaré un modèle développé par Guinasso et Shink (1975) qui fait intervenir l'épaisseur de la zone de mélange, le coefficient de bioturbation et le taux de sédimentation. Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) ont montré qu'en se basant sur ce modèle, la bioturbation avait une influence négligeable sur le profil de {Cd} dans le lac Tantaré. Troisièmement, Perron (résultats non publiés) a récemment dressé le profil vertical de {Zn} à notre site d'étude du lac Tantaré (carotte de 1997) et l'a comparé à un profil semblable obtenu 13 ans auparavant au même site par Carignan et Tessier (1985). Ces deux profils de {Zn} montrent un pic intense à quelques centimètres sous l'interface sédiment-eau (celui de Perron se trouvant évidemment à une profondeur un peu plus grande) de même intensité et de même largeur, ce qui est une indication de la faible bioturbation dans les sédiments du lac Tantaré. Finalement, le gradient prononcé de {Fe} observé près de l'interface sédiment-eau (figure 3.1a) suggère lui aussi une bioturbation faible.

Pour le lac Vose, plusieurs signes convergent également pour indiquer que la bioturbation y est très faible ou inexistante. D'abord, le graphique de $\log^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ (figure 2.6b) ne montre pas de changement de pente caractéristique d'un mélange de sédiment (Anderson *et al.*, 1987). Deuxièmement, l'hypolimnion du lac où est située la station d'échantillonnage devient anoxique sur une base saisonnière, ce qui ne favorise pas l'implantation de populations benthiques. Troisièmement, la position du pic de ^{137}Cs (figure 4.1) coïncide avec l'année (déterminée d'après la géochronologie de ^{210}Pb) où les retombées dues aux essais d'armes nucléaires étaient à leur maximum, soit 1963. On peut également remarquer sur cette figure que le pic est très effilé; une bioturbation significative aurait évasé ce pic et l'aurait déplacé vers le bas de la colonne sédimentaire. Enfin, un examen visuel de la carotte de sédiment ne montrait la présence d'aucun animal benthique.

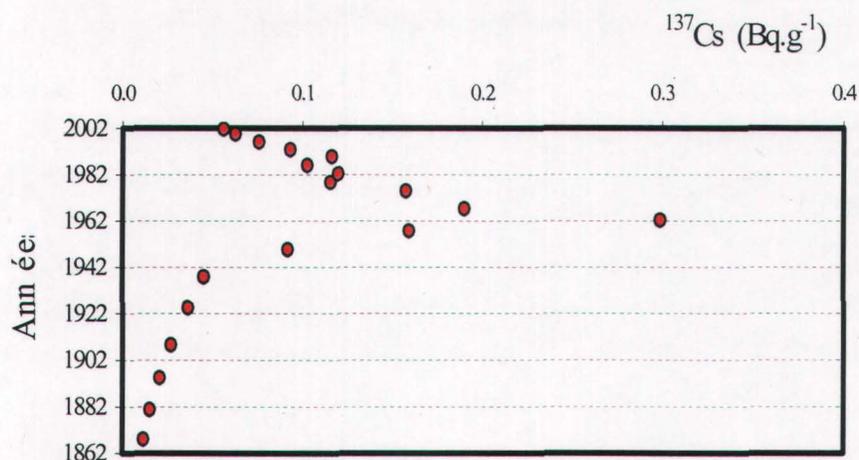


Figure 4.1 Profil vertical du ^{137}Cs dans les sédiments du lac Vose. Les dates indiquées sont obtenues à l'aide de la géochronologie du $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$.

Soulignons que le choix de sites d'échantillonnage où la bioturbation est faible ou inexistante est un élément très important (voir section 2.2.1) pour que le profil historique d'argent corresponde à celui mesuré. Il est en effet très laborieux de tirer un profil historique d'un profil obscurci par la bioturbation; il faut à ce moment recourir à des modèles compliqués qui donnent des résultats plutôt équivoques (Christensen et Klein, 1991; Christensen et Karls, 1996).

4.1.2 Importance des réactions impliquant Ag

Toutes les réactions qui ajoutent ou soustraient Ag sous forme solide dans la colonne sédimentaire contribuent à modifier le profil historique de Ag. L'importance de ces réactions est difficile à estimer à partir du profil d'argent dans les sédiments. On peut par contre l'évaluer en mesurant la concentration de Ag dans l'eau interstitielle. Cette dernière est en effet un indicateur très sensible des réactions impliquant Ag qui se produisent dans le solide parce que la majorité de l'argent dans la colonne sédimentaire est associé à la phase solide. À titre d'exemple, entre 0 et 10 cm de profondeur, on calcule que plus de 99.99% de l'argent total est associé aux particules solides, si on suppose que le solide a une densité de 2.5 g.cm^{-3} . Ceci signifie que de petites pertes

de Ag provenant du solide seront perçues comme de grands gains de concentrations dans l'eau interstitielle et vice-versa. C'est pour cette raison que les profils de [Ag] dans l'eau interstitielle ont été déterminés.

Le profil de [Ag] mesuré dans l'eau interstitielle est le résultat net de plusieurs processus qui se produisent simultanément :

- 1) Réactions par lesquelles Ag est produit dans l'eau interstitielle ou consommé de l'eau interstitielle.
- 2) Transport par irrigation des terriers (bioirrigation). La plupart des animaux benthiques pompent l'eau surnageante dans leurs terriers pour satisfaire différents besoins, dont celui en oxygène (Kristensen, 1988). Par cette opération, soit ils transportent Ag de l'eau surnageante vers l'eau interstitielle, soit ils évacuent Ag de l'eau interstitielle vers l'eau surnageante; la direction du mouvement dépend des concentrations relatives de Ag de chaque côté de l'interface sédiment-eau.
- 3) Transport par diffusion moléculaire de Ag. Pour certains métaux comme le Cd (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002), la diffusion moléculaire peut se produire de l'eau surnageante vers le sédiment où le métal peut être fixé; ce ne semble pas être le cas pour Ag d'après l'orientation des gradients de [Ag] de la figure 3.5. La diffusion moléculaire se produit également lorsqu'il y a un gradient de [Ag] dans la colonne sédimentaire, par exemple suite à une remobilisation de Ag à partir du sédiment (désorption, dissolution d'une phase porteuse, changement rédox).
- 4) Transport par bioturbation. En remuant les sédiments, les animaux benthiques mélangent simultanément l'eau interstitielle.
- 5) Transport par advection. Il peut s'agir ici du mouvement de l'eau souterraine ou simplement du transport dû à la compaction des sédiments.

Les modèles diagénétiques de transport-réaction couplent explicitement les réactions chimiques avec les processus de transport et permettent de différencier l'importance de chacun. Le modèle suivant a donc été utilisé (Boudreau, 1997) :

$$\left(\frac{\partial \phi [Ag]}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_S + D_B) \frac{\partial [Ag]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([Ag]_{tube} - [Ag]) + R_{net}^{Ag} \quad (4.1)$$

où x est la profondeur dans le sédiment; t est le temps; ϕ est la porosité du sédiment; D_S ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion effectif dans les sédiments, i.e. le coefficient de diffusion moléculaire de Ag dans l'eau (D) corrigé pour la tortuosité (voir équation 4.3); D_B ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de biodiffusion (ou bioturbation); α est le coefficient de bioirrigation (s^{-1}); $[Ag]_{tube}$ et $[Ag]$ sont respectivement les concentrations de Ag dissous dans les tubes (considérée comme étant égale à celle de l'eau surnageante) et dans l'eau interstitielle; R_{net}^{Ag} est le taux net ($\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) de production (valeurs positives) ou de consommation (valeurs négatives) d'argent dans l'eau interstitielle. En d'autres mots, une valeur positive de R_{net}^{Ag} indique une source de Ag qui vient enrichir l'eau interstitielle alors qu'une valeur négative indique la présence d'un puits qui a plutôt pour effet de l'appauvrir en Ag. Le premier terme du côté droit de l'équation 4.1 représente la variation des flux de diffusion (diffusion moléculaire et bioturbation) alors que le second terme représente le taux de bioirrigation tel que formulé par Boudreau (1984) pour un système unidimensionnel.

Le modèle PROFILE (Berg *et al.*, 1998) permet de résoudre numériquement l'équation 4.1 pour R_{net}^{Ag} , en supposant que le flux advectif est négligeable et que l'état stationnaire est atteint $\left(\frac{\partial \phi [Ag]}{\partial t}\right)_x = 0$. Bien que cette hypothèse d'un état stationnaire ne soit pas rigoureusement valide dans des systèmes lacustres, ce modèle devrait fournir une information acceptable raisonnable au niveau de la mobilité et de la géochimie d'un élément (Boudreau, 1999). Par un processus itératif, le programme PROFILE solutionne l'équation 4.1 en vue d'obtenir des valeurs de R_{net}^{Ag} (constantes pour chaque intervalle de profondeurs, appelés zones) qui procurent le meilleur ajustement possible (selon le critère des moindres carrés) entre les points expérimentaux de $[Ag]$

dissous et les valeurs modélisées. Le profil de R_{net}^{Ag} ressemble donc à une fonction discontinue selon le nombre de zones définies. Dans une première étape, le programme détermine le plus petit nombre de zones également espacées et les taux de production correspondants qui justifient le mieux le profil de $[Ag]$ mesuré. Dans un second temps, il établit si des zones adjacentes peuvent être combinées sans pour autant compromettre la qualité de l'ajustement obtenu lors de la première étape. À l'aide de tests statistiques (loi de Fisher), cette approche permet de sélectionner de façon objective le plus simple profil de taux de production/consommation parmi la multitude de solutions possibles de l'équation 4.1.

Pour le calcul avec PROFILE, les teneurs moyennes de Ag dans les eaux interstitielles (tableaux 7.2 et 7.3 en annexe), la valeur de D ainsi que les valeurs des paramètres α , ϕ et D_B énumérées au tableau 4.1 ont été introduites dans le programme.

Le choix du coefficient de diffusion de Ag (D) à entrer dépend du complexe majoritaire dans les eaux interstitielles déterminé par le logiciel de spéciation WHAM 6.0, soit AgHS pour les deux lacs (section 3.1.6). La valeur de D pour l'espèce neutre AgHS n'a toutefois jamais été mesurée. En conséquence, la valeur de D ($16.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) rapportée pour l'ion Ag^+ (Li et Gregory, 1974) a été choisie. Cette valeur est d'ailleurs semblable à celles rapportées dans Boudreau (1997) pour un ensemble de petites molécules organiques neutres. Une fois corrigée pour la température (4°C) avec l'équation 4.2 (Zhang et Davison, 1995), on obtient une valeur de D de $8.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. C'est cette valeur qui est entrée dans le programme PROFILE.

$$\log D = \left(\frac{1.37023 \cdot (T-25) + 8.36 \times 10^{-4} (T-25)^2}{109+T} \right) + \log \left(\frac{D_{25} \cdot (273+T)}{298} \right) \quad (4.2)$$

où T est la température en $^\circ\text{C}$. Pour tenir compte de la tortuosité, PROFILE calcule lui-même le coefficient de diffusion de Ag dans le sédiment (D_S) à partir des valeurs de porosité et du coefficient de diffusion de Ag (D) corrigé pour la température (éq. 4.2).

$$D_s = \phi^2 \times D \quad (4.3)$$

Tableau 4.1 Valeurs des paramètres utilisés pour résoudre l'équation de diagenèse (éq. 4.1) avec le programme PROFILE pour les deux lacs étudiés.

Profondeur (cm)	Lac Tantaré			Lac Vose		
	α ($\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)	ϕ	D_B ($\times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	α (s^{-1})	ϕ	D_B ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
-4.5	0	1	0	---	---	---
-3.5	0	1	0	0	1	0
-2.5	0	1	0	0	1	0
-1.5	0	1	0	0	1	0
-0.5	0	1	0	0	1	0
0.5	5.47	0.98	2.2	0	0.99	0
1.5	4.89	0.98	2.2	0	0.98	0
2.5	4.32	0.97	2.2	0	0.98	0
3.5	3.74	0.97	2.2	0	0.98	0
4.5	3.17	0.97	2.2	0	0.98	0
5.5	2.59	0.97	2.2	0	0.98	0
6.5	2.02	0.98	2.2	0	0.98	0
7.5	1.44	0.98	2.2	0	0.97	0
8.5	0.86	0.98	2.2	0	0.97	0
9.5	0.29	0.98	2.2	0	0.97	0
10.5	---	---	---	0	0.97	0

Les paramètres α et D_B sont nuls dans le cas du lac Vose puisque l'hypolimnion y est anoxique de façon saisonnière et que les sédiments situés au site de prélèvement des carottes sont mal adaptés pour les animaux benthiques. Pour le lac Tantaré, Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) ont estimé la valeur de D_B à $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant, aucune valeur de D_B n'avait été déterminée jusque là pour le taxon majeur (65%) de ce lac, i.e. *Sergentia coracina* (1080 ± 140 animaux. m^{-2} ; Hare *et al.*, 1994). Par contre, Matisoff et Wang (2000) avaient précédemment déterminé la valeur des coefficients de bioturbation individuels ($^{ind}D_B$) de deux autres espèces de Chironomides : *Coelotanypus sp.* ($^{ind}D_B = 2.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ par individu par m^{-2}) et *Chironomus sp.* ($^{ind}D_B = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ par individu par m^{-2}). La valeur de D_B estimée par Alfaro-De la

Torre et Tessier (2002) est en fait le produit de la plus grande valeur rapportée par Matisoff et Wang (2000) pour un (1) chironomide multipliée par la densité *in situ* du chironomide *S. coracina* dans le lac Tantaré.

Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) supposent également que α varie linéairement avec la profondeur et devient nul à 10 cm. À l'interface sédiment-eau ($x = 0$), α^0 vaut $5.76 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et se calcule à l'aide de l'équation 4.4.

$$\alpha^0 = \frac{D_s r_1}{(r_2^2 - r_1^2)(r_a - r_1)} \quad (4.4)$$

où r_1 est le rayon du tube d'un animal fouisseur (0.1 cm), r_2 est la demie distance entre les tubes adjacents (1.5 cm en supposant une distribution uniforme des tubes) et r_a est la distance radiale où l'on trouve la [Ag] moyenne (équivalent à $r_2/2 = 0.75 \text{ cm}$).

La solution de l'équation de diagenèse (éq. 4.1) donnée par le programme PROFILE inclut trois types de résultats: le flux diffusif J_D ($\text{mole.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à l'interface sédiment-eau, la production nette du métal R_{net} ($\text{mole.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) à différentes profondeurs et le taux d'irrigation R_I ($\text{mole.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) à différentes profondeurs. On peut également calculer, à l'aide de l'équation (4.5), le flux de bioturbation J_B ($\text{mole.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

$$J_B = J_D / D_s \times D_b \quad (4.5)$$

La figure 4.2a,b montre les profils de R_{net}^{Ag} pour les deux lacs; celui du lac Tantaré indique une zone de réduction (R_{net}^{Ag} positif) entre 6 et 10 cm de profondeur et deux zones de consommation (R_{net}^{Ag} négatif) assez semblables dans les premiers 6 cm. Celui du lac Vose ne montre qu'une seule zone de production.

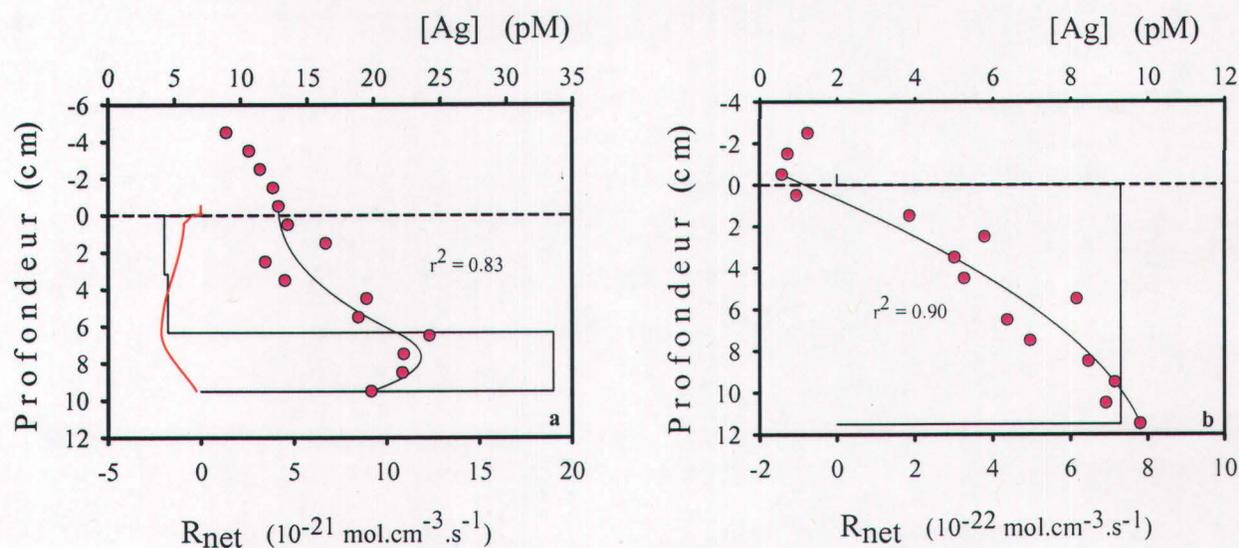


Figure 4.2 Taux de production et profils de concentration et de bioirrigation dans les eaux interstitielles du lac Tantaré (a) et du lac Vose (b). Les profils de $[Ag]$ modélisés par PROFILE sont illustrés par la courbe passant entre les points expérimentaux (roses). Les traits noirs rectilignes sont les taux nets de production/consommation de Ag (R_{net}^{Ag}). Le trait rouge dans le cas du lac Tantaré symbolise le taux d'irrigation (R_i) obtenu.

Les vitesses des réactions de production et consommation de Ag mesurées dans l'eau interstitielle sont intimement liées à celles qui impliquent la fixation de Ag sur le sédiment ou sa dissolution à partir du sédiment. On peut donc dire que la vitesse de réaction nette de Ag mesurée dans l'eau interstitielle est égale au négatif de la vitesse de réaction nette du métal dans le solide comme suit (Gallon *et al.*, 2004a) :

$$R_{net}^{Ag} = \left(\frac{d[Ag]}{dt} \right)_{réaction} = \frac{-m}{\phi} \left(\frac{d\{Ag\}}{dt} \right)_{réaction} \quad (4.6)$$

où l'indice *réaction* rappelle la vitesse des réactions de production/consommation de Ag dans l'eau interstitielle ($d[Ag]/dt$) et celle des réactions de dissolution/fixation de Ag dans le sédiment ($d\{Ag\}/dt$). En réarrangeant l'équation 4.6, on obtient ce qui suit :

$$d\{Ag\} = -R_{net}^{Ag} \frac{\phi}{m} dt = -R_{net}^{Ag} \frac{\phi}{m v_s} dx \quad (4.7)$$

où v_s et m sont respectivement la vitesse de sédimentation (cm.s^{-1}) et la densité de la masse sèche dans un intervalle de sédiment donné (g.cm^{-3}). La concentration de Ag solide gagnée ou perdue par une mince couche de sédiments pendant son enfouissement jusqu'à 10 cm sous l'interface sédiment-eau est l'argent diagénétique; son expression est donnée par l'équation 4.8.

$$\{Ag\}_{diag} = - \int_{x=x_i}^{x=10} R_{net}^{Ag} \frac{\phi}{m v_s} dx \quad (4.8)$$

où $x_i \leq 10$ cm. En pratique cependant, la forme discrète de l'équation 4.8 est utilisée pour calculer $\{Ag\}_{diag}$, soit :

$$\{Ag\}_{diag} = - \sum_{x=x_i}^{x=10} R_{net}^{Ag} \frac{\phi}{m v_s} \Delta x \quad (4.9)$$

Les figures 4.3a et c montrent les profils du Ag produit par diagenèse calculé avec l'équation 4.9. Si on suppose que la bioturbation est négligeable (voir la section 4.1.1), on peut additionner le profil de Ag diagénétique à celui de $\{Ag\}$ mesuré pour obtenir une estimation du profil de Ag (figures 4.3b,d) tel qu'il apparaîtra lorsqu'il sera enfoui de 10 cm si les concentrations de Ag dans l'eau interstitielle ne changent pas.

Ainsi au lac Tantaré, la teneur de Ag dans la phase solide des six premiers centimètres des sédiments devrait s'accroître légèrement (figure 4.3a). Entre 6 et 10 cm par contre, il y aura une perte de Ag quantitativement plus significative. Une fois additionné au profil de Ag mesuré, on obtient le profil après enfouissement illustré à la figure 4.3b. La contribution diagénétique de Ag représente ainsi jusqu'à 8% des teneurs mesurées dans les sédiments du lac Tantaré. Au lac Vose (figure 4.3c), le bilan des processus diagénétiques est entièrement négatif, ce qui se traduit par une perte de Ag représentant 0.03 % ou moins des concentrations d'argent mesurées dans les

sédiments du lac Vose. Ces résultats indiquent que le profil de $\{Ag\}$ mesuré reflète assez bien la chronologie de déposition de Ag dans les deux lacs.

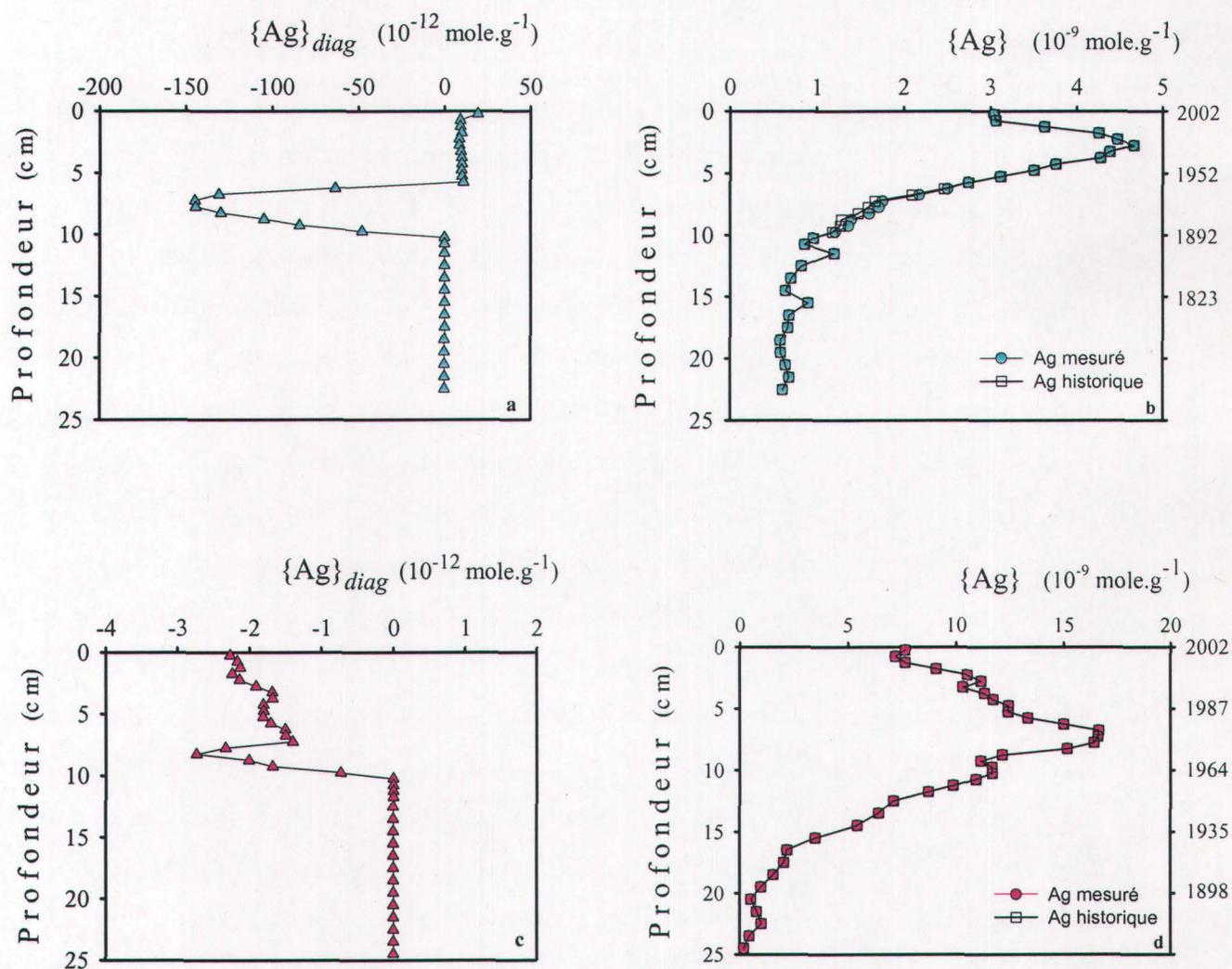


Figure 4.3 Profils de Ag produit par diagenèse dans les sédiments du lac Tantaré (a) et du lac Vose (c). Profils de concentrations sédimentaires de Ag mesurés et après enfouissement du lac Tantaré (b) et du lac Vose (d).

4.1.3 Analyse de sensibilité

Une analyse de sensibilité a été effectuée afin de déterminer dans quelle mesure les incertitudes associées avec les paramètres utilisés comme données d'entrée dans le logiciel PROFILE affectaient les prédictions du modèle diagénétique utilisé. D'abord, nous avons fait varier D_S par $\pm 20\%$ puisque la valeur de D de l'espèce majoritaire de Ag (AgHS) est inconnue et parce que les valeurs de D varient parmi les solutés non chargés (Boudreau, 1997); ces changements n'ont pas affecté la justesse de l'ajustement entre les concentrations mesurées et modélisées ni la position des zones de consommation/fixation pour les deux lacs. D'autre part, Berg *et al.* (2001) rapportaient que la bioturbation peut être 20 fois plus importantes pour les solutés que pour les solides; même si on applique ce facteur à la valeur de D_B choisie, cette dernière est toujours inférieure à la valeur de D_S et la bioturbation demeure négligeable dans le lac Tantaré. Nous avons également fait varier la densité d'animaux benthiques dans le lac Tantaré de 0 à 2000 individus.m⁻² (i.e. α^0 de 0 à $1.55 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$); la position des zones de production et la concordance entre les teneurs mesurées et modélisées demeurent inchangées. Seule la seconde zone de consommation devient une faible zone de production. Par contre, le fait d'ajouter ou de soustraire la valeur de l'écart type (S_D) aux concentrations utilisées conduit à une plus faible valeur de r^2 pour les deux lacs; ce calcul inverse également la position de l'une des deux premières zones du lac Tantaré alors qu'il ne modifie en rien celle du lac Vose. La quantité d'argent diagénétique calculée avec ces taux de production (R_{net}) n'est pas non plus très différente de celles obtenues (lac Tantaré 8%; lac Vose -0.03%) avec les valeurs originales de D_S , $[Ag]$ et α^0 . Par ailleurs, le Ag diagénétique calculé avec des taux de production minimums représente tout au plus 4% des teneurs sédimentaires mesurées au lac Tantaré et atteint 16% avec des R_{net} maximums. Dans le cas du lac Vose, il varie de -0.006% à -0.5%. Cette analyse ne vient pas modifier les conclusions mentionnées plus tôt, à savoir que la diagenèse est peu importante pour l'argent et que le profil de $\{Ag\}$ mesuré reflète bien la chronologie de déposition de Ag.

4.1.4 Nature des réactions à l'origine des zones de production/consommation

Il apparaît difficile, avec les données disponibles, de préciser les réactions chimiques responsables des zones de production ou de consommation de Ag dans les eaux interstitielles indiquées à la figure 4.2. Pour y arriver, il faudrait d'une part, améliorer la qualité des données d'argent dissous dans les eaux interstitielles et d'autre part, obtenir des données sur les eaux interstitielles à d'autres périodes de l'année. On a d'ailleurs pu constater à la section précédente que la variation de certains paramètres utilisés pour calculer les taux de production pouvait provoquer une permutation des zones de production/fixation. Néanmoins, les calculs de spéciation effectués à l'aide du modèle WHAM 6.0 prédisent que le complexe AgHS domine largement la spéciation de Ag dissous (figure 3.6). Ceci nous permet de spéculer que la formation de ce complexe est possiblement impliqué dans la mobilisation de Ag. Les études de Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) et de Gallon *et al.* (2004a) montrent toutefois que les concentrations de $\Sigma S(-II)$ dans les eaux interstitielles varient beaucoup avec les saisons dans le lac Tantaré; des variations de $\Sigma S(-II)$ devraient donc générer des variations systématiques de Ag dissous si le complexe AgHS est fortement impliqué.

La phase solide d'où origine le Ag mobilisé demeure également spéculative. Des études précédentes ont suggéré que le solide $Ag_2S(s)$; argentite) se forme dans les sédiments anoxiques (Luoma *et al.*, 2002); il est peu probable que ce solide se forme dans les sédiments des deux lacs étudiés ici puisque leurs eaux interstitielles sont largement insaturées par rapport à ce solide (voir la figure 3.7). Certaines études suggèrent que, dans les sédiments, Ag est adsorbé sur les substances humiques (Luoma et Bryan, 1981) et les oxyhydroxydes de Mn (Chao et Anderson 1974; Eisler, 1996) ou de Fe (Wingert-Runge et Andren, 1995; Call *et al.*, 1999; Bell et Kramer, 1999). La mobilisation à partir d'oxyhydroxydes de Mn est à éliminer dans le cas du lac Tantaré parce qu'ils ne se forment pas dans ce lac en raison de son faible pH. De même, la mobilisation à partir d'oxyhydroxydes de Fe est peu plausible puisque l'adsorption de Ag sur ces derniers devrait être négligeable étant donné la faible constante intrinsèque d'adsorption entre ces deux composés (Dzombak et Morel, 1990).

4.2 Flux actuels d'argent

Le flux d'accumulation actuel de Ag dans les sédiments étudiés (${}^{\text{Ag}}J_{\text{acc}}$) est la somme de plusieurs types de flux : celui de l'argent qui se dépose avec les particules qui sédimentent (${}^{\text{Ag}}J_{\text{S}}$) et ceux impliquant le transport de Ag dissous à travers l'interface sédiment-eau causés par la diffusion moléculaire (${}^{\text{Ag}}J_{\text{D}}$), la biodiffusion (${}^{\text{Ag}}J_{\text{B}}$) et la bioirrigation (${}^{\text{Ag}}J_{\text{I}}$) :

$${}^{\text{Ag}}J_{\text{acc}} = {}^{\text{Ag}}J_{\text{S}} + {}^{\text{Ag}}J_{\text{D}} + {}^{\text{Ag}}J_{\text{B}} + {}^{\text{Ag}}J_{\text{I}} \quad (4.10)$$

Rappelons que le flux d'accumulation de Ag qui se dépose avec les particules qui sédimentent a été estimé comme suit :

$${}^{\text{Ag}}J_{\text{S}} = R_{\text{m}} \{ \text{Ag} \} \quad (4.11)$$

où R_{m} est le taux de sédimentation des particules dans les premières couches de sédiments du lac Tantaré ($6.02 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$; Gallon *et al.*, 2004b) et du lac Vose ($13.5 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$). $\{ \text{Ag} \}$ est la concentration de Ag mesurée dans le premier demi-centimètre des sédiments, la contribution diagénétique étant négligeable à cette profondeur dans les deux lacs. Les flux d'accumulation actuels (${}^{\text{Ag}}J_{\text{acc}}$) ainsi déterminés à la surface des sédiments sont de $18 \text{ pmole.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ au lac Tantaré et de $103 \text{ pmole.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ au lac Vose.

Les contributions respectives du flux diffusif (J_{D}), du flux d'irrigation (J_{I}) et du flux de bioturbation (J_{B}) à l'interface sédiment-eau par rapport au flux d'accumulation actuel de Ag (${}^{\text{Ag}}J_{\text{acc}}$) ont été évaluées. Rappelons que les valeurs de J_{D} , J_{I} et J_{B} sont obtenues à partir du programme PROFILE. Le tableau 4.1 résume l'ensemble de ces calculs et révèle que ces trois processus ont une influence à peu près négligeable sur les flux d'accumulation actuels de Ag dans les deux lacs, ce qui est d'ailleurs en accord avec les faibles valeurs de $\{ \text{Ag} \}_{\text{diag}}$ calculées (10^{-11} à 10^{-13} M) versus celles de $\{ \text{Ag} \}_{\text{mesurées}}$ (10^{-9} M) (voir figure 4.3).

Tableau 4.2 Flux diffusif, flux d'irrigation et flux de bioturbation dans les lacs Tantaré et Vose et leur contribution respective au flux de sédimentation actuel de Ag dans les sédiments.

	J_D mole.cm ⁻² .an ⁻¹	J_I mole.cm ⁻² .an ⁻¹	J_B mole.cm ⁻² .an ⁻¹	J_D / J_{acc} %	J_I / J_{acc} %	J_B / J_{acc} %
Lac Tantaré	-3.7x10 ⁻¹⁴	-4.3x10 ⁻¹³	-9.8x10 ⁻¹⁸	-0.2	-2.4	-0.00005
Lac Vose	-3.8x10 ⁻¹³	---	---	-0.4	---	---

4.3 Inventaires d'argent anthropique

Pour comparer les niveaux de contamination d'argent des deux sites étudiés, on peut calculer les inventaires anthropiques de Ag dans leurs sédiments. La concentration d'argent anthropique à une profondeur x (${}^a\{Ag\}_x$) peut être estimée avec l'équation suivante (Norton et Khal, 1991) :

$${}^a\{Ag\}_x = \{Ag\}_x - \{Ag\}_n \left(\frac{\{Al\}_x}{\{Al\}_n} \right) \quad (4.8)$$

où l'indice n indique les concentrations naturelles; ces dernières sont les valeurs moyennes pour les profondeurs \geq à 18.5 cm au lac Tantaré et \geq à 20.5 cm au lac Vose. Les profils de Al dans les deux lacs (figures 3.1e et 3.1f) ne suggèrent pas d'apport anthropique important. Si on considère que l'aluminium contenu dans le sédiment provient principalement de l'érosion du bassin versant, alors une augmentation de $\{Ag\}$ relativement à $\{Al\}$ est un indice d'une source supplémentaire dont l'origine est probablement anthropique. Ces profils de $\{Al\}$ sont donc pratiques pour estimer la proportion de Ag provenant du bassin versant et la soustraire de la concentration mesurée à chaque profondeur.

L'inventaire brut d'argent anthropique dans le sédiment (${}^{Ag}I_{sed}$) est donné par :

$${}^{Ag}I_{sed} = \sum {}^a\{Ag\}_x \Delta x \quad (4.9)$$

où la sommation se fait entre 0 et 17.5 cm au lac Tantaré et entre 0 et 19.5 cm au lac Vose. Le tableau 4.3 donne les valeurs de $^{Ag}I_{sed}$ obtenues pour les deux lacs.

La quantité d'un contaminant qui se dépose à un site donné dans un lac peut dépendre de divers facteurs tels que la focalisation (*focusing*) des sédiments vers les sites plus profonds, l'érosion du bassin versant, le transport fluvial et le temps de résidence (Kada et Heit, 1992). Comme ces facteurs varient d'un système lacustre à un autre, il est nécessaire de normaliser les valeurs de $^{Ag}I_{sed}$ avant de les comparer. Cette normalisation peut se faire à l'aide des inventaires $^{210}Pb_{un}$ selon l'expression (Kada et Heit, 1992) :

$$^{Ag}I_{atm} = ^{Ag}I_{sed} * (^{210}Pb_{atm} / ^{210}Pb_{sed}) \quad (4.10)$$

où $^{210}Pb_{sed}$ est l'inventaire de $^{210}Pb_{un}$ mesuré dans le sédiments et $^{210}Pb_{atm}$ est l'inventaire de ^{210}Pb reçu par déposition atmosphérique. Les valeurs de $^{210}Pb_{sed}$ sont obtenues avec l'équation 4.9 où $^{Ag}I_{sed}$ et $^{a}\{Ag\}_x$ et sont remplacés respectivement par les valeurs de $^{210}Pb_{sed}$ et $^{210}Pb_{un}$ mesurées à chaque profondeur; les valeurs de $^{210}Pb_{sed}$ obtenues pour les deux lacs sont données dans le tableau 4.3.

La valeur de $^{210}Pb_{atm}$ est estimée à partir des mesures de $^{210}Pb_{un}$ dans des sols (Cornett *et al.*, 1984). Ces auteurs supposent que si la perte de ^{210}Pb dans un sol est due seulement à sa désintégration radioactive et que le flux de cet isotope de l'atmosphère vers le sol est constant, alors le $^{210}Pb_{un}$ dans le sol équivaut à la quantité de ^{210}Pb déposée moins la quantité perdue annuellement par radioactivité. Le flux de $^{210}Pb_{un}$ dans le sol du Bouclier Précambrien de l'Est ontarien a ainsi été estimé à une valeur de $0.0136 \text{ Bq.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Cornett *et al.*, 1984). À l'aide de l'équation 4.11, les auteurs ont pu ensuite établir la valeur de $^{210}Pb_{atm}$.

$$F = \lambda \ ^{210}Pb_{atm} \quad (4.11)$$

où F est le flux de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ dans le sol ($0.0136 \text{ Bq.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et λ est la constante de désintégration de ^{210}Pb (0.03114 an^{-1}). La valeur de $^{210}\text{Pb}I_{\text{atm}}$ ainsi calculée vaut 0.437 Bq.cm^{-2} (tableau 4.3) et est valable pour les deux lacs.

Tableau 4.3 Inventaires de Ag et $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ dans les deux lacs.

	Lac Vose	Lac Tantaré
$^{\text{Ag}}I_{\text{sed}} \text{ brut}$	$8.7 \text{ nmole.cm}^{-2}$	$1.4 \text{ nmole.cm}^{-2}$
$^{\text{Ag}}I_{\text{sed}} \text{ normalisé vs } ^{210}\text{Pb}$	$5.1 \text{ nmole.cm}^{-2}$	$1.7 \text{ nmole.cm}^{-2}$
$^{210}\text{Pb}I_{\text{sed}}$	0.75 Bq.cm^{-2}	0.36 Bq.cm^{-2}
$^{210}\text{Pb}I_{\text{atm}}$	0.437 Bq.cm^{-2}	

4.3.1 Comparaison des inventaires

En se basant sur les valeurs de $^{\text{Ag}}I_{\text{sed}}$ normalisées par rapport à ^{210}Pb du tableau 4.3, on peut dire que les sédiments du lac Vose sont trois fois plus contaminés que ceux du lac Tantaré. De même, le facteur d'enrichissement culturel (FEC; équation 1.2) calculé pour chaque lac (27.7 pour le lac Vose; 7.5 pour le lac Tantaré), indique que le degré de contamination du lac Vose a atteint près de quatre fois celui du lac Tantaré.

L'allure des profils d'argent mesurés dans notre étude (figures 3.2a et 3.2b) est semblable à celle du profil de Ag sédimentaire mesuré par Gobeil (1999) à la jonction entre le Fleuve Saint-Laurent et le Lac Ontario, un des Grands Lacs canadiens reconnus pour son haut niveau de contamination métallique (Nriagu, 1986); les teneurs d'argent y augmentent de façon graduelle au début du 20^{ème} siècle, atteignent un maximum (10 nmole/g) au début des années 80 et décroissent jusqu'à 7 nmole/g à la surface des sédiments.

La concentration maximale de Ag enregistrée dans les sédiments du lac Vose ($16.6 \text{ nmole.g}^{-1}$) est comparable à celle de milieux fortement perturbés par les activités humaines : le profil de Ag obtenu par Huh, (1996) pour des sédiments prélevés au large de la ville de Los Angeles (Bassin

Santa-Monica, Californie) présente une teneur maximale de Ag d'environ 16 nmole.g^{-1} et le FEC calculé à partir des données publiées est estimé à 15. Luoma *et al.* (1995) ont pour leur part noté des concentrations maximales de 10 nmole.g^{-1} dans des sédiments prélevés à l'embouchure de la Baie de San Francisco, ce qui correspond à un enrichissement de Ag équivalant à 10 fois la concentration des couches profondes.

Le lac Tantaré est quant à lui passablement affecté par la déposition atmosphérique de Ag et ce, bien qu'il se situe à l'intérieur d'une réserve écologique. Son inventaire d'argent anthropique ($1.7 \text{ nmole.cm}^{-2}$) est en effet de 3 à 6 fois plus élevé que ceux (0.3 et $0.6 \text{ nmole.cm}^{-2}$) de deux lacs des Adirondack (Heit *et al.*, 1981), une région située bien à l'écart des sources de pollution. L'inventaire anthropique de Ag du lac Tantaré se situe par contre bien en deçà des 28 nmole.cm^{-2} de Ag recensées dans les sédiments du bas estuaire du Fleuve Saint-Laurent à la hauteur du Fjord Saguenay (Gobeil, 1999). À noter que, contrairement aux lacs étudiés dans cette étude, la contamination atmosphérique du Fleuve Saint-Laurent est bien plus modeste que celle causée par les rejets directs des effluents municipaux et industriels. La présence des industries et des nombreuses municipalités riveraines constituent en effet des sources de contamination supplémentaires pour le Saint-Laurent. Jusqu'en 1984, les rejets urbains n'étaient effectivement pas traités avant d'y être déversés (Gobeil, 1999).

En considérant ce qui précède, la proportion (62%) de rejets d'argent provenant de sources naturelles citée par Purcell et Peters (1998) (voir tableau 1.1) est probablement surévaluée. En effet, les facteurs d'enrichissement culturel (FEC) des systèmes mentionnés ci-haut sont tous largement supérieurs à l'unité.

4.4 Sources anthropiques de Ag

4.4.1 Lac Tantaré

Il existe, dans la région entourant la réserve écologique de Tantaré, diverses sources potentielles pouvant émettre Ag dans l'atmosphère.

Dans un premier temps, l'installation, en 1918, de la Base militaire des Forces canadiennes qui borde la réserve écologique de Tantaré ainsi que l'arrivée des résidants et la fondation de villages (Shannon, 17 km au Sud-Est; Valcartier, 13 km au Sud-Est; Tewkesbury, 9 km à l'Est) ont probablement contribué à faire augmenter le flux de divers contaminants, dont celui de Ag, dans les sédiments du lac Tantaré.

D'autre part, les poussières émises par la cimenterie *Ciment Québec Inc*, entrée en fonction en 1951 et située à Saint-Basile dans le comté de Portneuf, peuvent aussi avoir contribué à enrichir les sédiments du lac Tantaré. Étant située à ~ 40 km au S-O du lac Tantaré, soit dans la direction des vents dominants (Nord-Est), les émissions de cette industrie peuvent vraisemblablement être transportées en direction de la réserve de Tantaré.

L'incinérateur de la Ville de Québec, même s'il est situé à ~35 km au S-E du lac Tantaré, une direction qui n'est pas celle des vents dominants, pourrait lui aussi avoir constitué une source potentielle de Ag. Entré en fonction en 1939, cet incinérateur ne possédait aucun système de traitement des fumées et sa capacité d'incinération s'élevait à 136 tonnes métriques par jour (Lortie, 2002). Plus tard en 1955, un nouvel incinérateur muni cette fois de trois fours, est mis en place, ce qui décuple le rendement quotidien à 327 tonnes métriques et accroît de ce fait la quantité de cendres émises dans l'atmosphère. Pour répondre à la demande de la nouvelle Communauté urbaine de Québec créée en 1969, l'usine s'est procuré, en 1974, un quatrième four muni d'un système de rétention des poussières par électrofiltres. Malgré ce système, la population du voisinage se plaignait quand même de recevoir des retombées importantes de la taille de grains de poivre. L'explication à ce problème résidait dans une faille du système d'électrofiltres; pour fonctionner efficacement, une température de 500 à 600°C était requise afin d'éviter la formation d'arcs électriques et de mises à la terre. Pour atteindre cette température, un délai de 3 à 4 heures était nécessaire après le démarrage des fours. Ainsi, pendant ce délai, il n'y avait aucun traitement des poussières. On peut remarquer que le flux maximum d'argent enregistré au lac Tantaré survient dans les années qui suivent (1980). L'installation en 1989 d'un système beaucoup plus performant constitué de filtres à manches a grandement amélioré la rétention des poussières, ce qui a probablement contribué à la décroissance du flux de Ag observées dans les dernières

années. Actuellement, l'incinérateur est toujours en fonction et 260 000 tonnes de déchets y sont brûlés annuellement. Près de 11 000 tonnes de cendres volantes et de chaux usées, fortement contaminées en métaux lourds, en sont émises chaque année (Levasseur *et al.*, 2003).

Une troisième source susceptible d'avoir contribué à la contamination des sédiments du lac Tantaré est l'ancienne cimenterie *Ciment Saint-Laurent* de Beauport en banlieue de Québec. Cette usine, située à ~40 km au S-E du lac Tantaré, donc dans une direction différente de celle des vents dominants, a débuté ses activités en 1955. À cette époque, les émissions de l'usine étaient telles que les citoyens demeurant à proximité de l'entreprise ont commencé à se plaindre de problèmes de poussières, de bruits et d'odeurs (Bellemare, 2003), bien malgré le fait que la cimenterie employait les meilleurs systèmes de dépoussiérage. Vu leur abondance, ces émissions ont possiblement contribué à l'accumulation de Ag dans les sédiments du lac Tantaré. Une évaluation des rejets atmosphériques effectuée par le ministère de l'Environnement et de la Faune, a d'ailleurs révélé que les émissions de poussières à la cheminée principale avaient diminué de façon considérable, passant de 111 tonnes métriques en 1989 à 4.8 tonnes métriques en 1993. Cette réduction résulterait, selon cette étude, de l'installation de dépoussiéreurs (Boothroyd *et al.*, 1995). La fermeture de l'usine en juin 1997 n'a probablement pas nuit non plus à la régression du flux de Ag qu'on observe depuis quelques années au lac Tantaré.

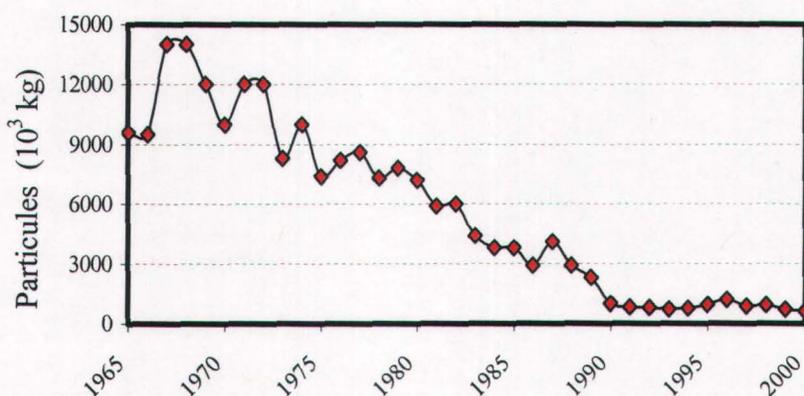
Les cimenteries de la région et l'incinérateur de Québec mentionnés précédemment sont donc des sources potentielles d'argent dans l'atmosphère et des vecteurs possibles de contamination des sédiments du lac Tantaré.

4.4.2 *Lac Vose*

Un facteur susceptible de contribuer à la contamination des sédiments du lac Vose est la fonderie Horne qui débute ses activités en 1927 avec le traitement de minerais renfermant non seulement du cuivre, mais également des métaux précieux, dont Ag. Lors de la deuxième guerre mondiale, l'entreprise amorce un processus de recyclage des obus, ce qui accroît la production de l'usine; le

profil de Ag illustré à la figure 3.3b est consistant avec cette tendance, où l'on note une croissance des flux jusqu'à la fin des années 70.

À partir du début des années 80, on peut noter un déclin des flux de Ag (voir figure 3.3b) qui semble avoir été favorisé par l'action conjointe de différentes mesures : l'instauration par les gouvernements dans les années 70 de nouvelles politiques environnementales (Loi sur la qualité de l'environnement, 1972 www.menv.gouv.qc.ca/air/qualite/air.pdf; Règlement sur la qualité de l'atmosphère, 1979 www.menv.gouv.qc.ca/air/qualite/air.pdf) ainsi que la mise en place en 1984 dans l'ensemble de la société Noranda d'un système de gestion de l'environnement. Ces initiatives ont d'ailleurs été suivies d'une atténuation remarquable des émissions de particules à la fonderie Horne dès la fin des années 70 (figure 4.4). Entre 1977 et l'an 2000, les rejets de particules ont d'ailleurs décliné de 93%.



Données obtenues auprès de Martine Savard, Commission géologique du Québec

Figure 4.4 Évolution temporelle des particules émises dans l'atmosphère par la fonderie Horne de Rouyn-Noranda. (Source : Noranda Inc.)

De même, bien que la fonderie ait intensifié ses activités de recyclage vers 1984 en recueillant des composantes électroniques et des pellicules photographiques pour y récupérer des métaux précieux comme l'argent, le platine et le palladium, une hausse des émissions de Ag ne semble pas s'être produite selon les flux d'argent mesurés depuis cette époque (voir figure 3.3b).

D'autre part, la figure 4.5 appuie l'hypothèse selon laquelle Ag pourrait provenir des émissions de la fonderie Horne; on y constate qu'il y a une très forte corrélation ($r^2 = 0.95$) entre les flux d'accumulation de Ag dans le lac Vose et les flux de Pb provenant de la fonderie Horne estimés par Gallon grâce aux rapports des isotopes stables du Pb (Gallon, INRS-ETE; en préparation). Cette forte corrélation, de même que la correspondance entre l'évolution du profil des flux de Ag et l'historique des événements liés au recyclage et aux réglementations environnementales, suggèrent fortement que la fonderie Horne de Rouyn-Noranda est à l'origine de l'accumulation de Ag dans les sédiments du lac Vose.

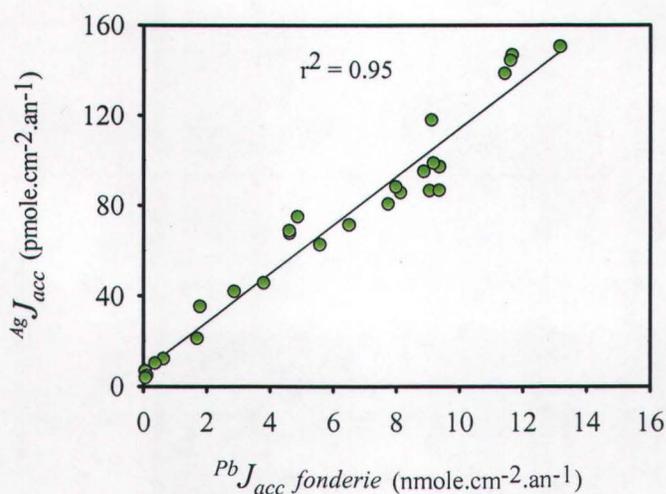


Figure 4.5 Corrélation entre le flux d'accumulation de Ag et le flux d'accumulation de Pb provenant de la fonderie Horne (Gallon, INRS-ETE, en préparation) dans les sédiments du lac Vose.

5 CONCLUSION

Les profils verticaux de concentrations d'argent dans les eaux interstitielles de deux lacs du Bouclier Canadien ont été établis. Les teneurs mesurées dans celles du lac Tantaré varient entre 11 et 24 pM alors qu'au lac Vose, elles se situent entre 1 et 10 pM. La spéciation de l'argent calculée pour les eaux interstitielles des deux lacs a révélé que le complexe AgHS^0 y était l'espèce majoritaire. Considérant la capacité des espèces neutres à traverser les membranes cellulaires par diffusion passive, il existe donc un risque potentiel pour les animaux benthiques de bioaccumuler ce métal.

Des tests d'adsorption de Ag dans des récipients de HDPE ont montré que la conservation d'échantillons d'eau interstitielle enrichie et d'étalons d'argent dans ce type de matériau occasionnait des pertes importantes de Ag durant l'entreposage. Pour cette raison, il est plus prudent d'utiliser des récipients de Téflon et de procéder aux analyses aussi tôt que possible après leur échantillonnage. Une étude d'adsorption de Ag sur les parois de divers types de récipients pour des niveaux réalistes de Ag contenus dans des eaux interstitielles (pM) serait fort utile.

L'utilisation d'un modèle diagénétique de transport-réaction a également permis d'établir que la contribution diagénétique de Ag au profil sédimentaire mesuré était à peu près négligeable dans les deux lacs. En conséquence, les profils des flux d'accumulation de Ag mesurés dans les sédiments reproduisent bien l'historique de déposition de ce métal.

L'analyse de Ag dans les sédiments datés au ^{210}Pb des lacs Tantaré et Vose a permis d'établir des profils de concentrations d'allure similaire. L'accumulation de Ag dans les sédiments des deux lacs semble en effet s'être déroulée en parallèle à travers le temps; d'abord, les niveaux naturels d'argent y sont très semblables ($0.62 \pm 0.04 \text{ nmole.g}^{-1}$ au lac Tantaré; $0.6 \pm 0.3 \text{ nmole.g}^{-1}$ au lac Vose). Les flux d'accumulation de Ag dans les deux systèmes se sont mis à augmenter lentement au milieu des années 1800 pour culminer à la fin des années 1970 et diminuer graduellement par la suite jusqu'à aujourd'hui. Bien que les l'évolution temporelle des deux lacs soit comparable, les sédiments du lac Vose sont significativement enrichis en Ag par rapport à ceux du lac Tantaré.

En effet, l'inventaire d'argent anthropique dans les sédiments du lac Vose ($5.1 \text{ nmole.cm}^{-2}$) est 3 fois plus élevé que celui des sédiments du lac Tantaré ($1.7 \text{ nmole.cm}^{-2}$). De même, le flux maximum d'argent relevé dans la colonne sédimentaire du lac Vose ($150 \text{ pmole.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$; 1977) est 4 fois plus élevé que celui mesuré au lac Tantaré ($36 \text{ pmole.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$; 1980) à la même époque. L'enrichissement de Ag observé dans les sédiments du lac Vose semble dû à la présence de la fonderie Horne de Rouyn-Noranda située à quelques kilomètres. La forte corrélation ($r^2=0.95$) obtenue entre le profil du flux de Ag mesuré au lac Vose et celui du flux de plomb provenant des émissions de la fonderie, tel que déterminé à l'aide des rapports des isotopes stables du Pb (Gallon, données non publiées) suggère que cette dernière soit à l'origine de la contamination. Dans le cas du lac Tantaré, les émissions atmosphériques d'industries telles que les cimenteries de la région et l'incinérateur de la ville de Québec pourraient constituer les principales sources de contamination.

De même, ces enregistrements peuvent constituer un outil de travail précieux pour les gestionnaires de l'environnement. L'information qu'on y retrouve peut effectivement être utilisé pour vérifier l'efficacité des politiques de réduction des émissions atmosphériques instaurées dans le passé. De plus, les résultats obtenus dans cette étude pourront assurément orienter les gestionnaires dans leur prise de décisions en rapport avec l'adoption de nouvelles législations environnementales ou lors de l'estimation des risques écotoxicologiques propre à l'argent (Ag).

6 BIBLIOGRAPHIE

- Adams N.W.H. et Kramer J.R. (1999) Silver speciation in wastewater effluent, surface waters, and pore waters. *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, (12) 2667-2673.
- Adams N.W.H. et Kramer J.R. (1998a) Potentiometric determination of silver thiolate formation constants using a silver sulfide electrode. *Aquat. Geochem.*, **5**, 1-11.
- Adams N.W.H. et Kramer J.R. (1998b) Reactivity of Ag^+ ion with thiol ligands in the presence of iron sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, (4) 625-629.
- Alfaro-De la Torre M.C. et Tessier A. (2002) Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 3549-3562.
- Anderson R.F., Schiff S.L. et Hesslein R.H. (1987) Determining sediment accumulation and mixing rates using ^{210}Pb , ^{137}Cs , and other tracers : Problems due to postdepositional mobility or coring artifacts. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **44**, 231-250.
- Andren A.W. et Bober T.W. (2002) *Silver in the Environment: Transport, Fate and Effects*. SETAC Press, Florida, 169 p.
- Bell R.A. et Kramer J.R. (1999) Structural chemistry and geochemistry of silver-sulfur compounds: Critical review. *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, (1) 9-22.
- Bellemare M.-C. (2003) Une usine exploitée en conformité avec la réglementation environnementale peut-elle être tenue responsable pour troubles de voisinage? www.fasken.com, Fasken Martineau DuMoulin s.r.l., Ressources juridiques, Environnement.
- Benoît G. et Rozan T.F. (1999) The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 113-127.
- Benoît G., Oktay-Marshall S.D., Cantu II A, Hood E.M., Coleman C.H., Corapcioglu M.O. et Santschi P.H. (1994) Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al and Mn between filter-retained particles, colloids and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.*, **45**, 307-336.
- Berg P., Risgaard-Petersen N. et Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1500-1510.
- Boothroyd P., Green L., Hertzman C., Lynam J., Manson-Singer S., McIntosh J., Ostry A., Rees W., Wackernagel M. et Woolard R. (1995) Émissions d'une cimenterie. *Bulletin d'information en santé environnementale*, Institut national de santé publique du Québec, **6**, (2).

- Boudreau B.P. (1984) On the equivalence of nonlocal and radial diffusion models for porewater irrigation. *J. Mar. Res.* **42**, 731-735.
- Boudreau B.P. (1997) *Diagenetic Models and their implementation*. Springer-Verlag.
- Boudreau B.P. (1999) Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *J. Paleontol.* **22**, 227-251.
- Brezonik P.L., Baker L.A. et Perry T.E. (1987) Mechanisms of alkalinity generation in acid-sensitive soft water lakes. Dans : *Sources and Fates of Aquatic Pollutants. Adv. Chem. Ser.*, **216**, 229-260.
- Bryan G.W. et Langston W.J. (1992) Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: A review. *Environ. Pollut.*, **76**, 89-131.
- Bury N.R., McGeer J.C. et Wood C.M. (1999) Effects of altering water chemistry on physiological responses of rainbow trout to silver exposure. *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**, 49-55.
- Call D.J., Polkinghorne C.N., Markee T.P., Brooke L.T., Geiger D.L., Gorsuch J.W. et Robillard K.A. (1999) Silver toxicity to *Chironomus tentans* in two freshwater sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 30-39.
- Campbell P.G.C., Paquin P.R., Adams W.J., Brix K.V., Juberg D.R., Playle R.C., Ruffing C.J. et Wentzel R.S. (2002) Risk Assessment. Dans : *Silver in the Environment: Transport, Fate and Effects*. Andren A.W. et Bober T.W, SETAC Press, Florida, 97-139.
- Carignan R. et Lorrain S. et Lum K. (1994) A 50-yr record of pollution by nutrients, trace metals, and organic chemicals in the St. Lawrence river. *Can J. Fish. Aquat. Sci.*, **51**, 1088-1100.
- Carignan R., Rapin F. et Tessier A. (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques. *Gechim. Cosmochim. Acta.*, **49**, (11), 2493-2497.
- Carignan R. et Tessier A. (1985) Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion. *Science*, **228**, 1524-1526.
- Chao T.T. et Anderson B.J. (1974) The scavenging of silver by manganese and iron oxides in stream sediments collected from two drainage areas of Colorado. *Chem. Geol.*, **14**, 159-166.
- Christensen E.R. et Karls J.F. (1996) Unmixing of lead, ¹³⁷Cs and PAH records in lake sediments using curve fitting with first- and second-order corrections. *Water. Res.*, **30**, 2543-2558.
- Christensen E.R. et Klein R.J. (1991) "Unmixing" of ¹³⁷Cs, Pb and Cd records in lake sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1627-1637.

- Cline J.D. (1969) Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 454-458.
- Cloke P.L. (1963) The geologic role of polysulfides – part II: The solubility of acanthite and covellite in sodium polysulfide solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 1299-1319.
- Cornett R.J., Chant L. et Link D. (1984) Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes. *Water Poll. Res. J. Canada*, **19**, (2) 97-109.
- Davies P.H., Goettl J.P. Jr. et Sinley J.R. (1978) Toxicity of silver to rainbow trout. *Water Res.*, **12**, 113-117.
- Dzombak D.A. et Morel F.M.M. (1990) *Surface Complexation Modeling*. Wiley.
- Eisler R. (1996) *Silver Hazards to Fish, Wildlife and Invertebrates: A Synoptic Review*. Contaminant Hazard Reviews Report 32, U.S. Department of the Interior, National Biological Service, 44 p.
- Fisher N.S. et Hook S.E. (1997) Silver accumulation and toxicity in marine and freshwater zooplankton. Dans: *5th International Conference on Transport, Fate and Effects of Silver in the Environment (Argentum V)*. Andren A.W. et Bober T.W., Madison, USA, 325-332.
- Fisher N.S., Teyssié J.-L., Fowler S.W. et Wang W.-X. (1996) Accumulation and retention of metals in mussels from food and water: A comparison under field and laboratory conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3232-3242.
- Fortin C. et Campbell P.G.C. (2000) Silver uptake by the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* in relation to chemical speciation : influence of chloride. *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**, (11) 2769-2778.
- Freeman R.A. (1979) Ecological kinetics of silver in an alpine lake ecosystem. Dans: *Aquatic toxicology: Proceedings of the second annual symposium on aquatic toxicology*. Marking L.L. et Kimerle R.A., ASTM Special Technical Publication 667, Philadelphie, 342-358.
- Gallon C., Tessier A. et Gobeil C. (2004a) Modeling the diagenesis and mobility of lead in the sediments of a Canadian Shield Lake. *Geochim. Cosmochim. Acta (sous presse)*.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. et Beaudin L. (2004b) Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian lake : interferences from stable Pb isotopes. (soumis à *Geochim. Cosmochim. Acta*).
- Galloway J.N. et Likens G.E. (1979) Atmospheric enhancement of metal deposition in Adirondack lake sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **24**, (3) 427-433.
- Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchok H.L. et McLean R.A.N. (1982) Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment. *Atmosph. Environ.*, **16**, (7) 1677-1700.

- Gauthier Y. (1999) Données statistiques, *Annuaire des minéraux du Canada 1999*, Ressources Naturelles Canada.
- Gobeil C. (1999) Silver in sediments from the St-Lawrence River and Estuary and the Saguenay Fjord. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2953-2957.
- Greenwood N.N. et Earnshaw A. (1998) *Chemistry of the Elements*, 2^{ième} éd., Butterworth-Heinemann.
- Griscom S.B. et Fisher N.S. (2002) Uptake of dissolved Ag, Cd and Co by the clam *Macoma balthica*: Relative importance of overlying water, oxic pore water and burrow water. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2471-2478.
- Guinasso N.L. et Schink D.R. (1975) Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments. *J. Geophys. Res.* **80**, 3032-3043.
- Hare L., Carignan R. et Huerta-Diaz M. (1994) A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 1653-1668.
- Heit M., Tan Y., Klusek C. et Burke J.C. (1981) Anthropogenic trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in sediment cores from two lakes in the Adirondack acid lake region. *Water, Air Soil Pollut.* **15**, 441-464.
- Heyvaert A.C., Reuter J.E., Slotton D.G. et Goldman C.R. (2000) Paleolimnological reconstruction of historical atmospheric lead and mercury deposition in Lake Tahoe, California-Nevada. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3588-3597.
- Hogstrand C. et Wood C.M. (1998) Towards a better understanding of the bioavailability, physiology and toxicity of silver in fish: Implications for water quality criteria. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 547-561.
- Hook S.E. et Fisher N.S. (2000) Sublethal effects of silver in zooplankton: Importance of exposure pathways and implications for toxicity testing. *Environ. Toxicol. Chem.*, **20**, (3) 568-574.
- Hornberger M., Luoma M.S., Cain D., Parchaso F., Brown C., Bouse R., Wellise C. et Thompson J. (1999a) *Bioaccumulation of the metals by the bivalve Macoma balthica at a site in South San Francisco Bay between 1977 and 1997: Long term trends and associated biological effects with changing pollutant loadings*. USGS Open File Report, USA, 99-155.
- Hornberger M., Luoma S., Van Geen A., Fuller C. et Anima R. (1999b) Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Mar. Chem.*, **64**, 39-55.
- Huh C.-A. (1996) Fluxes and budgets of anthropogenic metals in the Santa Monica and San Pedro Basins off Los Angeles : review and reassessment. *Sci. Total Environ.*, **179**, 47-60.

- Kada J. et Heit M. (1992) The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd and the radionuclides ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in lake sediments of the Adirondack region, USA. *Hydrobiologia*, **246**, 231-241.
- Keating J. (1997) Argent, *Annuaire des minéraux du Canada 1997*, Ressources Naturelles Canada.
- Klapwijk P., le Roux H., Walker P., Newman P., Alway B., Meader N., Spencer T. et Atkinson B. (2002) *World Silver Survey 2002*, The Silver Institute, Washington D.C., 88 p.
- Klapwijk P., Walker P., Newman P., Alway B., Meader N., Spencer T. et Atkinson B. (2003) *World Silver Survey 2003*, The Silver Institute, Washington D.C., 88 p.
- Kramer J.R., Benoît G., Bowles K.C., DiToro D.M., Herrin R.T., Luther III G.W., Manolopoulos H., Robillard K.A., Shafer M.M. et Shaw J.R. (2002) Environmental Chemistry of Silver. Dans : *Silver in the environment: Transport, Fate and Effects*. Andren A.W. et Bober T.W. SETAC Press, Florida, 1-25.
- Kristensen E. (1988) Benthic fauna and biogeochemical processes in marine sediments : Microbial activities and fluxes. Dans : *Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments*. Blackburn, T.H. et Sørensen J., Wiley, 275-299.
- Langston W.J. et Burt G.R. (1994) Bioindicators of Ag bioavailability in UK estuaries. Dans: *2nd International Conference on the Transport, Fate and Effects of Silver in the environment (Argentum II)*, Andren A.W. et Bober T.W., Madison, USA, 125-130.
- Levasseur B., Mercier G. et Blais J.-F. (2003) Optimisation d'un procédé hydrométallurgique de décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. Dans : *Comptes rendus 19^{ième} Congrès de l'Est du Canada de l'Association canadienne sur la qualité de l'eau*. Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Sherbrooke, p.62.
- Li Y.-H. et Gregory S. (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 703-714.
- Lortie J. (2002) L'incinérateur de Québec, l'éléphant blanc devenu bête noire. *Bulletin d'information du CRE-Capitale nationale*, **16**, (4) 9-10.
- Luoma S.N. et Bryan G.W. (1981) A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Sci. Total Environ.*, **17**, 165-196.
- Luoma S.N., Ho Y.B. et Bryan G.W. (1995) Fate, bioavailability and toxicity of silver in estuarine environments. *Mar. Pollut. Bull.*, **31**, (1-3) 44-54.

- Luoma S.N., Hogstrand C., Bell R.A., Bielmyer G.K., Galvez F., LeBlanc G.A., Lee B.-G., Purcell T.W., Santore R.C., Santschi P.H. et Shaw J.R. (2002) Biological Processes. Dans : *Silver in the environment: Transport, Fate and Effects*. Andren A.W. et Bober T.W. SETAC Press, Florida, 65-95.
- Matisoff G. et Wang X. (2000) Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators : Midges (Chironomidae :Diptera) and mayflies (Ephemeroidea :Ephemeroptera). *J. Great Lakes Res.*, **26**, 174-182.
- Mecray E.L., King J.W., Appleby P.G. and Hunt A.S. (2001) Historical trace metal accumulation in the sediments of an urbanized region of the Lake Champlain watershed, Burlington, Vermont. *Water, Air Soil Pollut.*, **125**, 201-230.
- McGeer J.C. et Wood C.M. (1998) Protective effects of water Cl⁻ on physiological responses to water-borne silver in rainbow trout. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, **55**, 2447-2454.
- McMullen M. et Birchfield G. (2001) Revue générale, *Annuaire des minéraux du Canada 2001*, Ressources Naturelles Canada.
- Ministère de l'environnement du Québec (2004) Loi sur la qualité de l'environnement, 1972; www.menv.gouv.qc.ca/air/qualite/air.pdf.
- Ministère de l'environnement du Québec (2004) Règlement sur la qualité de l'atmosphère, 1979; www.menv.gouv.qc.ca/air/qualite/air.pdf.
- Morgan I.J., Henry R.P. et Wood C.M. (1997) The mechanism of acute silver nitrate toxicity in freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) is inhibition of gill Na⁺ and Cl⁻ transport. *Aquat. Toxicol.*, **38**, 145-163.
- Norton S.A. et Kahl J.S. (1991) Progress in understanding the chemical stratigraphy of metals in lakes sediments in relation to acidic precipitation. *Hydrobiologia*, **214**, 77-84.
- Nriagu J.O. (1986) The Role of the Oceans as a Waste Disposal Option. Dans :Metal pollution in the Great Lakes in Relation to Their Carrying Capacity. Kullenberg G., New York, 441-448.
- Pacyna J.M., Scholtz M.T. et Li Y.-F. (1995) Global budget of trace metal sources. *Environ. Rev.*, **3**, 145-159.
- Perron A., Tessier A. et Gobeil C. (Résultats non publiés) Institut national de la recherche scientifique – Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, Ste-Foy, Québec, Canada.
- Purcell T.W. et Peters J.J. (1998) Sources of silver in the environment. *Environ. Toxicol. Chem.* **17**, (4) 539-546.
- Ratté H.T. (1999) Bioaccumulation and toxicity of silver compounds : a review. *Environ. Toxicol. Chem.* **18**, (1) 89-108.

- Robbins J.A. (1978) Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. Dans : *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Nriagu J.O., Elsevier, 285-393.
- Rouleau C., Gobeil C. et Tjälve H. (2000) Accumulation of silver from the diet in two marine benthic predators: The snow crab (*Chionoecetes opilio*) and american plaice (*Hippoglossoides platessoides*). *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**, (3) 631-637.
- Sanders J.G., Abbe G.R. et Riedel G.F. (1990) Silver uptake and subsequent effects on growth and species composition in an estuarine community. *Sci. Total Environ.*, **97/98**, 761-769.
- Sanders J.G. et Cibik S.J. (1988) Response of Chesapeake Bay phytoplankton communities to low levels of toxic substances. *Mar. Pollut. Bull.*, **19**, 439-444.
- Schecher, W.D. et McAvoy, D.C. (1998) MINEQL+: A Chemical Equilibrium Modelling System, Version 4.0 for Windows, Environmental Research software, Hallowell, ME.
- Schmittschmitt J.P., Shaw J.R. et Birge W.J. (1996) Effects of silver on green algae and prospects for trophic transfer. Dans: *4th International Conference on Transport, Fate and Effects of Silver in the Environment (Argentum IV)*. Andren A.W. et Bober T.W., Madison, USA, 317-324.
- Schwarzenbach G. et Widmer M. (1966) Die Löslichkeit von Metallsulfiden II. Silbersulfid. *Helv Chim. Acta*, **49**, 111-123.
- Shafer M.M., Overdier J.T. et Armstrong D.E. (1998) Removal, partitioning and fate of silver and other metals in wastewater treatment plants and effluent-receiving streams. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 630-641.
- Shi D., Blackmore G. et Wang W.-H. (2003) Effects of aqueous and dietary preexposure and resulting body burden on silver biokinetics in the green mussel *Perna viridis*. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 936-943.
- Smith R.M. et Martel A.E. (1997) NIST critically selected stability constants of metal constants databases. *NIST Database 46, Version 3.0*. Std. Ref. Pgm, Gaithersburg MD, USA.
- Stefansson A. et Seward T.M. (2003) Experimental determination of the stability and stoichiometry of sulphide complexes of silver(I) in hydrothermal solutions to 400°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, (7) 1395-1413.
- Stumm W. et Morgan J.J. (1996) *Aquatic Chemistry*, 3^{ième} édition, Wiley.
- The Silver Institute, 03/07/03, <http://www.silverinstitute.org/uses.html>.
- Tipping E. (2002) *Cation binding by humic substances*. Cambridge University Press.

- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1980) *Ambient water quality criteria for silver*. USEPA Report 440/5-80-071, 212 p.
- U.S. Public Health Service (USPHS) (1990) *Toxicological profile for silver*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry TP-90-24, 145 p.
- Veron A., Church T.M., Patterson C.C., Erel Y. et Merrill J.T. (1992) Continental origin and industrial sources of trace metals in the northwest atlantic troposphere. *J. Atmosph. Chem.*, **14**, 339-351.
- Wang, F., Tessier, A. et Buffle, J. (1998). Voltammetric determination of elemental sulfur in pore waters. *Limnol. Oceanogr.*, **43**, (6) 1353-1361.
- Webb N.A. et Wood C.M. (1998) Physiological analysis of the stress response associated with acute silver nitrate exposure in freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.*, **17**, 579-588.
- Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, (7) 1217-1232.
- Wen L.S., Santschi P.H., Gill G.A., Paternostro C.L. et Lehman R.D. (1997) Colloidal and particulate silver in river and estuarine waters of Texas. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 723-731.
- Wen L.S., Santschi P.H., Gill G.A. et Tang D. (2002) Silver concentrations in Colorado, USA, watersheds using improved methodology. *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**, (10) 2040-2051.
- Wingert-Runge B. et Andren A.W. (1995) Comparison of laboratory and field partitioning of silver in natural waters. Dans: *3rd International Conference on Transport, Fate and Effects of Silver in the Environment (Argentum III)*; Andren A.W. et Bober T.W., Madison, USA, 195-200.
- Wood C.M., Hogstrand C., Galvez F. et Munger R.S. (1996) The physiology of water-borne silver toxicity in freshwater rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) 1. The effects of ionic Ag^+ . *Aquat. Toxicol.*, **35**, 93-109.
- Zhang, H. et Davison, W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurements of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.*, **67**, 3391-3400.

7 ANNEXE

Le tableau 7.1 résume les résultats d'analyse de Ag, Fe, Mn et du carbone organique par ICP-MS dans chacune des carottes de sédiments du lac Tantaré et du lac Vose. Les tableaux 7.2 et 7.3 rassemblent quant à eux les résultats d'analyse des eaux interstitielles échantillonnées par dialyse *in situ* pour Ag et plusieurs autres éléments ainsi que les mesures de pH pour le lac Tantaré et le lac Vose respectivement.

Tableau 7.1 Résultats d'analyses des sédiments des lacs Tantaré et Vose. (*Témoins de digestion soustraits*)

Profondeur (cm)	Lac Tantaré				Lac Vose			
	{Ag} nmole.g ⁻¹	{Fe} mmole.g ⁻¹	{Mn} µmole.g ⁻¹	{C _{org} } %	{Ag} nmole.g ⁻¹	{Fe} mmole.g ⁻¹	{Mn} µmole.g ⁻¹	{C _{org} } %
0.25	2.81±0.04	0.968	1.56	23.8	7.65±0.05	0.611	20.18	24.6
0.75	2.9±0.1	0.740	1.44	23.5	7.2±0.1	0.464	14.49	22.5
1.25	3.51±0.03	0.520	1.48	23.4	7.67±0.05	0.441	11.17	22.7
1.75	4.17±0.05	0.421	1.51	22.7	9.10±0.03	0.462	10.96	23.5
2.25	4.40±0.04	0.368	1.50	22.6	10.53±0.04	0.496	10.05	24.8
2.75	4.60±0.07	0.352	1.51	22.5	11.2±0.1	0.527	9.41	24.4
3.25	4.33±0.06	0.342	1.57	22.5	10.33±0.08	0.562	9.63	24.0
3.75	4.24±0.04	0.295	1.48	23.0	11.3±0.1	0.549	9.20	23.4
4.25	3.04±0.01	0.271	1.45	23.2	11.73±0.04	0.522	8.86	22.9
4.75	3.49±0.06	0.259	1.46	23.9	12.44±0.08	0.511	9.13	23.1
5.25	3.74±0.03	0.254	1.40	23.6	12.42±0.05	0.496	9.48	23.0
5.75	3.49±0.05	0.237	1.47	24.3	13.3±0.1	0.512	9.53	23.2
6.25	3.11±0.03	0.231	1.44	24.2	15.01±0.2	0.541	9.58	23.2
6.75	2.74±0.05	0.221	1.43	24.5	16.6±0.1	0.520	9.40	23.4
7.25	2.51±0.08	0.213	1.39	25.4	16.6±0.2	0.525	9.77	22.7
7.75	2.18±0.05	0.211	1.36	25.1	16.43±0.05	0.497	8.70	21.9
8.25	1.76±0.05	0.208	1.28	25.3	15.2±0.1	0.505	8.31	21.5
8.75	1.72±0.06	0.214	1.34	25.3	12.16±0.06	0.483	8.31	21.3
9.25	1.61±0.03	0.208	1.34	25.5	11.15±0.03	0.433	8.11	21.7
9.75	1.40±0.02	0.207	1.30	25.3	11.68±0.05	0.412	8.17	21.6
10.25	1.37±0.03	0.204	1.30	25.4	11.7±0.1	0.430	8.65	21.7
10.75	1.22±0.01	0.196	1.23	25.7	10.9±0.1	0.400	8.42	21.8
11.25	0.96±0.02	0.192	1.30	25.5	9.87±0.05	0.393	8.60	21.9
11.75	0.86±0.03	0.192	1.33	25.8	8.73±0.09	0.376	8.58	21.3
12.50	1.20±0.05	0.190	1.33	25.3	7.11±0.04	0.376	8.55	21.7
13.50	0.82±0.02	0.190	1.32	24.8	6.44±0.07	0.388	8.88	21.8
14.50	0.70±0.01	0.203	1.53	24.2	5.45±0.09	0.366	8.69	21.9
15.50	0.64±0.02	0.189	1.34	24.7	3.50±0.04	0.385	8.52	21.7
16.50	0.90±0.02	0.183	1.29	25.0	2.20±0.07	0.392	8.81	21.7
17.50	0.68±0.02	0.186	1.42	25.0	2.1±0.1	0.368	9.29	21.8
18.50	0.66±0.04	0.185	1.43	25.1	1.56±0.04	0.354	9.56	22.4
19.50	0.58±0.04	0.181	1.43	25.1	0.99±0.03	0.343	9.87	23.2
20.50	0.59±0.02	0.182	1.42	24.9	0.53±0.02	0.317	10.07	23.0
21.50	0.64±0.02	0.181	1.40	25.2	0.79±0.08	0.274	10.49	24.4
22.50	0.68±0.01	0.181	1.40	25.1	1.00±0.03	0.265	10.86	25.0
23.50	0.61±0.03	0.183	1.46	25.1	0.44±0.01	0.272	11.07	24.9
24.50	---	---	---	---	0.19±0.07	0.274	10.97	24.8

Tableau 7.2 Résultats d'analyses des eaux interstitielles du lac Tantaré. (*Témoins de terrain soustraits*)

Prof. (cm)	[Ag] pM	[Fe] μM	[Mn] μM	[SO ₄] μM	Σ[S II] μM	[S _n] μM	[CID] mM	[Na] μM	[Mg] μM	[Al] μM	[K] μM	[Ca] μM	[Cl] μM	[Zn] μM	pH
-4.5	8.92	1.65	0.49	32.3	-	-	0.55	18.9	9.27	3.23	6.04	25.18	6.76	0.062	5.79
-3.5	10.62	1.92	0.46	32.1	-	-	0.49	18.3	8.60	3.38	5.94	28.45	5.61	0.058	5.79
-2.5	11.45	3.60	0.53	31.9	-	-	0.51	20.0	9.88	3.14	6.40	29.80	9.59	0.067	5.82
-1.5	12.43	6.46	0.55	31.6	-	-	0.49	19.9	9.84	3.19	6.39	37.30	6.21	0.056	5.84
-0.5	12.83	55.8	0.56	33.6	0.01	-	0.53	20.6	10.01	3.58	6.58	38.77	6.49	0.064	6.03
0.5	13.54	83.3	0.52	32.7	0.05	-	0.60	21.9	9.64	3.64	6.39	41.05	5.51	0.071	6.15
1.5	8.20	64.0	0.56	30.5	0.01	-	0.55	21.9	10.32	3.72	6.84	44.66	5.44	0.049	6.14
2.5	11.86	49.2	0.56	28.5	0.90	0.20	0.62	20.7	10.30	3.58	6.56	45.79	6.04	0.048	6.32
3.5	13.32	42.7	0.57	24.5	2.79	1.08	0.67	20.7	10.24	4.62	6.56	45.01	5.15	0.046	6.36
4.5	19.48	46.4	0.62	19.2	6.13	2.27	0.69	23.6	11.06	4.44	7.47	68.63	5.54	0.038	6.41
5.5	18.87	43.2	0.61	9.89	6.08	2.13	0.76	22.8	10.83	4.19	7.36	58.61	5.34	0.032	6.46
6.5	24.22	47.1	0.66	7.29	4.85	1.64	0.77	25.6	11.57	5.02	7.19	68.00	5.29	0.021	6.47
7.5	22.28	54.0	0.72	7.59	3.49	1.34	0.84	23.3	12.44	5.10	7.51	68.14	5.56	0.014	6.47
8.5	22.18	52.9	0.73	7.63	2.88	0.85	0.86	23.1	12.43	4.98	7.50	69.60	5.05	0.014	6.45
9.5	19.83	51.7	0.75	8.07	2.18	0.78	0.88	22.1	12.04	5.35	7.33	71.84	5.36	0.012	6.45

Tableau 7.3 Résultats d'analyses des eaux interstitielles du lac Vose. (*Témoins de terrain soustraits*)

Prof. (cm)	[Ag] pM	[Fe] μM	[Mn] μM	[SO ₄] μM	Σ[S II] μM	[S _n] μM	[CID] mM	[Na] μM	[Mg] μM	[Al] μM	[K] μM	[Ca] μM	[Cl] μM	pH
-2.5	1.25	52.35	10.44	51.84	0.39	0.22	0.68	25.72	20.60	5.31	3.27	109.44	5.69	6.54
-1.5	0.73	55.15	10.64	49.74	0.59	0.31	0.67	25.33	20.47	5.34	3.28	107.71	7.86	6.54
-0.5	0.57	59.25	10.90	46.65	0.74	0.83	0.67	25.20	20.38	5.71	3.32	115.77	8.02	6.56
0.5	0.95	66.54	11.41	41.20	0.80	1.70	0.71	25.10	20.46	6.35	3.36	115.94	7.67	6.64
1.5	3.86	84.85	12.62	9.78	3.94	4.97	1.14	25.20	20.43	6.96	3.52	130.67	9.03	6.79
2.5	5.79	150.76	17.36	4.04	1.60	2.58	1.38	25.08	21.27	6.70	3.96	187.66	10.52	6.81
3.5	5.02	176.69	19.55	3.82	1.05	1.75	1.52	25.13	23.38	6.46	4.28	195.36	11.22	6.79
4.5	5.27	183.30	19.71	3.83	0.95	1.72	1.55	25.76	25.15	6.34	4.67	197.23	9.30	6.76
5.5	8.16	188.27	19.48	4.74	0.91	1.54	1.57	26.53	26.59	6.60	5.02	200.67	9.99	6.75
6.5	6.38	185.62	18.52	3.91	1.02	1.50	1.77	26.44	27.17	6.78	5.24	195.76	9.02	6.74
7.5	6.96	186.18	18.12	3.93	0.89	1.05	1.94	26.84	28.12	6.92	5.46	197.93	13.32	6.70
8.5	8.47	184.29	17.54	3.69	0.96	0.82	1.94	27.07	28.82	7.14	5.67	201.06	10.83	6.72
9.5	9.15	184.15	17.16	3.84	0.70	0.87	2.06	27.47	29.70	7.06	5.90	203.15	12.51	6.72
10.5	8.92	182.90	16.98	4.03	0.59	0.61	2.05	28.02	30.85	6.64	6.13	206.40	13.92	6.72
11.5	9.81	181.48	16.75	4.03	0.17	0.82	2.05	28.47	31.67	6.71	6.32	211.56	13.92	6.72