

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

**RECONSTITUTION DE LA CHRONOLOGIE DU DÉPÔT ATMOSPHÉRIQUE DU
GALLIUM ET DU GERMANIUM DANS LES SÉDIMENTS DE LACS DU QUÉBEC
MÉRIDIONAL**

Par
Antony Laberge

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maîtrise es sciences M.Sc.
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Prof. Jean Carlos Montero Serrano UQAR
Examineur interne	Prof. Claude Fortin INRS-ETE
Directeur de Recherche	Prof. Charles Gobeil INRS-ETE
Co-directeur de recherche	Prof. André Tessier INRS-ETE

Août 2016

© Droits réservés d'Antony Laberge, 2016

REMERCIEMENTS

Je remercie sincèrement Charles Gobeil pour m'avoir supervisé et conseillé au cours de mes deux stages d'été et de ma maîtrise. Il fut un mentor exceptionnel de par sa rigueur, sa patience et sa très grande disponibilité. Je suis très reconnaissant de tout le temps qu'il a consacré à me transmettre de précieuses connaissances au niveau de l'écriture et de la recherche scientifique qui me seront utiles tout au long de ma carrière.

Je tiens aussi à souligner la contribution de mon co-directeur de recherche André Tessier à mon apprentissage. De par son immense expertise, ce chercheur d'exception a grandement contribué à mon développement en tant que jeune scientifique.

J'aimerais aussi remercier sincèrement les professeurs Jean-Carlos Montero-Serrano et Claude Fortin pour le temps qu'ils ont consacré à l'évaluation de mon mémoire de maîtrise.

Je n'aurais probablement jamais atteint les objectifs de mon projet de maîtrise sans l'aide que j'ai reçue du personnel professionnel et technique de l'INRS-ETE. Je souhaite donc remercier Lise Rancourt (conseils et échantillonnage), Julie Perreault (analyses ICP-MS), Philippe Girard (minéralisation et échantillonnage), Jean-François Dutil et Anissa Bensadoune (analyses ICP-AES).

J'aimerais aussi remercier mes collègues François Clayer et Alexandre Royer-Lavallée du groupe de biogéochimie.

Je voudrais finalement remercier ma famille, mes amis et ma copine pour m'avoir supporté et encouragé tout au long de mon parcours universitaire.

RÉSUMÉ

Le gallium (Ga) et le germanium (Ge) sont deux métaux traces dont l'utilisation et l'extraction vont s'accroître dans les prochaines années. Cependant, la géochimie aquatique et la contamination de l'environnement par ces deux éléments demeurent très peu documentées dans la littérature. Dans cette étude, les eaux interstitielles des sédiments de plusieurs lacs du Québec méridional ont été analysées pour le Ga, le Ge et plusieurs autres solutés. Des carottes de sédiment des mêmes lacs et de quelques autres, lesquelles avaient été antérieurement datées à l'aide des isotopes ^{210}Pb et ^{137}Cs , ont été analysées pour déterminer les teneurs en Ga et Ge. Les lacs se trouvent dans quatre régions du Québec, soit l'Abitibi, les environs de la ville de Québec, le Bas-Saint-Laurent et la Gaspésie. Dans ces lacs, dont les bassins versants sont inhabités et inexploités, les contaminants s'y trouvant ne peuvent que provenir de l'atmosphère.

La modélisation thermodynamique des résultats prédit que le Ga est majoritairement complexé avec les acides fulviques dans les eaux interstitielles des sédiments. Le transport réactif du Ga modélisé à l'aide de l'équation unidimensionnelle de la diagenèse des solutés dans les eaux interstitielles a permis de déterminer des zones de solubilisation et de fixation du Ga dans la colonne de sédiment et de quantifier les taux net des réactions. Nos observations suggèrent que la remobilisation du Ga dissous pourrait se produire lors de la dissolution réductive des oxyhydroxydes de Fe et de Mn. Bien que le Ga soit impliqué dans des réactions diagénétiques, sa redistribution post-dépôt calculée à partir des vitesses nettes de réactions s'avère infime. Les concentrations en Ge dans les eaux interstitielles étaient par ailleurs toujours inférieures à la limite de détection (0,48 nM). En comparant les profils de Ge dissous avec ceux d'autres éléments connus pour être peu mobiles aux mêmes sites, nous avons pu estimer que les teneurs du Ge redistribué dans la colonne de sédiment pendant la diagenèse précoce étaient négligeables.

Les variations chronologiques de la retombée atmosphérique du Ga et du Ge d'origine anthropique dans les sédiments des lacs étudiés ont été reconstituées. Les flux du dépôt atmosphérique du Ga et du Ge sont significativement plus élevés dans les lacs de l'Abitibi et de la région de la ville de Québec que dans ceux du Bas-Saint-Laurent et de la Gaspésie. Dans les lacs abitibiens, les flux atteignent des valeurs maximales vers la

fin des années 1970 et la fonderie de Rouyn-Noranda est vraisemblablement la source la plus importante de la contamination en Ga et Ge. Dans les lacs de la région de Québec, les dépôts atmosphériques en Ga et Ge ont atteint des sommets entre 1950 et 1970 et ont diminué au cours des décennies subséquentes. La combustion du charbon pour le chauffage domestique a probablement constitué une source de contamination importante en Ga et Ge dans ces lacs.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ.....	v
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX	xi
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Informations générales	3
1.1.1 Caractéristiques chimiques du Ga.....	3
1.1.2 Caractéristiques chimiques du Ge	3
1.2 Notion de géochimie	5
1.2.1 Le Ga et le Ge en tant que contaminants émergents.....	5
1.2.2 Suivi de l'évolution des contaminants dans l'environnement.....	6
1.3 Objectifs.....	9
2. MÉTHODES.....	11
2.1 Sites d'étude.....	11
2.2 Échantillonnage	15
2.2.1 Phase aqueuse	15
2.2.2 Carottage	16
2.3 Analyse.....	16
2.3.1 Eau interstitielle	16
2.3.2 Phase solide.....	18
3. RÉSULTATS	21

3.1 Profils des solutés dans les eaux interstitielles.....	21
3.2 Spéciation du Ga	25
3.3 Profils du Ga dans les sédiments.....	29
3.3.2 Profils du Ge dans les sédiments	33
4. DISCUSSION.....	35
4.1 Modélisation diagénétique des profils du Ga aqueux	35
4.2 Hypothèses sur les réactions impliquant le Ga dans les sédiments	39
4.2.1 Réactions conduisant à la remobilisation du Ga	40
4.2.2 Réactions conduisant à une fixation du Ga.....	40
4.3 Redistribution post-dépôt du Ga et du Ge	41
4.4 Flux de Ga entrant et sortant de la couche de sédiment de surface (0-0,5 cm)....	43
4.5 Reconstitution de la chronologie du dépôt atmosphérique du Ga et du Ge	44
4.6 Inventaires du Ga et du Ge d'origine anthropique dans les sédiments.....	49
5. CONCLUSION.....	51
BIBLIOGRAPHIE.....	52
ANNEXES.....	59

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Log des concentrations de l'ion libre Ga^{3+} et des hydroxo-complexes de Ga en fonction du pH dans l'eau pure. Cette figure a été construite à partir des équations et des constantes thermodynamiques suivantes : 1) $\text{Ga}^{3+} + \text{OH}^- = \text{Ga}(\text{OH})^{2+}$ ($\text{pK}_1=-11,15$; Benezeth *et al.* (1997)), 2) $\text{Ga}^{3+} + 2 \text{OH}^- = \text{Ga}(\text{OH})_2^+$ ($\text{pK}_2=-20,72$; Benezeth *et al.* (1997)), 3) $\text{Ga}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Ga}(\text{OH})_3$ ($\text{pK}_3=-30,06$; Benezeth *et al.* (1997)), 4) $\text{Ga}^{3+} + 4 \text{OH}^- = \text{Ga}(\text{OH})_4^-$ ($\text{pK}_4=-39,4$; Baes & Mesmer (1986)), 5) $\text{GaOOH}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ga}^{3+} + 3 \text{OH}^-$ ($\text{pK}_5=39,1$; Wood & Samson (2006)).4

Figure 2.1 : Localisation des lacs étudiés dans la région de l'Abitibi, de la ville de Québec, de la réserve faunique Duchénier et de la région de Murdochville en Gaspésie. Carte modifiée à partir de celle proposée par Tessier *et al.* (2014). 14

Figure 3.1 : Profils verticaux des concentrations en Ga, Fe, Mn, SO_4 , $\Sigma\text{S}(\text{-II})$ et COD dans les eaux interstitielles des lacs Vose, Tantaré (bassins A et B), Bédard et Syndicat. Les traits pointillés représentent l'interface eau-sédiment. Les profils des solutés identifiés par une même couleur proviennent d'un même dialyseur.24

Figure 3.2 : Régressions linéaires entre les pK_{MA} utilisées par WHAM 7 pour la formation de complexes de divers métaux avec les acides fulviques (a) et humiques (b) et les coefficients d'Irwing-Rossotti pour des ligands possédant des oxygènes donneurs d'électrons négativement chargés.27

Figure 3.3 : Régression linéaire entre le log de la constante de formation de complexes de Ga avec des ligands monodentates contenant des oxygènes donneurs d'électrons négativement chargés ($\log K_{\text{Ga-L}}$) en fonction du log des constantes de protonation de chacun de ces ligands ($\log K_{\text{H-L}}$).27

Figure 3.4 : Profils verticaux de la teneur en Ge (\circ) et du rapport molaire Ge/Al (\bullet) dans les sédiments des lacs étudiés. Les traits pointillés représentent l'horizon correspondant à l'année 1850 telle que déterminés par la méthode de datation au ^{210}Pb34

Figure 4.1 : Taux net de réaction du Ga (***RnetGa***; traits rouges) et profils simulés (traits bleus; les valeurs de r^2 sont affichées) de la moyenne des concentrations mesurées

(cercle vides) du Ga dans les eaux interstitielles des sédiments des lacs Vose, Tantaré, Bédard et du Syndicat. Les traits pointillés horizontaux représentent l'interface eau-sédiment tandis que les traits pointillés verticaux représentent un *RnetGa* nul.38

Figure 4.2 : Indice de saturation (IS) du GaOOH(s) dans les eaux interstitielles des lacs du Syndicat, Tantaré, Vose et Bédard en fonction de la profondeur.41

Figure 4.3 : Chronologie du dépôt atmosphérique du Ga et du Ge d'origine anthropique dans les lacs de chacune des régions, soit celles de l'Abitibi (a, e), des environs de la ville de Québec (b, f), du Bas-Saint-Laurent (c, g) et de la Gaspésie (d, h).46

Figure 4.4 : Inventaires du Ga et du Ge d'origine anthropique dans les sédiments des différents lacs.50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Localisation et caractéristiques des lacs étudiés.....	13
Tableau 3.1 : Concentrations en Ga dans des eaux naturelles provenant de différents sites d'étude.....	22
Tableau 3.2 : Constantes d'équilibre thermodynamique des réactions considérées pour le calcul de la spéciation du Ga dans les eaux interstitielles des sédiments.	26
Tableau 3.3 : Fraction moyenne du Ga dissous dans les eaux interstitielles associées aux acides humiques (HA) et fulviques (FA) dans les différents lacs.	28
Tableau 4.1 : Flux du Ga à l'interface eau-sédiment aux lacs Vose, Bédard, Tantaré (bassins A et B) et du Syndicat.	44

1. INTRODUCTION

Le Ga et le Ge sont des métaux traces dont la demande mondiale n'a cessé de croître ces dernières années, surtout pour la production de biens dans le secteur des hautes technologies. Le Ga entre notamment dans la fabrication de semi-conducteurs, de cellules photovoltaïques en couches minces, de lasers, de transistors et de diodes électroluminescentes. Ce métal est en outre d'un grand intérêt du fait de sa grande plage de température à l'état liquide (29,76°C à 2204°C) et de sa faible pression de vapeur, ce qui explique qu'il soit utilisé pour la fabrication de thermomètres pour les très hautes températures. Comme le Ga, le Ge entre aussi dans la fabrication de semi-conducteurs de très grande efficacité et de transistors. Il sert aussi à produire des fibres optiques et des catalyseurs destinés à l'industrie des polymères (European Commission, 2010; Lide, 2005; Lovik *et al.*, 2015; Moss *et al.*, 2011; U.S. Department of Energy, 2011; Wood & Samson, 2006; Zepf *et al.*, 2014).

Le Ga est le 31^e élément le plus abondant de la croûte terrestre, où sa teneur moyenne est de $17,5 \pm 0,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (Rudnick & Gao, 2014). On le retrouve entre autres en teneurs relativement élevées dans des espèces minérales telles que la diaspore, la sphalérite et la bauxite (Lide, 2005). D'autres minéraux sulfurés que la sphalérite sont aussi enrichis en Ga (Wood & Samson, 2006). Avec une teneur moyenne de $1,4 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ (Rudnick & Gao, 2014), le Ge se classe pour sa part au 52^e rang des éléments pour son abondance dans la croûte terrestre où il est davantage présent dans des espèces minérales comme l'argyrodite, la germanite, les minéraux de zinc, les minéraux sulfurés et le charbon (Bernstein, 1985; Lide, 2005; Wood & Samson, 2006). Le Ga est un sous-produit obtenu du traitement de minerais riches en aluminium (bauxite) et en zinc (sphalérite) tandis que le Ge est issu du traitement de minerais de zinc ou à l'occasion du charbon (Atwater *et al.*, 2011; U.S. Department of Energy, 2011; Wood & Samson, 2006; Zepf *et al.*, 2014). Il est à noter que le Ga ne s'obtient pas présentement à partir du recyclage de matériaux usés, bien que cette avenue soit reconnue pour avoir beaucoup de potentiel. Par contre, le Ge est récupéré dans 30% des fibres optiques usées à l'échelle mondiale (European Commission, 2010; U.S. Geological Survey, 2012; Zepf *et al.*, 2014). La demande annuelle mondiale pour ces deux métaux utilisés dans diverses technologies émergentes était de 28 tonnes en 2006 et devrait s'accroître en

2030 à 603 et 220 tonnes respectivement pour le Ga et le Ge (European Commission, 2010).

Du fait qu'ils sont indispensables à la fabrication d'appareils électriques et électroniques de pointe (Karlsson *et al.*, 2007), le Ga et le Ge sont désormais considérés comme des éléments « critiques et stratégiques » par les États-Unis (U.S. Department of Energy, 2011; U.S. Geological Survey, 2012), la Grande-Bretagne (British Geological Survey, 2015) et l'Union Européenne (European Commission, 2010). En effet, ils sont essentiels aux économies des pays technologiquement avancés et plusieurs d'entre eux craignent un manque d'approvisionnement dans un avenir rapproché, dû notamment à une forte croissance de la demande et pour des raisons géopolitiques. On s'inquiète entre autres qu'environ 70% de la production mondiale en Ga et en Ge soit assurée par un seul pays, en l'occurrence la Chine (European Commission, 2010; Zepf *et al.*, 2014). Afin de diminuer les risques d'une rupture d'approvisionnement, de nombreux pays recommandent l'exploitation de nouveaux gisements et encouragent la récupération du Ga et du Ge de matériaux usés qui en contiennent (British Geological Survey, 2015; European Commission, 2010; Moss *et al.*, 2011; U.S. Department of Energy, 2011; U.S. Geological Survey, 2012). Cette augmentation de la production dans un avenir rapproché pourrait éventuellement occasionner une contamination de l'environnement en Ga et en Ge. Il est à noter que les connaissances sur la bioaccumulation et la toxicité de ces éléments en milieu naturel, de même que sur leur comportement géochimique sont très peu développées présentement (Wood & Samson, 2006).

1.1 Informations générales

1.1.1 Caractéristiques chimiques du Ga

Le Ga, élément d'abord prédit et nommé *ékaaluminium* par Mendeleev avant sa découverte, est un métal argenté découvert en 1875 par spectroscopie par un chimiste français nommé Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran. L'origine latine du nom commun gallium est *gallus*, lequel signifie «coq». Comme le mercure, le rubidium et le césium, le Ga est un des rares métaux à posséder un point de fusion à température ambiante (29,76°C). Il est présent naturellement à l'état d'oxydation +III et possède deux isotopes naturels stables, soit le ^{69}Ga (60,1%) et le ^{71}Ga (39,9%) (Lide, 2005). Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$.

L'ion Ga^{3+} en solution aqueuse est coordonné de manière octaédrique et possède une forte affinité pour l'hydroxyde. La figure 1.1 illustre les variations des concentrations de l'ion libre Ga^{3+} et des hydroxo-complexes de Ga dans l'eau pure en fonction du pH. On sait par ailleurs que le Ga^{3+} tend à s'adsorber aux oxydes et aux carbonates en milieu naturel (Pokrovsky *et al.*, 2004). Par exemple, l'adsorption du Ga^{3+} sur les oxyhydroxydes de Fe serait un des processus majeurs de fixation du Ga dans les sédiments où cette phase solide est présente (Grahn *et al.*, 2006; Ogawa *et al.*, 2012). Viers *et al.* (1997) ont aussi démontré que le Ga forme des complexes avec la matière organique dans les eaux naturelles. Le Ga^{3+} a un rayon ionique de 0,62 Å, lequel est similaire à celui de l' Al^{3+} (0,54 Å) et du Fe^{3+} (0,64 Å), ce qui lui permet de substituer ces deux métaux dans plusieurs roches métamorphiques (Burton *et al.*, 1959). L'étude des concentrations en Ga dans les eaux naturelles, a notamment servi à estimer la mobilisation de l' Al^{3+} dissous par complexation avec la matière organique et par érosion chimique des roches sources ou des sédiments du milieu (Shiller & Frilot, 1996).

1.1.2 Caractéristiques chimiques du Ge

L'existence du Ge, comme celle du Ga, avait aussi été prédite avant sa découverte par Mendeleev qui le dénomma en 1871 *ékasilicium*. Il fut cependant formellement découvert en 1876 par l'allemand Clemens Winkler. Le Ge possède 30 isotopes

connus, dont seulement cinq sont stables, parmi lesquels les trois plus abondants sont le ^{70}Ge (21,2%), le ^{72}Ge (27,7%) et le ^{74}Ge (35,9%). Le Ge est principalement retrouvé à l'état d'oxydation +IV, bien que l'état d'oxydation +II soit aussi fréquemment rencontré (Lide, 2005). Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$.

Les principales formes de Ge inorganique en solution aqueuse sont l'acide germanique H_4GeO_4 et ses dérivés H_3GeO_4^- et $\text{H}_2\text{GeO}_4^{2-}$ (Wood & Samson, 2006). Le Ge ne semble pas former de complexes avec les ligands Cl^- , HCO_3^- , H_2S et Na^+ (Pokrovski & Schott, 1998). Les hydroxydes de Fe sont enrichis en Ge (Bernstein, 1985). Il a aussi été démontré que cet élément a tendance à se lier fortement à la matière organique, notamment aux acides humiques (Bernstein, 1985).

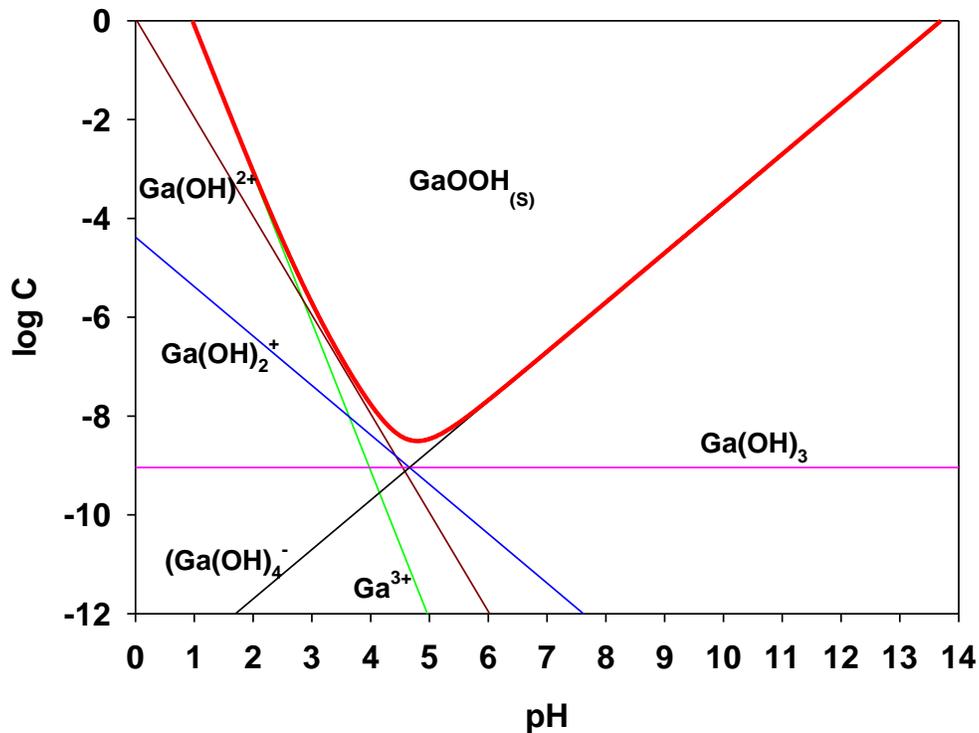


Figure 1.1 : Log des concentrations de l'ion libre Ga^{3+} et des hydroxo-complexes de Ga en fonction du pH dans l'eau pure. Cette figure a été construite à partir des équations et des constantes thermodynamiques suivantes : 1) $\text{Ga}^{3+} + \text{OH}^- = \text{Ga(OH)}_2^{2+}$ ($\text{pK}_1 = -11,15$; Benzeth *et al.* (1997)), 2) $\text{Ga}^{3+} + 2 \text{OH}^- = \text{Ga(OH)}_2^+$ ($\text{pK}_2 = -20,72$; Benzeth *et al.* (1997)), 3) $\text{Ga}^{3+} + 3 \text{OH}^- = \text{Ga(OH)}_3$ ($\text{pK}_3 = -30,06$; Benzeth *et al.* (1997)), 4) $\text{Ga}^{3+} + 4 \text{OH}^- = \text{Ga(OH)}_4^-$ ($\text{pK}_4 = -39,4$; Baes & Mesmer (1986)), 5) $\text{GaOOH}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ga}^{3+} + 3 \text{OH}^-$ ($\text{pK}_5 = 39,1$; Wood & Samson (2006)).

Le Ge a un comportement chimique en milieu riverain et marin très semblable à celui du Si, dont le rayon ionique (0,26 Å) n'est pas très différent de celui du Ge (0,39 Å). Ce dernier substitue fréquemment le Si dans les lacunes des silicates de plusieurs minéraux (Froelich & Andreae, 1981; Wood & Samson, 2006). Le rapport Ge/Si est ainsi souvent utilisé comme traceur de l'érosion chimique et de l'activité hydrothermale dans les océans (Escoube *et al.*, 2015; Froelich & Andreae, 1981; Froelich *et al.*, 1985; Hammond *et al.*, 2000). Ce rapport permet aussi de prédire l'origine du Si. Par exemple, en milieu marin, il est principalement contrôlé par la prise en charge et la dissolution du Ge incorporé aux frustules (carapaces siliceuses) d'algues unicellulaires, comme les diatomées, mais ce rapport varie aussi dans les cours d'eau en fonction de l'érosion du bassin versant. (Filippelli *et al.*, 2000; Froelich *et al.*, 1985). Dans les rivières et les océans on distingue principalement trois formes de Ge, soit le Ge inorganique, le monométhylgermanium et le diméthylgermanium (Froelich *et al.*, 1985). Le Ge inorganique se comporte à maints égards en milieu naturel comme le Si, ce qui n'est toutefois pas le cas pour les deux espèces méthylées (Lewis & Andreae, 1988; Lewis *et al.*, 1985).

1.2 Notion de géochimie

1.2.1 Le Ga et le Ge en tant que contaminants émergents

Une partie importante de la contamination atmosphérique par le Ga et le Ge, qui sont contenus dans le charbon et dans plusieurs minerais (Lide, 2005), proviendrait de la combustion de ce charbon ou bien lors du traitement de minerais par des fonderies. L'utilisation du Ga et du Ge pour la fabrication de divers équipements de hautes technologies poserait aussi un risque environnemental vu le peu d'effort consacré à la récupération de ces métaux lorsque les équipements deviennent désuets (Lovik *et al.*, 2015; Zepf *et al.*, 2014). Cependant, seules quelques études ont suggéré à ce jour des contaminations environnementales par ces éléments. Froelich *et al.* (1985) ont observé une contamination en Ge dans des échantillons d'eau de rivières situées près de régions où la combustion de charbon est importante. Des concentrations élevées en Ga (Shiller, 1998) et en Ge (Froelich *et al.*, 1985) dans les eaux de surface de zones côtières marine ont été attribuées au dépôt de cendres de charbon provenant de zones

industrialisées. Les cendres de charbon à la sortie des cheminées peuvent d'ailleurs contenir jusqu'à 1,5% de Ga (Lide, 2005). La présence de Ga d'origine anthropique a aussi été décelée dans des sédiments datés de lacs suédois, où les teneurs en Ga les plus élevées étaient notamment trouvées dans des lacs situés près de zones urbanisées et industrialisées (Grahm *et al.*, 2006; Karlsson *et al.*, 2007). Même si les données à ce sujet se font rares, le Ga et le Ge sont considérés pour l'instant comme faiblement toxiques (Lide, 2005), mais certains composés de ces éléments, comme l'arséniure de Ga (GaAs), entrent dans la catégorie des substances qui ont des effets immunotoxiques et cancérigènes (Harrison *et al.*, 2003). Environnement Canada (2013) émet notamment un avertissement concernant le dioxyde de Ge, dont on soupçonne la toxicité pour l'homme. En général, on connaît encore très peu les effets délétères du Ga et du Ge chez les organismes, de même que les émissions et le transport à longue distance de ces éléments dans l'environnement, en l'occurrence dans l'atmosphère.

1.2.2 Suivi de l'évolution des contaminants dans l'environnement

La préservation de la qualité de l'environnement, dans un contexte de développement durable, nécessite de savoir si des substances nuisibles, voire toxiques, sont présentes dans un milieu donné et de quelle manière leurs teneurs évoluent dans le temps. Les agences environnementales mettent à l'occasion sur pied des programmes de suivi (*monitoring*) de contaminants qui permettent de connaître si la contamination dans un milieu donné est stable ou en cours d'augmentation ou de diminution. Éventuellement, de tels programmes peuvent conduire à adopter des réglementations pour réduire les émissions de contaminants spécifiques et vérifier si des réglementations en vigueur donnent les résultats attendus sur le terrain. On peut notamment souligner l'existence de plusieurs programmes de suivi des nutriments en eaux douces, en particulier du phosphore, comme le Plan d'intervention sur les algues bleu-vert du Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques du Québec (MDDELCC), lequel vise la réduction de ce contaminant potentiel dans les eaux usées d'origine domestique dans l'environnement (MDDELCC, 2015). Des exemples probants de tels programmes pour des contaminants à l'état de trace, comme des composés organohalogénés ou des métaux traces, sont cependant moins nombreux (Publications du Gouvernement du Canada, 2010). En effet, les prélèvements d'échantillons pour l'analyse de contaminants traces pose des difficultés

techniques et sont onéreux et difficiles à implanter, notamment en milieux éloignés comme dans l'immensité de la forêt boréale du Québec. Bien que retirés, ces milieux ne sont toutefois pas exempts de contamination environnementale en raison du transport atmosphérique à longue distance de contaminants et de leur dépôt subséquente à la surface terrestre.

Une méthode alternative aux programmes traditionnels de suivi des contaminants consiste à analyser des carottes de sédiments (Biester *et al.*, 2007). Celles-ci peuvent être subdivisées en plusieurs couches que l'on date par la méthode géochronologique du ^{210}Pb (Appleby *et al.*, 1986), et servir alors d'archives environnementales du dépôt des contaminants qui s'associent aux particules en suspension en milieu aquatique. Cette approche peut être qualifiée de « suivi environnemental à posteriori », puisqu'elle permet de connaître l'évolution temporelle d'un contaminant antérieurement à la date d'échantillonnage. Elle offre plusieurs avantages dont celui de ne nécessiter qu'une seule sortie sur le terrain pour connaître l'évolution chronologique du dépôt d'un contaminant à un site donné sur une très longue période de temps qui dépend du taux de sédimentation et de la longueur de la carotte. Cette approche a notamment été mise en pratique pour étudier la contamination de l'Arctique canadien par des métaux traces comme le Hg et le Pb (Muir *et al.*, 2009; Outridge & Wang, 2015). Elle a aussi été utilisée pour évaluer la contamination par différents métaux traces (Pb, Mo, Ag, Hg, In) dans des lacs du Québec (Chappaz *et al.*, 2008; Feyte, 2010; Gallon *et al.*, 2005; Gobeil *et al.*, 2013; Levasseur, 2013; Quirion, 2004; Tessier *et al.*, 2014). À ce jour, elle n'a toutefois jamais été appliquée pour évaluer la contamination de l'environnement par le Ga et le Ge.

L'analyse des sédiments lacustres comporte certes plusieurs avantages pour évaluer les variations chronologiques du dépôt de contaminants métalliques à un site donnée, mais s'avère néanmoins complexe. En effet, les sédiments sont le siège de processus de nature physique, chimique et biologique susceptibles de modifier la distribution des métaux dans la colonne de sédiment après leur dépôt. Par exemple, il peut y avoir des perturbations physiques des sédiments de surface par des organismes benthiques, processus communément appelé *bioturbation* (Boudreau, 1997). Il y a aussi des réactions microbiennes d'oxydation aérobie et anaérobie de la matière organique qui engendrent une cascade de réactions secondaires dans lesquelles des métaux traces contaminants peuvent être impliqués. L'absence d' O_2 dans les sédiments favorise la

réduction d'espèces comme les oxyhydroxydes de Fe et de Mn et le sulfate. Or, des métaux traces sont souvent indirectement affectés par ces réactions. Par exemple, lorsque des hydroxydes de Fe sont réduits, les éléments traces qui y sont associés par adsorption peuvent être mis en solution. Ils sont ensuite susceptibles de migrer verticalement dans la colonne de sédiment et de précipiter sous d'autres formes dans des couches de sédiments plus récentes ou plus anciennes. Plusieurs métaux précipiteront notamment avec le S réduit produit en conséquence de la réduction du sulfate. Mentionnons également que l'irrigation des sédiments, en partie due aux organismes benthiques, contribue aussi au transport des métaux dans la colonne sédimentaire. Celle-ci introduit en outre des oxydants sous l'interface eau-sédiment (IES), lesquels sont susceptibles de perturber la distribution des métaux. L'ensemble de ces processus dans les sédiments forment ce qu'on nomme la diagénèse précoce des sédiments (Berner, 1980). Celle-ci doit être bien comprise avant de pouvoir interpréter correctement les enregistrements sédimentaires des métaux traces en milieux lacustre et marin (Boudreau, 1999; Carignan *et al.*, 2003; Couture, 2010; Feyte, 2010; Gallon *et al.*, 2005; A.A. Hare *et al.*, 2010; Laforge *et al.*, 2005).

Au cours des dernières décennies, des modèles ont été développés pour prendre en compte les réactions diagénétiques les plus importantes et les processus de transport clés dans les sédiments (Berg *et al.*, 1998; Boudreau, 1997; Middleburg *et al.*, 1997; Van Cappellen *et al.*, 1993; Van Cappellen & Wang, 1995). Les profils verticaux des concentrations de métaux traces dans les eaux interstitielles peuvent notamment être modélisés pour déterminer les taux nets de production ou de consommation des éléments à l'état dissous dans les eaux porales. Par la suite, la redistribution post-dépôt des métaux dans la colonne de sédiments peut être quantifiée et, éventuellement, la teneur d'un élément dans les sédiments au moment de son dépôt à l'IES peut être recalculée (Gallon *et al.*, 2005). Ce type de modélisation diagénétique est particulièrement essentiel pour interpréter les enregistrements sédimentaires d'éléments très mobiles dans la colonne de sédiment comme l'As (Couture *et al.*, 2008).

1.3 Objectifs

Ce projet de maîtrise a pour objectif général d'évaluer pour la première fois l'évolution des concentrations de Ga et de Ge d'origine anthropique dans des lacs du Québec, où des contaminants ne peuvent être apportés que par l'atmosphère. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- i. Modéliser le transport réactif de ces éléments dissous dans les eaux interstitielles afin de déterminer les zones de production et de consommation de ce métal dans la colonne de sédiment et de quantifier les taux nets des réactions.
- ii. Évaluer leur redistribution post-dépôt au cours des stades précoces de la diagénèse.
- iii. Reconstituer la chronologie du dépôt du Ga et du Ge d'origine anthropique à l'IES et tenter de déterminer les sources anthropiques potentielles.

2. MÉTHODES

2.1 Sites d'étude

Les sites d'échantillonnage choisis pour mener à bien ce projet de maîtrise sont dix lacs oligotrophes du Bouclier canadien et des Appalaches dans la province de Québec (Tableau 2.1). Ce sont des lacs dont les bassins versants sont demeurés inhabités par l'homme et non perturbés jusqu'à ce jour par des activités humaines ou des catastrophes naturelles, à l'exception du bassin versant du lac Bédard, où des coupes forestières et la construction d'un chemin forestier furent effectuées au cours du 20^e siècle, et de celui du lac Holland, où des feux de forêt sont survenus au cours du dernier siècle. Cette absence, ou quasi absence dans le cas du lac Bédard, d'activités humaines sur les bassins versants assure que les contaminants qu'on retrouve dans les lacs sont d'origine atmosphérique. Plus spécifiquement, les dix lacs étudiés se situent dans quatre régions distinctes du Québec méridional (figure 2.1), soit l'Abitibi (lacs Despériers et Vose), la région de la ville de Québec (lacs Tantaré et Bédard), le Bas-Saint-Laurent (lacs Carré, Landry et Orignal) et la Gaspésie (lacs Holland, du Syndicat et Verreault).

Les lacs Despériers et Vose se trouvent à 10 et 25 km de la ville de Rouyn-Noranda (\approx 40 000 habitants), où une importante fonderie de cuivre est en activité depuis 1927 (figure 2.1). Plusieurs études antérieures ont démontré que cette fonderie était une source ponctuelle importante d'émissions de contaminants dans l'atmosphère, tels le thallium (Laforte *et al.*, 2005), le plomb (Gallon *et al.*, 2006), le molybdène (Chappaz *et al.*, 2008), l'uranium (Chappaz *et al.*, 2010), l'indium (Tessier *et al.*, 2014) et plusieurs autres métaux (Telmer *et al.*, 2004). Ces lacs atteignent des profondeurs maximales de 14 et 17 m, ont des pH légèrement acides et sont périodiquement anoxiques, ce qui est non favorable à la colonisation des sédiments par les organismes benthiques (tableau 2.1). D'après Tessier *et al.* (2014), le taux d'accumulation des sédiments est de $3,6 \text{ mg cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ au site le plus profond du lac Despériers et a varié au cours du dernier siècle entre 4 et $17 \text{ mg cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ au site le plus profond du lac Vose.

Les lacs Tantaré et Bédard sont respectivement situés à 39 et 51 km de la ville de Québec (\approx 520 000 habitants) et peuvent donc recevoir des contaminants émis dans

l'atmosphère en conséquence d'activités anthropiques urbaines variées, comme la combustion de carburants fossiles pour le transport et le chauffage domestique, l'incinération des déchets et la fabrication industrielle de divers produits de consommation. Le lac Tantaré possède quatre bassins, dont les deux plus profonds ont été échantillonnés par les plongeurs de l'INRS. Ces bassins atteignent des profondeurs de 15 m et de 22 m et ont été respectivement nommés bassin A et bassin B dans une étude antérieure (Couture *et al.*, 2008). L'hypolimnion du bassin A reste oxygéné toute l'année, contrairement à celui du bassin B qui connaît des épisodes saisonniers d'anoxie défavorables à la colonisation des sédiments par la faune benthique (Couture *et al.*, 2008). Les deux bassins ont des pH légèrement acides et les taux d'accumulation des sédiments ont varié dans le dernier siècle entre 3,5 et 7,2 mg cm⁻² a⁻¹ au bassin A et de 3 à 11 mg cm⁻² a⁻¹ au bassin B (Tessier *et al.*, 2014). Le lac Tantaré fait partie de la réserve écologique protégée du lac Tantaré, créée en 1978 par le gouvernement du Québec pour la préservation de la nature et la recherche scientifique, et le lac Bédard se trouve dans la forêt Montmorency, laquelle est consacrée à la recherche et à l'enseignement universitaire depuis 1964. Ce dernier lac atteint une profondeur maximale de 10 m et son hypolimnion est aussi périodiquement anoxique. Le pH de l'eau y est pratiquement neutre et le taux de sédimentation au site le plus profond a varié entre 7 et 44 mg cm⁻² a⁻¹ au cours du dernier siècle (Tessier *et al.*, 2014).

Les lacs Original, Carré et Landry font partie de la Réserve faunique Duchénier dans le Bas-Saint-Laurent, laquelle est relativement éloignée de sources importantes de contamination. Ces lacs se trouvent à environ 200 km d'un grand centre urbain, en l'occurrence la ville de Québec, à plus de 770 km de la fonderie de Rouyn-Noranda et à 260 km de Murdochville où une autre fonderie était en activité au cours de la deuxième moitié du 20^e siècle. Selon Tessier *et al.* (2014), les trois lacs identifiés sont tous légèrement basiques, ont une profondeur maximale variant entre 10 m et 14 m et ont tous un hypolimnion périodiquement anoxique. Les taux d'accumulation des sédiments ont respectivement varié depuis un siècle entre 21 et 24 mg cm⁻² a⁻¹, 6 et 18 mg cm⁻² a⁻¹ et 3 et 13 mg cm⁻² a⁻¹ au site le plus profond des lacs Original, Carré et Landry (tableau 2.1).

Finalement, les lacs Holland, Verreault et du Syndicat sont situés respectivement à 8, 15 et 25 km de l'ancienne ville minière de Murdochville (≈ 3000 habitants), où une fonderie était en opération de 1951 à 2002.

Tableau 2.1 : Localisation et caractéristiques des lacs étudiés.

Lac	Date d'échantillonnage des sédiments	Localisation	Région géologique	Profondeur maximale m	Hypo-limnion ¹	Taux d'accumulation des sédiments (ω) ² mg cm ⁻² a ⁻¹	pH
Bédard	Oct. 2003	47°16'20"N, 71°07'23"W	Bouclier Canadien	10	P.A.	7-44	6,9
Carré	Juin 2010	48°05'36"N, 68°39'12"W	Appalaches	10	P.A.	6-18	8,1
Despériers	Juin 2001	48°11'13"N, 79°09'31"W	Bouclier Canadien	14	P.A.	3,6	5,9
Holland	Août 2005	48°56'05"N, 65°23'18"W	Appalaches	13	P.A.	6-17	7,5
Landry	Juin 2010	48°07'34"N, 68°37'51"W	Appalaches	10	P.A.	3-13	8,2
Orignal	Juin 2010	48°04'50"N, 68°39'59"W	Appalaches	14	P.A.	21-24	8,3
du Syndicat	Août 2005	49°05'10"N, 65°55'05"W	Appalaches	13	P.A.	3,1-13,3	7,4
Tantaré A	Juil. 2003	47°04'12"N, 71°33'48"W	Bouclier Canadien	15	O.P.	3,5-7,2	5,5
Tantaré B	Sept. 2006	47°04'15"N, 71°33'33"W	Bouclier Canadien	22	P.A.	3-11	6,8
Verreault	Août 2005	48°56'24"N, 65°20'27"W	Appalaches	10	P.A.	1-8	-
Vose	Août 2002	48°28'21"N, 78°49'54"W	Bouclier Canadien	17	P.A.	4-17	6,5

¹ P.A. et O.P. signifient respectivement périodiquement anoxique et oxygéné en permanence. Les données sont tirées de Tessier *et al.* (2014). ² Le taux de sédimentation et l'âge des couches de sédiments ont été déterminés par à l'aide du ²¹⁰Pb, un géochronomètre fréquemment utilisé pour dater les sédiments et possédant un temps de demi-vie radioactif de 22,3 ans, et validé avec un marqueur stratigraphique (¹³⁷Cs). L'interprétation des profils du ²¹⁰Pb en excès du ²²⁶Ra a été réalisée à l'aide d'un modèle à taux d'accumulation constant des sédiments (CIC) dans le cas du lac Despériers et du modèle « Constant Rate of Supply » (CRS) pour tous les autres lacs. Les conditions et hypothèses inhérentes à ces modèles sont décrites par Appleby (2001).

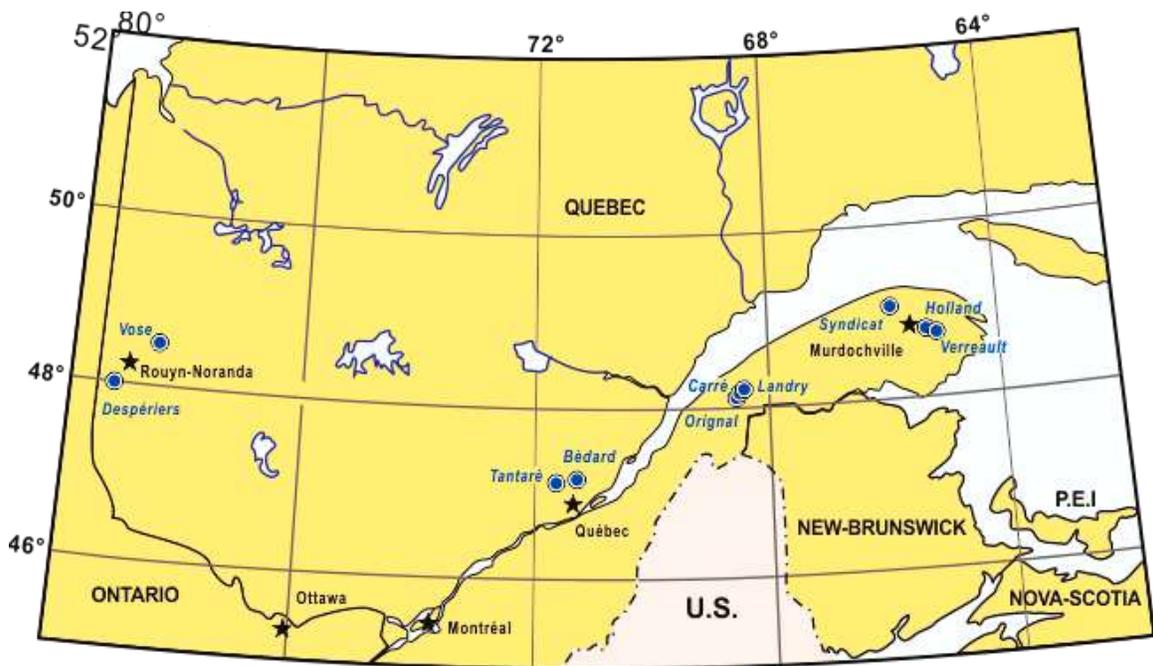


Figure 2.1 : Localisation des lacs étudiés dans la région de l’Abitibi, de la ville de Québec, de la réserve faunique Duchénier et de la région de Murdochville en Gaspésie. Carte modifiée à partir de celle proposée par Tessier et al. (2014).

Cette fonderie est reconnue pour avoir été une source ponctuelle de contaminants atmosphériques, notamment de molybdène (Chappaz *et al.*, 2008), d’arsenic (Couture *et al.*, 2008), de mercure (Feyte *et al.*, 2012) et d’indium (Tessier *et al.*, 2014). Les lacs Holland et du Syndicat atteignent des profondeurs maximales de 13 m et sont légèrement basiques, tandis que le lac Verreault atteint une profondeur maximale de 10 m (le pH de ce lac n’est pas connu). Les taux d’accumulation des sédiments ont respectivement fluctué depuis un siècle entre 6 et 17 $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$, 1 et 8 $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ et 3,1 et 13,3 $\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ aux lacs Holland, Verreault et du Syndicat. Ces trois lacs ont un hypolimnion périodiquement anoxique.

2.2 Échantillonnage

2.2.1 Phase aqueuse

L'échantillonnage de l'eau interstitielle des sédiments s'effectue par dialyse *in situ* (Hesslein, 1976). Des plaques en acrylique dans lesquelles sont creusées deux colonnes de quinze cavités de 4 mL chacune espacées de 1 cm sont utilisées. Les cavités sont remplies d'eau ultra-pure, puis sont recouvertes d'une membrane en polysulfone de porosité de 0,2 μm (Gelman HT-200). Cette membrane est perméable aux substances dissoutes ce qui, après une période de 21 jours, rend la composition de l'eau contenue dans les cavités du dialyseur identique à celle de l'eau du milieu (Carignan *et al.*, 1985). Une mince paroi en plexiglas possédant des ouvertures s'alignant parfaitement aux cavités du dialyseur est ensuite vissée sur ce dernier de manière à maintenir la membrane en place et assurer l'étanchéité du montage. Afin d'éviter la contamination des échantillons, chacune des pièces du dialyseur a été préalablement lavée avec une solution d'acide nitrique, puis a été laissée à tremper plusieurs jours dans de l'eau déminéralisée ultra-pure, changée régulièrement. Les étapes de préparation des dialyseurs sont décrites dans Laforte *et al.* (2005). Une fois assemblés, les dialyseurs sont placés pour une période de plusieurs jours dans un caisson hermétique sous atmosphère d'azote, laquelle est renouvelée régulièrement afin d'éliminer toute trace d'oxygène résiduel avant leur utilisation.

Les échantillons d'eau interstitielle analysés pour le Ga dans le cadre de cette étude furent prélevés aux lacs du Syndicat en août 2005, au bassin A du lac Tantaré en juillet 2003 et en octobre 2015, au bassin B du lac Tantaré en octobre 2011, au lac Bédard en octobre 2015 et au lac Vose en septembre 2002. Le Ge fut pour sa part mesuré dans les seuls échantillons prélevés en 2015 aux lacs Tantaré (bassin A) et Bédard. Dans tous les cas, les dialyseurs avaient été transportés sur le terrain dans les caissons hermétiques sous atmosphère d'azote. Ils avaient alors été insérés dans les sédiments par des plongeurs aux sites les plus profonds des bassins lacustres. Il est à noter que les dialyseurs étaient déployés de manière à échantillonner les cinq premiers cm au-dessus de l'IES et les dix premiers cm en dessous de cette interface. Les dialyseurs étaient retirés des sédiments après un temps d'attente de trois semaines, puis l'eau de ses cavités était prélevée avec des seringues ou des pipettes et distribuée dans des

flacons contenant les réactifs nécessaires aux mesures prévues (Alfaro-De la Torre & Tessier, 2002).

Trois dialyseurs ont été déployés à chacun des sites d'échantillonnage afin de faire trois mesures du pH, du carbone organique (COD) et inorganique (CID) dissous, du sulfate (SO_4^{2-}), de la somme des sulfures ($\sum\text{S(-II)}$), de chlorure (Cl^-), de cations majeurs et de Ga et Ge. Des témoins d'échantillon ont aussi été préparés sur le terrain en ajoutant de l'eau ultra-pure dans les flacons contenant les réactifs. Les échantillons et les témoins d'échantillons ont été conservés à 4°C jusqu'au moment des analyses (Laforte *et al.*, 2005).

2.2.2 Carottage

Des carottes de sédiment de 28 à 40 cm de longueur ont été prélevées aux sites de déploiement des dialyseurs de chacun des lacs entre 2001 et 2010 pour plusieurs projets antérieurs de l'INRS-ETE. Les dates de prélèvement sont données au tableau 2.1. Le prélèvement des carottes a été effectué par des plongeurs à l'aide de tubes en plexiglass de 9,5 ou 12 cm de diamètre. Les sédiments ont ensuite été extrudés dans les deux heures suivant leur prélèvement en tranches de 0,5 cm entre 0 cm et 10 ou 15 cm de profondeur et de 1 cm par la suite jusqu'en bas de carotte. Les échantillons ont été conservés à 4°C dans des sachets de plastique individuels jusqu'au moment de leur analyse.

2.3 Analyse

2.3.1 Eau interstitielle

Les concentrations en Ga dans les eaux interstitielles ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre de masse quadropole couplé à une torche au plasma (ICP-MS; Thermo Instrument). Les échantillons ont été analysés sans dilution par calibration avec un standard externe. Les étalons ont été préparés à partir de solutions aqueuses de Ga de 1 000 ppm (Plasma-Cal SCP Science). L'isotope utilisé pour le dosage est le ^{71}Ga , dont l'abondance est de 39,89%. Plusieurs métaux comme le Ce, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn

pourraient cependant former des espèces polyatomiques de masse 71 susceptibles d'interférer avec le ^{71}Ga . Une telle éventualité n'a toutefois pas été observée lorsque des échantillons dans lesquels des ajouts de chacun de ces métaux étaient effectués ont été analysés. Par contre, le signal de l'autre isotope stable du Ga (^{69}Ga) était affecté par au moins une interférence polyatomique, en l'occurrence $^{16}\text{O}^{53}\text{Cr}$. Un volume constant d'une solution de Rh de concentration connue et stable était ajouté à chacun des échantillons au cours de l'analyse. Il servait à corriger une possible déviation de la courbe d'étalonnage, dues à des variations de la sensibilité, à des effets de matrice ou encore à des problèmes d'injection d'échantillon. Cet élément fut choisi puisqu'il possède une masse similaire au Ga, ne comporte qu'un seul isotope et n'est affecté par aucune interférence connue. L'échantillon de référence utilisé pour vérifier l'exactitude des concentrations en Ga obtenues dans les eaux interstitielles était un échantillon certifié d'eau douce naturelle d'Environnement Canada (FPTM-0101; TMDA-64.2) qui affiche une concentration en Ga de 51,6 ppm (0,74 nM). La valeur de concentration moyenne obtenue lors de l'analyse répétée (n=40) de cet échantillon certifié était de $51,2 \pm 2,2$ ppm. Il en découle une reproductibilité analytique de 4,2% et une exactitude analytique de -0,9%. La limite de détection définie comme étant trois fois le bruit de fond de l'appareil était de 0,07 nM.

La mesure du Ge par ICP-MS est complexe en raison d'interférences isobariques et polyatomiques (Smichowski & Marrero, 1998). Ainsi le ^{70}Zn et les espèces polyatomiques $^{16}\text{O}^{54}\text{Fe}$, $^{16}\text{O}^{56}\text{Fe}$, $^{16}\text{O}^{57}\text{Fe}$ et $^{16}\text{O}^{58}\text{Fe}$ interfèrent respectivement avec les isotopes ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge et ^{74}Ge . Afin d'éliminer ces interférences causées principalement par la combinaison d'isotopes stables de Fe avec l'oxygène, la concentration en Ge a été déterminé après qu'il eut formé un hydruure volatil. Pour ce faire, un module générateur d'hydruure (hydruideICP System, ESI) a été couplé à l'ICP-MS. Le fonctionnement d'un générateur d'hydruures est simple, l'échantillon est acidifié avec de l'acide tartrique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), puis il est mélangé à du tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4), un agent réducteur constituant une source d'hydruure (H^-). L'hydruure de Ge formé est ensuite transporté par un gaz porteur (Ar) vers l'analyseur (ICP-MS). Le mélange échantillon, acide et agent réducteur est effectué automatiquement en continu afin d'obtenir un signal stable. Le Fe et les autres éléments interférents potentiels du Ge sont absents lors de l'analyse puisqu'ils ne forment pas d'hydruures. Les concentrations de réactifs et les paramètres d'analyse optimaux ainsi que la procédure d'analyse sont décrits dans l'article de Smichowski & Marrero (1998).

Étant donné sa faible concentration dans les eaux interstitielles, le Ge a été pré-concentré par condensation de ses vapeurs d'hydrures dans un capillaire contenant de la silice, lequel était immergé dans l'azote liquide. Lorsque le capillaire était retiré du bain d'azote liquide, les hydrures s'évaporaient et atteignaient le détecteur sous forme d'une impulsion. Un piège contenant du NaOH précédait le capillaire contenant de la silice afin de fixer les résidus d'eau ou de CO₂. Cette méthode fut proposée par Jin *et al.* (1991) et Mortlock & Froelich (1996). Malgré les efforts que nous y avons consentis, il n'a toutefois pas été possible d'obtenir des résultats concluants, en raison de la très faible concentration du Ge dans les eaux interstitielles et des petits volumes d'échantillon disponibles. La limite de détection, soit trois fois le bruit de fond au détecteur, étant de 0,48 nM.

Plusieurs solutés importants impliqués dans la diagenèse précoce des sédiments ont aussi été mesurés dans les échantillons d'eau interstitielle en suivant les protocoles analytiques en vigueur à l'INRS-ETE, lesquels furent décrits antérieurement (Laforte *et al.*, 2005). Rappelons simplement ici que le pH a été mesuré sur le terrain immédiatement après les prélèvements à l'aide d'une microélectrode. Le COD et le CID ont été déterminés sous forme de CO₂ par spectroscopie infrarouge après combustion ou acidification des échantillons. Les concentrations des cations Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, ont été mesurées par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES), celles des anions Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ par chromatographie ionique et celles de la somme des sulfures totaux (ΣS(-II)) par colorimétrie.

2.3.2 Phase solide

Afin de procéder à l'analyse du Ga dans les sédiments, ceux-ci ont d'abord été lyophilisés, broyés, homogénéisés et minéralisés totalement. La méthode de minéralisation complète, inspirée de celle utilisée par Gallon *et al.* (2005), consiste à chauffer presque à ébullition environ 250 mg de sédiments dans un bécher en Teflon en présence d'acides concentrés ultra-purs, soit 10 mL d'acide nitrique, 4 mL d'acide perchlorique et 5 mL d'acide fluorhydrique. L'acide nitrique sert entre autres à oxyder la matière organique, tout comme l'acide perchlorique, tandis que l'acide fluorhydrique sert à minéraliser les aluminosilicates contenus dans l'échantillon. Après avoir chauffé les échantillons, les acides sont évaporés et le résidu final est récupéré avec 1 mL

d'acide nitrique concentré, puis le tout est dilué avec de l'eau ultra-pure jusqu'à un volume final de 35 mL dans un tube en polypropylène.

La détermination des concentrations en Ga et en Ge dans les solutions de sédiments a été effectuée par ICP-MS à l'aide d'une courbe d'étalonnage externe. Le sédiment de référence SRM-2702 du *National Institute of Standards & Technology* (NIST), dont la teneur en Ga est de $24,3 \pm 1,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ($349 \pm 27 \text{ nmol g}^{-1}$), a été utilisé pour vérifier les performances analytiques. Cet échantillon de sédiment marin prélevé à l'embouchure du port de Baltimore, a été analysé à huit reprises de la même manière que nos échantillons. La précision et l'exactitude analytiques étaient respectivement de 2,7% et de -2,0%.

L'analyse du Ge dans les sédiments a été effectuée par la méthode de génération d'hydrures décrite plus haut, sans toutefois qu'il ait été nécessaire de préconcentrer le Ge pour le détecter. L'échantillon certifié utilisé pour valider la méthode de génération d'hydrures est le BIR-1a de l'*United States Geological Survey* (USGS). La teneur en Ge dans cet échantillon n'a pas été certifiée à ce jour, mais des chercheurs ont néanmoins rapporté des valeurs obtenues selon différentes méthodes (Kurtz *et al.*, 2002; Mortlock & Froelich, 1996). Selon ces travaux, la teneur en Ge dans le BIR-1a serait de $1,52 \pm 0,2 \text{ ppm}$. Dans la présente étude, son analyse à six reprises nous a donné une teneur moyenne de $1,55 \pm 0,15 \text{ ppm}$, ce qui est à peine différent (+1,97%) de la valeur moyenne des auteurs cités précédemment. De plus, la reproductibilité des résultats lors de l'analyse de ces six échantillons était de 90,3%.

Enfin, d'autres éléments avaient été mesurés antérieurement dans les échantillons lors de recherches antérieures. Les teneurs en Al ont notamment été déterminées par ICP-AES et celles de C_{org} à l'aide d'un analyseur CHNS (Bergeron, 2014; Couture, 2010). Les activités des radioéléments ^{210}Pb , ^{226}Ra et ^{137}Cs ont été mesurées par spectrométrie gamma (Tessier *et al.*, 2014).

3. RÉSULTATS

Dans cette section, les résultats obtenus de l'analyse des eaux interstitielles et des sédiments sont illustrés sous forme de graphiques et résumés dans des tableaux. Par ailleurs, l'ensemble des résultats bruts sont présentés en annexe.

3.1 Profils des solutés dans les eaux interstitielles

Les profils verticaux des concentrations en Ga, Fe, Mn, SO_4^{2-} , $\Sigma\text{S(-II)}$ et COD dans les eaux interstitielles des sédiments des lacs Vose, Tantaré (bassins A et B), Bédard et Syndicat sont illustrés à la figure 3.1. Les différents profils exhibés pour un même soluté furent obtenus de l'analyse d'échantillons provenant de dialyseurs distincts. La reproductibilité généralement bonne pour la plupart des profils obtenus pour un même soluté à un même site suggère que les erreurs de manipulation et analytiques sont minimales. On peut également mentionner que les concentrations en Ga mesurées dans les eaux sus-jacentes aux sédiments des lacs étudiés (à l'exception du lac Tantaré en 2003), soit environ 0,1–0,5 nM (tableau 3.1), étaient un peu supérieures à celles rapportées par Shiller & Frilot (1996) pour des eaux de ruisseaux californiens (0,001–0,079 nM) et par Shiller (1998) pour des eaux marines (0,001–0,050 nM), mais très proches de celles mesurées par Temnerud *et al.* (2013) dans des eaux de rivières suédoises (0,270–0,690 nM). Par ailleurs, les valeurs de concentration en Ga dans les eaux interstitielles des sédiments des lacs échantillonnés (0,1–0,9 nM) sont significativement moins élevées que celles mesurées dans des eaux interstitielles de sédiments de lacs suédois (~1–6 nM; Karlsson *et al.* (2007)).

Au lac Vose, les profils du Ga sont caractérisés par un pic aigu de concentrations maximales juste au niveau de l'IES, soit entre environ -1 et 2 cm de profondeur (figure 3.1a). En se déplaçant de la colonne d'eau vers le sédiment, des augmentations de concentrations en Fe, Mn et COD sont par ailleurs observées, tandis que les concentrations en SO_4 diminuent abruptement et que celles de la $\Sigma\text{S(-II)}$ augmentent puis diminuent en fonction de la profondeur (figure 3.1b,c,d,e,f).

Tableau 3.1 : Concentrations en Ga dans des eaux naturelles provenant de différents sites d'étude.

Site étudié	Type d'échantillon ¹	[Ga] (nM)	Source
Lac Vose	E.S.-J.	0,07 - 0,50	Cette étude (2016)
	E.I.L.	0,17 - 0,79	
Lac Tantaré (bassin A, 2003)	E.S.-J.	< LD	Cette étude (2016)
	E.I.L.	0,07 - 0,22	
Lac Tantaré (bassin A, 2015)	E.S.-J.	0,07 - 0,40	Cette étude (2016)
	E.I.L.	0,27 - 0,63	
Lac Tantaré (bassin B)	E.S.-J.	0,07 - 0,37	Cette étude (2016)
	E.I.L.	0,07 - 0,93	
Lac Bédard	E.S.-J.	0,07 - 0,41	Cette étude (2016)
	E.I.L.	0,30 - 0,50	
Lac Syndicat	E.S.-J.	0,07 - 0,10	Cette étude (2016)
	E.I.L.	0,07 - 0,22	
Ruisseau californiens	E.RU.	0,001 - 0,079	Shiller & Frilot (1996)
Océan Atlantique	E.M.	0,001 - 0,050	Shiller (1998)
Rivières suédoises	E.RV.	0,270 - 0,690	Temnerud <i>et al.</i> (2013)
Lacs suédois	E.I.L.	1,4 – 5,7	Karlsson <i>et al.</i> (2007)

¹ E.I.L. : Eau interstitielle lacustre; E.S.-J. : Eau sus-jacente aux sédiments; E.RV. : Eau de rivières; E.RU. : Eau de ruisseaux; E.M. : Eau de mer; LD : Limite de détection.

Au bassin B du lac Tantaré, les profils des différents solutés sont moins reproductibles qu'au lac Vose (figure 3.1g,h,i), ce qui peut être dû à une hétérogénéité spatiale à petite échelle de la distribution d'organismes benthiques (Feyte *et al.*, 2012). Dans ce bassin, les profils des solutés exhibent par ailleurs des gradients de concentration moins prononcés que ceux observés au lac Vose. Les concentrations en Ga y sont moins élevées dans les eaux sus-jacentes aux sédiments que dans les eaux interstitielles et elles tendent à augmenter avec la profondeur à partir de l'IES, mais cette augmentation est peu accentuée. En moyenne, les concentrations en Fe et Mn augmentent aussi avec la profondeur dans les sédiments, tandis que celles du SO₄ diminuent (figure 3.1h,i,j).

Au bassin A du lac Tantaré A en juillet 2003, les concentrations en Ga dans les eaux interstitielles augmentent par contre d'une manière plus prononcée entre l'IES et 4 cm de profondeur, puis s'accroissent encore jusqu'à 10 cm de profondeur mais à un taux d'augmentation moindre (figure 3.1m). On peut noter que les profils du Fe et du Mn exhibent des tendances verticales similaires à celles du Ga (figure 3.1m,n,o). Comme au bassin B du lac Tantaré, les concentrations en SO_4 au bassin A en juillet 2003 diminuent avec la profondeur entre l'IES et environ 5 cm de profondeur. Celles de la $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ sont sous la limite de détection analytique ($0,003 \mu\text{M}$) dans les eaux sus-jacentes au sédiment et jusqu'à 6 cm de profondeur, mais atteignent des niveaux d'environ $2 \mu\text{M}$ sous cet horizon (figure 3.1p,q). Dans le même bassin en octobre 2015, les profils du Fe, du Mn et du SO_4 (figure 3.1t,u,v) présentaient des tendances semblables à celles observées en juillet 2003. Les variations verticales des concentrations en Ga dans les eaux interstitielles en octobre 2015 (figure 3.1s) étaient cependant relativement monotones en comparaison de celles trouvées en juillet 2003.

Au lac Bédard, les profils de tous les solutés mesurés sont très reproductibles (figure 3.1y,z,aa,bb). Dans ce lac, les concentrations en SO_4 dans les eaux sus-jacentes aux sédiments sont sous la limite de détection analytique ou proches de cette limite, ce qui est cohérent avec le fait que l'hypolimnion y est anoxique même en saison estivale (Feyte *et al.*, 2012). Les profils en Ga, Fe et Mn n'exhibent pas de gradient abrupt de concentration au lac Bédard, bien que ceux du Ga montrent un léger pic sous-surface de concentrations maximales et ceux de Fe et Mn une augmentation perceptible des concentrations en fonction de la profondeur sous l'IES.

Enfin, au lac du Syndicat, les profils des différents solutés sont très comparables à ceux déjà décrits pour le Lac Vose. Ils présentent un pic aigu de concentrations maximales en Ga à moins de 2 cm sous l'IES (figure 3.1ee). Entre l'IES et 2 cm de profondeur, on observe par ailleurs, comme au lac Vose, des augmentations marquées des concentrations en Fe et Mn (figure 3.1ff,gg) et une forte diminution des concentrations en SO_4 (figure 3.1hh).

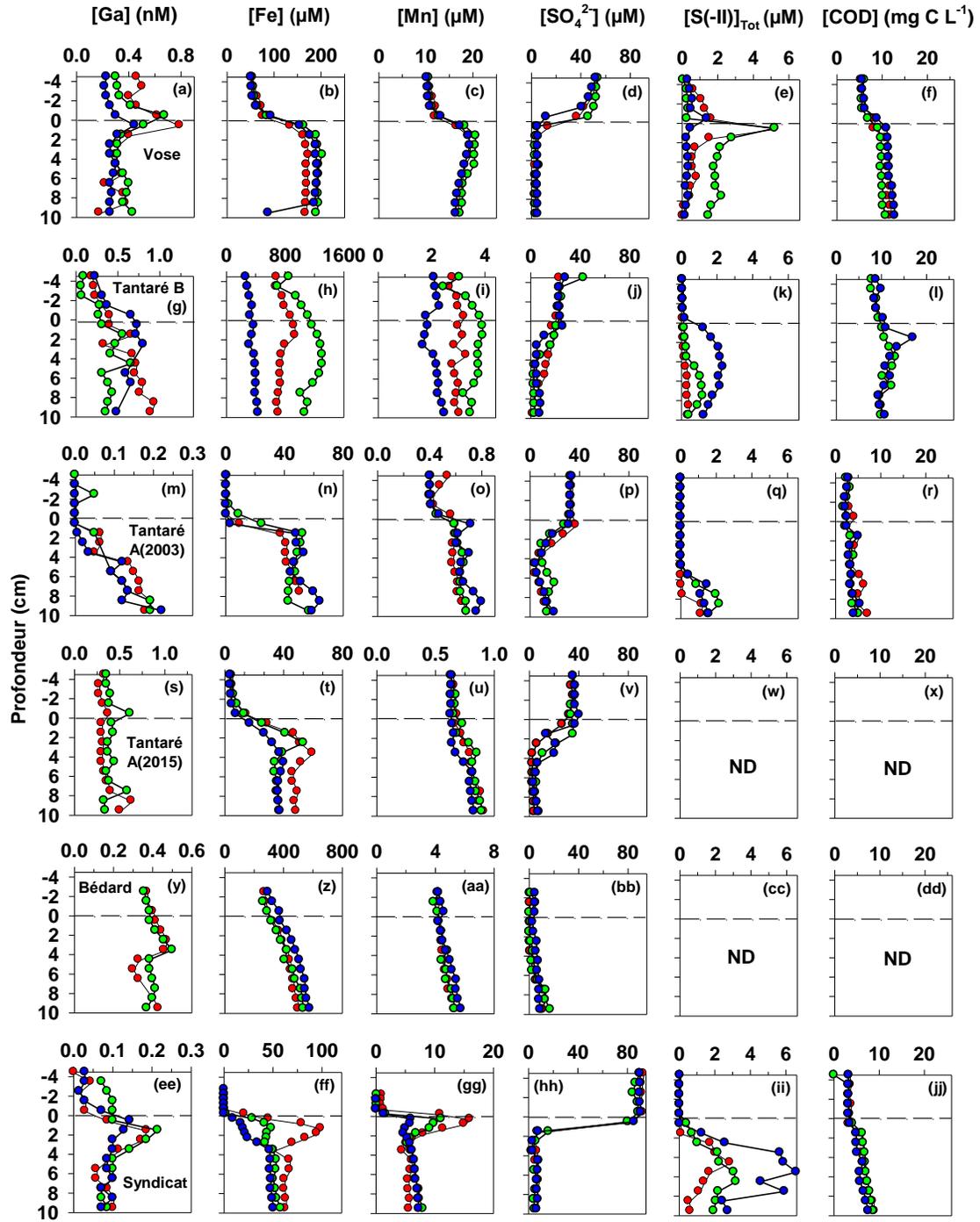


Figure 3.1 : Profils verticaux des concentrations en Ga , Fe , Mn , SO_4 , $\Sigma S(-II)$ et COD dans les eaux interstitielles des lacs Vose, Tantaré (bassins A et B), Bédard et Syndicat. Les traits pointillés représentent l'interface eau-sédiment. Les profils des solutés identifiés par une même couleur proviennent d'un même dialyseur.

3.2 Spéciation du Ga

La spéciation du Ga dans les eaux interstitielles des lacs Bédard, du Syndicat, Tantaré et Vose a été calculée à l'aide du programme informatique *Windermere Humic Aqueous Model* (WHAM 7; Tipping, 2002). Ce programme combine deux sous-modèles, un premier qui tient compte de la spéciation des espèces inorganiques et un deuxième qui prend en considération les interactions des protons et des métaux avec les substances humiques (Humic Ion-Binding Model VI; Tipping, 1998). Les valeurs mesurées du pH et des concentrations des espèces dissoutes Al, Ca, Cl, CO₃, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Na, SO₄ ont servi de valeurs d'entrée au modèle. Les concentrations des acides humiques (HA) et fulviques (FA) ont été estimées à partir des concentrations de COD et ont aussi servi d'entrants au modèle. Pour ce faire, nous avons présumé que les concentrations de matière organique dissoute sont le double de celles du COD (Buffle, 1988) et que toute la matière organique est sous forme de substances humiques avec un ratio [HA] : [FA] de la matière organique de 1 : 9 (Malcolm, 1985).

Les bases de données des deux sous-modèles de WHAM 7 ont été mises à jour afin d'y inclure le Ga comme composant. Les constantes d'équilibres des réactions impliquant le Ga avec divers ligands ont aussi été mises à jour et sont données au tableau 3.2. Celles données pour la formation de complexes avec les FA et les HA, lesquels sont réputés pour être importants (Hagvall *et al.*, 2014), ont été estimées puisqu'elles ne sont pas disponibles dans la littérature. L'approche utilisée est celle de la relation linéaire d'énergie libre (*Linear free-energy relationships*, LFERs) proposée par Carbonaro & Di Toro (2007). D'abord, il faut obtenir les régressions linéaires entre les valeurs de pK de formation de complexes de plusieurs métaux variés avec les FA (pK_{MA}(FA)) et les HA (pK_{MA}(HA)) en fonction des coefficients d'Irwing-Rossotti (C_{IR}) pour des ligands possédant des oxygènes donneurs d'électrons négativement chargés, en l'occurrence les acides benzoïque, nitriloacétique, formique, chloroacétique, nitreux, acétique, propanoïque ainsi que le phénol et l'ion hydroxyde, qui sont présentés à la figure 3.2.

Les équations (1) et (2) suivantes ont été tirées des régressions linéaires présentées à la figure 3.2 et serviront au calcul des constantes pK_{GaA}(FA) et pK_{GaA}(HA) :

$$pK_{MA}(FA) = -3,33C_{IR} - 0,615 \quad (r^2 = 0,90; n = 20) \quad (1)$$

$$pK_{MA}(HA) = -3,22C_{IR} - 0,849 \quad (r^2 = 0,89; n = 22) \quad (2)$$

Les valeurs de pK_{MA} (FA) et de pK_{MA} (HA) ont été obtenues des bases de données de WHAM 7, en utilisant seulement celles qui ont été extraites de données expérimentales, et celles des C_{IR} ont été obtenues de Carbonaro & Di Toro (2007).

Tableau 3.2 : Constantes d'équilibre thermodynamique des réactions considérées pour le calcul de la spéciation du Ga dans les eaux interstitielles des sédiments.

Réaction	log K	Force ionique (I)	Référence
		M	
$Ga^{3+} + OH^- = Ga(OH)^{2+}$	11,15	0	Benezeth <i>et al.</i> (1997)
$Ga^{3+} + 2 OH^- = Ga(OH)_2^+$	20,72	0	Benezeth <i>et al.</i> (1997)
$Ga^{3+} + 3 OH^- = Ga(OH)_3^0$	30,06	0	Benezeth <i>et al.</i> (1997)
$Ga^{3+} + 4 OH^- = Ga(OH)_4^-$	39,4	0	Baes & Mesmer (1986)
$Ga^{3+} + Cl^- = GaCl^{2+}$	-0,6	-	Wood & Samson (2006)
$Ga^{3+} + 2 Cl^- = GaCl_2^+$	-2,3	-	Wood & Samson (2006)
$Ga^{3+} + 3 Cl^- = GaCl_3^0$	-4,5	-	Wood & Samson (2006)
$Ga^{3+} + 4 Cl^- = GaCl_4^-$	-5,8	-	Wood & Samson (2006)
$Ga^{3+} + SO_4^{2-} = Ga(SO_4)^+$	2,77	0	Wood & Samson (2006)
$Ga^{3+} + 2 SO_4^{2-} = Ga(SO_4)_2^-$	5,06	0	Wood & Samson (2006)
$Ga^{3+} + NH_3 = Ga(NH_3)^{3+}$	4,1	5	Mulla <i>et al.</i> (1985)
$Ga^{3+} + NO_2^- = Ga(NO_2)^{2+}$	2,1	1	IUPAC (2015)
$Ga^{3+} + CH_3COO^- = Ga(CH_3COO)^{2+}$	3,68	0,1	IUPAC (2015)
$Ga^{3+} + AF^z = Ga(AF)^{z+3}$	3,3		Cette étude
$Ga^{3+} + AH^z = Ga(AH)^{z+3}$	3,4		Cette étude
$H^+ + NO_2^- = HNO_2$	2,95	0,25	IUPAC (2015)
$H^+ + CH_3COO^- = CH_3COOH$	4,58	0,1	IUPAC (2015)
$GaOOH(s) + H_2O = Ga^{3+} + 3OH^-$	-39,1	0	Wood & Samson (2006)

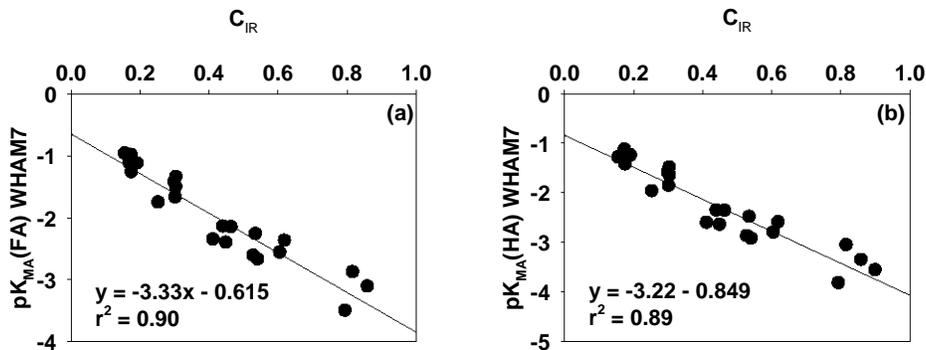


Figure 3.2 : Régressions linéaires entre les pK_{MA} utilisées par WHAM 7 pour la formation de complexes de divers métaux avec les acides fulviques (a) et humiques (b) et les coefficients d'Irwing-Rossotti pour des ligands possédant des oxygènes donneurs d'électrons négativement chargés.

Ensuite, le coefficient d'Irwing-Rossotti du Ga a été obtenu en traçant le graphique du log des constantes de formation des complexes de Ga (K_{Ga-L}) avec des ligands monodentates contenant des oxygènes donneurs négativement chargés (K_{Ga-L}), soit l'hydroxyde, le nitrite et l'acétate, en fonction du log des constantes de protonation de chacun des ligands (K_{H-L} ; tableau 3.2 et figure 3.3). La régression linéaire obtenue a été forcée de passer par l'ordonnée à l'origine. Les valeurs de constantes d'équilibre utilisées dans cette relation ont été corrigées pour prendre en compte une dilution infinie avec l'équation de Davies (Davies, 1962; $b=0,3$).

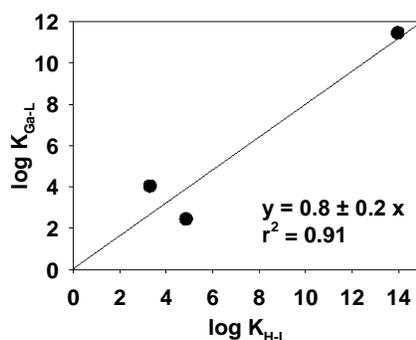


Figure 3.3 : Régression linéaire entre le log de la constante de formation de complexes de Ga avec des ligands monodentates contenant des oxygènes donneurs d'électrons négativement chargés ($\log K_{Ga-L}$) en fonction du log des constantes de protonation de chacun de ces ligands ($\log K_{H-L}$).

La pente de cette relation donne une valeur de C_{IR} de $0,8 \pm 0,2$ pour le Ga. Cette valeur est équivalente à la contribution covalente du Ga au lien métal-ligand ($C_A = 0,788$; Hancock et Marsicano, 1980), laquelle est proche du C_{IR} (Carbonaro & Di Toro, 2007). Puis, en utilisant une valeur de C_{IR} de 0,8 pour le Ga dans les équations (1) et (2), des valeurs de pK_{Ga-AF} (FA) et de pK_{Ga-AH} (HA) de -3,3 et de -3,4 ont respectivement été obtenues (tableau 3.2). Le paramètre ΔLK_2 , lequel doit aussi être inclus dans WHAM 7 (Tipping *et al.*, 2011), a aussi été évalué à l'aide de l'équation (3) ci-dessous :

$$\Delta LK_2 = 0,58 \log K_{NH_3} \quad (3)$$

Ce paramètre permet de prendre en compte les sites de forte affinité pour le Ga dans les calculs. Le $\log K_{NH_3}$ pour le Ga est 4.1 (Tableau 3.2), ce qui donne un ΔLK_2 de 2,4. Les calculs thermodynamiques avec le code informatique WHAM 7 permettent de prédire que plus de 99% et moins de 0,5 à 1% du Ga dissous dans les eaux interstitielles analysées est respectivement associé aux acides fulviques et humiques. Cette différence s'explique par le fait que les acides fulviques sont présents en concentration plus élevée que les acides humiques et que ces derniers possèdent une moins grande densité de sites de complexation ($3,4 \times 10^{-3}$ sites g^{-1}) que les acides fulviques ($5,2 \times 10^{-3}$ sites g^{-1} ; Tipping, 2002). Le tableau 3.3 montre la fraction moyenne de Ga associée aux substances humiques dans les lacs Bédard, du Syndicat, Tantaré et Vose.

Tableau 3.3 : Fraction moyenne du Ga dissous dans les eaux interstitielles associées aux acides humiques (HA) et fulviques (FA) dans les différents lacs.

Lac	Fraction associée	
	aux HA	aux FA
Bédard	0,005	0,995
du Syndicat	0,011	0,989
Tantaré A (octobre 2015)	0,009	0,991
Tantaré A (juillet 2003)	0,007	0,993
Tantaré B	0,005	0,995
Vose	0,006	0,993

3.3 Profils du Ga dans les sédiments

Les teneurs en Ga mesurées dans les sédiments des dix lacs étudiés varient entre 10 et 260 nmol g⁻¹, ce qui s'apparente aux valeurs rapportées pour les sédiments de la baie de Bohai en Chine (200-300 nmol g⁻¹) et les sédiments de lacs de Suède (30-110 nmol g⁻¹) (Duan *et al.*, 2011; Grahn *et al.*, 2006; Karlsson *et al.*, 2007).

Les enregistrements sédimentaires des teneurs en Ga et du rapport Ga/Al dans chacun des lacs étudiés sont illustrés à la figure 3.4. Les traits horizontaux pointillés dans cette figure indiquent la profondeur correspondant à l'année 1850 déterminée par la méthode géochronologique du ²¹⁰Pb et validée à l'aide de marqueurs stratigraphiques (Tessier *et al.*, 2014). Il est à noter que la normalisation des teneurs en Ga par l'Al permet entre autres d'atténuer des variations de concentration en Ga dues à des changements de granulométrie et de minéralogie entre les sites ou au cours du temps à un même site, en présument que les contributions anthropiques d'Al sont négligeables par rapport à celles de source naturelle. Elle permet en outre de faire ressortir des variations liées à l'activité humaine ou à la diagenèse (Tessier *et al.*, 2014). Comme nous le montrerons plus loin dans ce mémoire, certaines différences dans les profils de lacs situés à proximité l'un de l'autre peuvent être dues à des variations dans les taux de sédimentation.

Dans les lacs de la région de l'Abitibi, les profils du Ga et du rapport Ga/Al dans les sédiments exhibent des tendances semblables. Au lac Despériers, les valeurs augmentent progressivement au-dessus de l'horizon 1850, atteignent des maxima vers 5,5 cm de profondeur, puis diminuent d'environ 25% entre cette profondeur et l'IES. Dans ce lac, le rapport Ga/Al moyen sous l'horizon 1850 est de $45,3 \times 10^{-6}$, ce qui est du même ordre que la valeur moyenne de ce rapport dans la croûte terrestre ($83,15 \times 10^{-6}$; Rudnick & Gao (2014)). Au lac Vose, les variations verticales dans les sédiments des valeurs du Ga et du rapport Ga/Al sont moins prononcées. Elles augmentent à peine au-dessus de l'horizon 1850, puis diminuent et augmentent de nouveau très peu vers l'IES. La seule valeur obtenue du rapport Ga/Al sous l'horizon correspondant à l'année 1850 est comparable à celles trouvées au lac Despériers.

Comme dans les lacs abitibiens, les profils du Ga et du rapport Ga/Al dans les sédiments du bassin A du lac Tantaré exhibent des tendances très similaires. Les

profils sont caractérisés par des valeurs maximales vers 5 cm de profondeur et des valeurs pré-1850 relativement constantes. Dans les sédiments du bassin B (figure 1.5d), les profils du Ga et du rapport Ga/Al ne sont toutefois pas parfaitement parallèles. Les teneurs en Ga augmentent au-dessus de l'horizon 1850, atteignent un maximum vers 15 cm de profondeur, puis diminuent significativement vers l'IES. Les valeurs du rapport Ga/Al augmentent aussi au-dessus de l'horizon 1850 et atteignent un sommet vers 15 cm de profondeur, puis diminuent vers l'IES. Cependant, contrairement à ce qu'on observe pour les teneurs en Ga, les valeurs du rapport Ga/Al fluctuent significativement entre 3 et 7 cm de profondeur et font apparaître un autre pic de teneurs élevées vers 5 cm de profondeur. Dans ce bassin, les valeurs pré-1850 du rapport Ga/Al sont un peu plus élevées ($108 \pm 5 \times 10^{-6}$; n=9) qu'au bassin A ($73 \pm 3 \times 10^{-6}$; n=18).

Au lac Bédard, le profil du Ga diffère grandement de celui du rapport Ga/Al. Le profil des teneurs en Ga présente deux pics aigus vers 7,5 cm et 12,5 cm de profondeur ainsi que des pics de plus faible intensité vers 7,5 et 12,5 cm de profondeur. Ces pics ne sont toutefois pas observables dans les profils du rapport Ga/Al, où les valeurs sont presque constantes en fonction de la profondeur dans les sédiments, bien qu'un léger maximum soit atteint vers 15 cm de profondeur. Sous l'horizon correspondant à l'année 1850, le rapport Ga/Al présente des valeurs comparables ($82,5 \pm 2,5 \times 10^{-6}$, n=7) à celles observés dans les autres lacs.

Dans les trois lacs de la réserve Duchénier, les profils du Ga dans les sédiments montrent tous des tendances semblables, soit une augmentation des teneurs au-dessus de l'horizon 1850, l'atteinte de valeurs maximales 20% à 50% plus élevées que les valeurs pré-1850, suivi d'une diminution vers l'IES. Les profils verticaux du rapport Ga/Al sont par contre peu variables en fonction de la profondeur dans les sédiments. Contrairement à ce qu'on observe dans les autres lacs, les valeurs pré-1850 ($129,2 \pm 5,2 \times 10^{-6}$, n=3) dans les sédiments du lac Carré sont environ 25% plus élevées que les valeurs post-1850.

Au lac Holland, les teneurs en Ga dans les sédiments sont peu élevées ($< 30 \text{ nmol g}^{-1}$) et relativement constantes sous environ 20 cm de profondeur. Au-dessus de cet horizon, elles augmentent, atteignent des valeurs maximales ($\sim 110 \text{ nmol g}^{-1}$) à environ 10 cm de profondeur, puis diminuent significativement vers l'IES. Il est à noter que les teneurs en Ga dans les sédiments du lac Holland sont inversement corrélées à celles du C organique (figure 3.5). Le rapport Ga/Al dans les sédiments de ce lac ne présente

cependant pas de fortes variations en fonction de la profondeur. Les valeurs de ce rapport sont relativement constantes entre l'IES et environ 17 cm de profondeur puis diminuent à peine de 15% jusqu'en bas de carotte. Cette observation, couplée au fait que les teneurs en Ga sont inversement corrélées à celles du C organique, suggère que les variations verticales prononcées des teneurs en Ga dans les sédiments sont principalement dues à un effet de dilution par la matière organique.

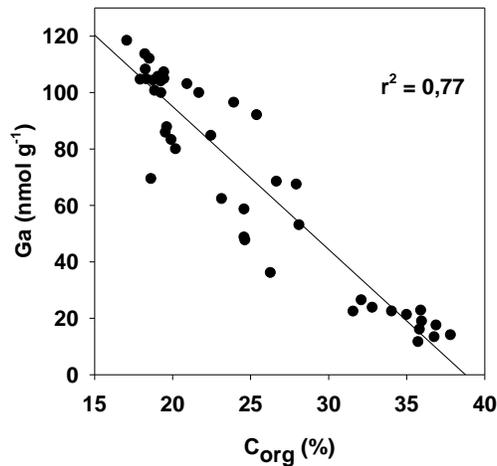


Figure 3.5 : Corrélation entre les teneurs du Ga avec le C organique dans les sédiments du lac Holland.

Contrairement à ce qu'on observe au Lac Holland, les profils des teneurs en Ga dans les deux autres lacs échantillonnés en Gaspésie varient peu en fonction de la profondeur dans les sédiments. Les profils du rapport Ga/Al exhibent également des valeurs peu variables en fonction de la profondeur bien que les valeurs moyennes sous l'horizon correspondant à l'année 1850 soient légèrement plus élevées que celles se trouvant au-dessus de cet horizon.

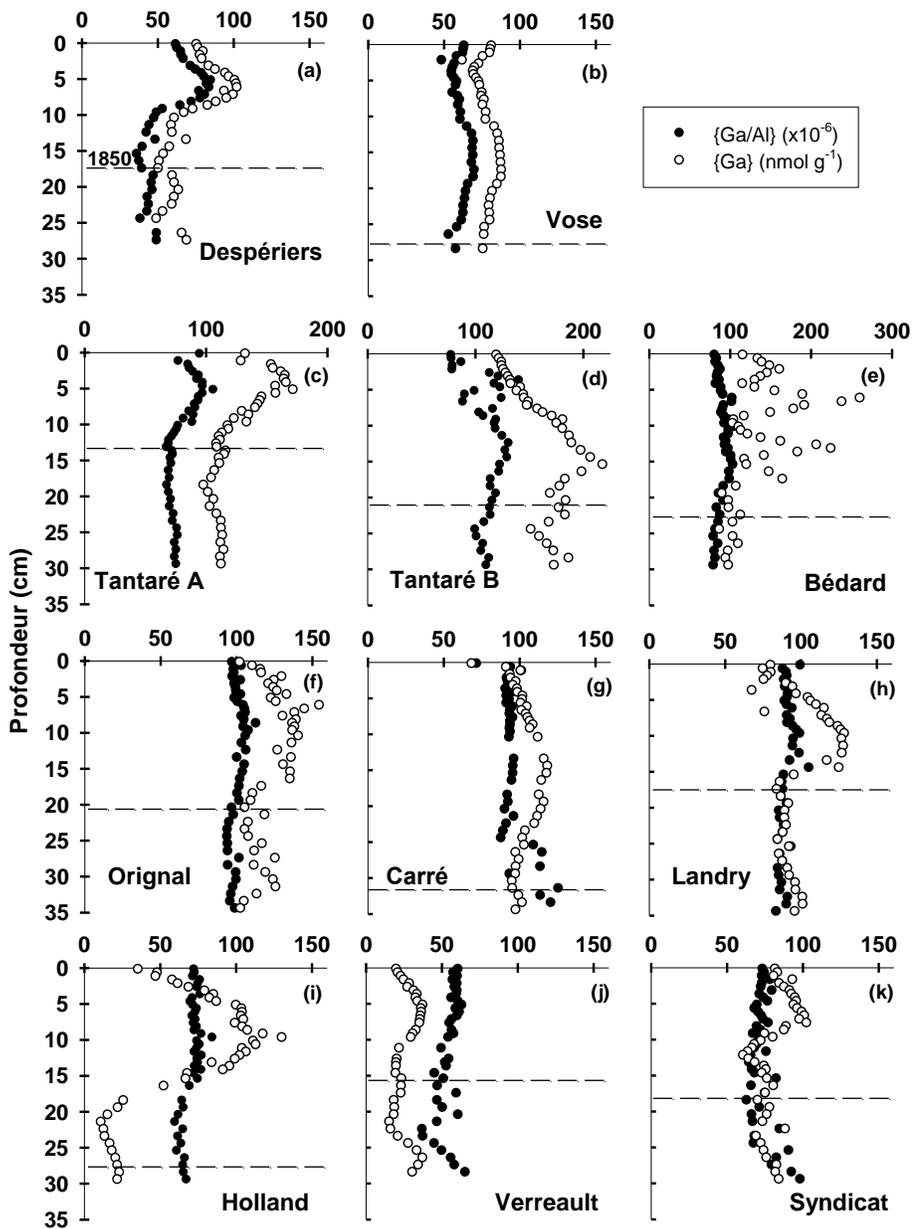


Figure 3.4 : Profils verticaux de la teneur en Ga (○) et du rapport molaire de Ga/Al (●) dans les sédiments des lacs étudiés. Les traits pointillés représentent l'horizon 1850 déterminé par datation au ^{210}Pb .

3.3.2 Profils du Ge dans les sédiments

Les teneurs en Ge dans les sédiments des lacs étudiés sont toujours d'environ un ordre de grandeur plus faible que celles du Ga. Elles varient entre 3 et 20 nmol g⁻¹ (figure 3.6), ce qui est comparable à celles mesurées dans les sédiments de la baie de Bohai en Chine (7-24 nmol g⁻¹) et de celles mesurées dans des sédiments de l'océan Atlantique sud (7-25 nmol g⁻¹; Duan et al., 2011;).

Dans les lacs abitibiens, les profils du Ge et du rapport Ge/Al dans les sédiments montrent des tendances similaires. Ces profils sont presque parfaitement parallèles au lac Despériers. Ils montrent des valeurs plutôt constantes en fond de carotte, une augmentation à partir de 11 cm jusqu'à 5 cm de profondeur, puis une diminution d'environ 50% vers l'IES. Les maxima atteints sont environ six fois plus élevés que les valeurs moyennes en fond de carotte. Au lac Vose, les profils du Ge et du rapport Ge/Al sont aussi parallèles et montrent des maxima sous-surfaces, vers 7 cm de profondeur.

Dans les sédiments des bassins A et B du lac Tantaré, les profils du Ge et du rapport Ge/Al montrent des maxima sous-surfaces comme dans les lacs Despériers et Vose. Les profondeurs auxquels les maxima sont atteints diffèrent cependant entre les bassins A et B. Au lac Bédard, le profil des teneurs en Ge et du rapport Ge/Al sont différents. Deux pics de valeurs maximales du rapport Ge/Al sont observés à 15 et 10 cm de profondeur, ce qui n'apparaît pas dans les profils du Ge.

Dans les lacs du Bas-Saint-Laurent, les variations verticales dans les sédiments du Ge et du ratio Ge/Al sont moins prononcées que ce qui a été noté précédemment. Ils augmentent sous l'IES, atteignent un maxima entre environ 5 et 10 cm de profondeur selon les lacs, puis diminuent et deviennent peu variables en bas de carotte. Il est à noter qu'il n'y a aucune donnée disponible pour les sédiments se trouvant sous l'horizon 1850 au lac Carré. .

En Gaspésie, les lacs Verreault et du Syndicat présentent des profils de teneur en Ge et du ratio Ge/Al assez semblables qui exhibent des valeurs constantes sous l'horizon 1850. Par contre, au lac Holland, le profil du rapport Ge/Al est différent de ceux des deux autres lacs de Gaspésie. Il exhibe notamment des valeurs qui augmentent en bas de carotte, ce qui n'est pas observé aux lacs Verreault et du Syndicat.

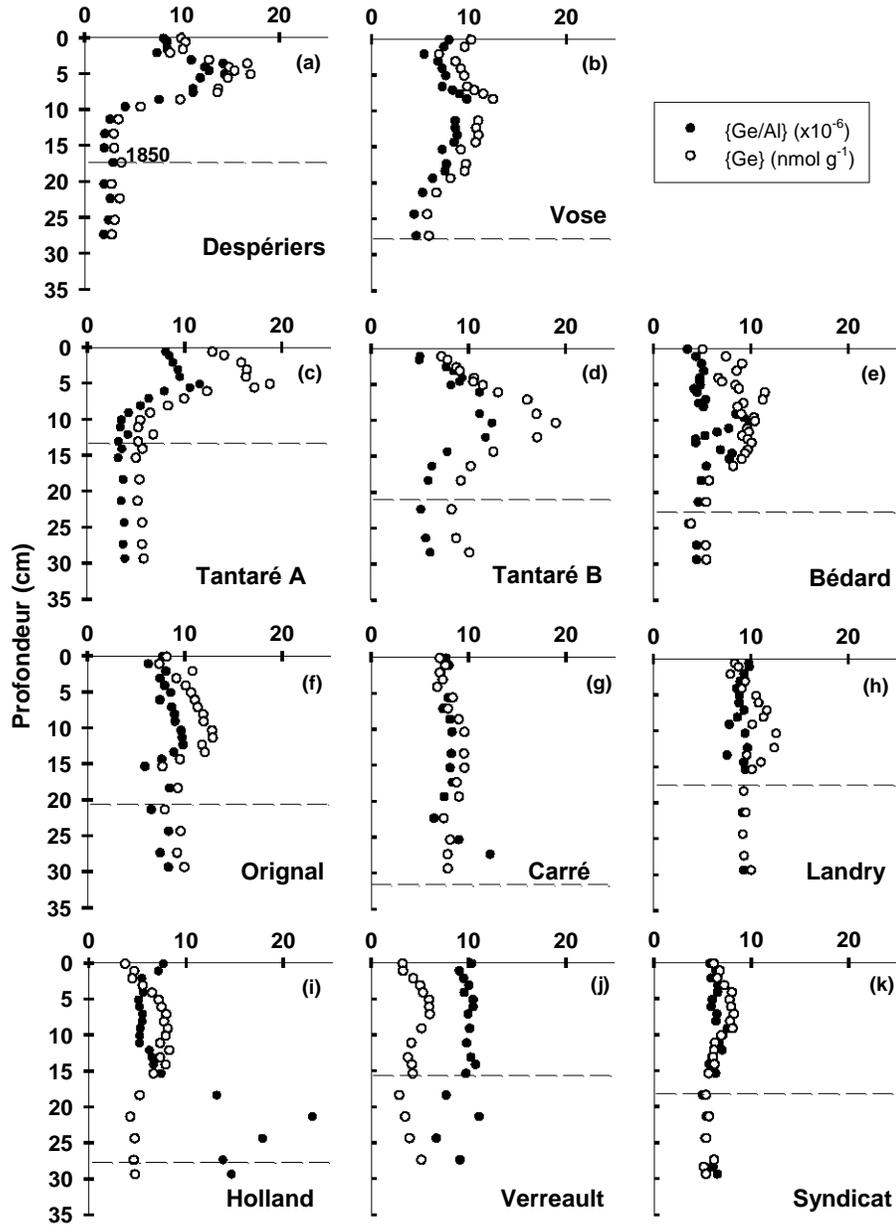


Figure 3.4 : Profils verticaux de la teneur en Ge (\circ) et du rapport molaire Ge/Al (\bullet) dans les sédiments des lacs étudiés. Les traits pointillés représentent l'horizon correspondant à l'année 1850 telle que déterminés par la méthode de datation au ^{210}Pb .

4. DISCUSSION

4.1 Modélisation diagénétique des profils du Ga aqueux

Les profils de la concentration du Ga dans les eaux interstitielles sont le reflet des échanges du Ga entre la phase solide et les eaux porales et de son déplacement par différents processus de transport. La modélisation de ces profils permet de définir des zones de production et de consommation de Ga dans les sédiments et d'en quantifier les taux nets de réaction. Les processus de transport considérés sont la diffusion moléculaire, la bioirrigation et le biomélange des sédiments par des organismes benthiques, de même que le transport par advection. L'équation de la diagénèse (Berner, 1980; Boudreau, 1997) qui tient compte de tous ces paramètres est formulée comme suit:

$$\left(\frac{\partial \phi [C]}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_S + D_B) \frac{\partial [C]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([C]_{tube} - [C]) - \phi \mu \frac{\partial [C]}{\partial x} + R_{net}^C \quad (1)$$

où $[C]$ est la concentration du soluté dans l'eau interstitielle (mol L^{-1}), ϕ est la porosité du sédiment, D_S et D_B sont respectivement le coefficient de diffusion effectif et le coefficient de biomélange ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), α est le coefficient de bioirrigation (s^{-1}), $[C]_{tube}$ est la concentration du soluté dans les tubes des invertébrés benthiques (mol L^{-1}), laquelle est présumée identique à la concentration dans les eaux sus-jacentes aux sédiments, μ est la vitesse d'écoulement de l'eau interstitielle (advection : cm s^{-1}) et R_{net}^C ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) est le taux net de production ($R_{net}^C > 0$) ou de consommation ($R_{net}^C < 0$) du soluté dans un volume de sédiment humide. Lorsque le transport advectif (μ) peut être négligé, ce qui est vraisemblablement le cas dans les lacs étudiés (Tessier *et al.*, 2014), l'équation (1) se simplifie ainsi :

$$\left(\frac{\partial \phi [C]}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_S + D_B) \frac{\partial [C]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([C]_{tube} - [C]) + R_{net}^C \quad (2)$$

Les informations disponibles sur la faune benthique des sédiments du bassin A du lac Tantaré (L. Hare *et al.*, 1994) indiquent que les sédiments sont colonisés par une communauté de 1690 ± 180 individus m^{-2} , dont 65% sont des chironomes *Sergentia coracina*. En multipliant la densité des organismes par la valeur de D_B pour un

chironome individuel rapportée par Matisoff & Wang (2000), on obtient pour les sédiments du bassin A un D_B de $2,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Alfaro-De la Torre & Tessier, 2002).

Pour résoudre l'équation (2), le coefficient D_S doit être calculé à partir de l'équation suivante (Berner, 1980) :

$$D_S = \phi^2 D_W \quad (3)$$

où D_W est le coefficient de diffusion de l'élément dans l'eau pure. Ce coefficient varie toutefois en fonction de la spéciation de l'élément, la valeur de D_W choisie sera alors celle de l'espèce majoritaire de l'élément. Selon les calculs thermodynamiques effectués avec WHAM 7 (voir section 3.2), le Ga est majoritairement complexé par les acides fulviques dans les eaux interstitielles de tous les lacs à l'étude. En l'absence d'une valeur connue de D_W pour un complexe de Ga et d'acides fulviques, on a présumé que le D_W des acides fulviques s'applique aux complexes Ga-FA (Lead *et al.*, 2000). Cette valeur a toutefois été préalablement corrigée pour la température *in situ* (4°C) à l'aide de l'équation (6) de Stokes-Einstein (Zhang *et al.*, 1995) :

$$\log D = \left(\frac{1.37023 \cdot (T-25) + 8.36 \times 10^{-4} (T-25)^2}{109+T} \right) + \left(\frac{D_{W25} \cdot (273+T)}{298} \right) \quad (4)$$

où T est la température (°C), D_{W25} est le coefficient de diffusion des acides fulviques dans l'eau à 25°C. À 4°C, soit la température *in situ*, ce coefficient de diffusion est égal à $1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Ensuite, nous faisons l'hypothèse que le coefficient α diminue linéairement entre l'IES (α_0) et 10 cm de profondeur, ce qui signifie que les chironomes ne sont plus présents sous cet horizon (Matisoff & Wang, 2000). Boudreau (1984) a proposé l'équation (5) suivante pour calculer α_0 :

$$\alpha_0 = \frac{D_S \cdot r_1}{(r_2^2 - r_1^2)(r_a - r_1)} \quad (5)$$

où r_1 est le rayon du tube d'un chironome, soit 0,1 cm, r_2 est la moitié de la distance entre les tubes de deux chironomes adjacents, soit 1,5 cm, et $r_a = r_2/2$, soit 0,75 cm. Le paramètre α_0 du bassin A du lac Tantaré est donc de $4,6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Aux lacs Vose, Bédard et du Syndicat, ainsi qu'au bassin B du lac Tantaré, les termes D_B et α peuvent être négligés considérant l'anoxie périodique de l'hypolimnion (Couture *et al.*, 2010; Feyte *et al.*, 2012). L'équation (2) peut alors être simplifiée comme suit :

$$\left(\frac{\partial[C]}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial}{\partial x}\left(\phi D_s \frac{\partial[C]}{\partial x}\right) + R_{net}^C \quad (6)$$

Les équations (2) et (4) peuvent être résolues numériquement pour trouver R_{net}^C si on présume l'existence d'un état stationnaire, i.e. $\frac{\partial\phi[C]}{\partial t} \approx 0$. Les équations (2) et (6) se réduisent alors respectivement aux équations (7) et (8) :

$$R_{net}^C = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\phi(D_s + D_B)\frac{\partial[C]}{\partial x}\right) + \phi\alpha([C]_{tube} - [C]) \quad (7)$$

et

$$R_{net}^C = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\phi D_s \frac{\partial[C]}{\partial x}\right) \quad (8)$$

L'état stationnaire signifie ici que les variations de concentration d'un élément à une profondeur donnée s'effectuent sur une période de temps plus longue que la période de temps à laquelle s'effectuent les réactions impliquant cet élément. Le programme PROFILE (Berg *et al.*, 1998) a été utilisé pour résoudre numériquement les équations (7) et (8) en utilisant les profils des valeurs moyennes des concentrations de Ga. Ce programme détermine le nombre minimal de zones de production ou de consommation de Ga (R_{net}^{Ga}) adjacentes nécessaires pour reproduire un profil de Ga mesuré en utilisant la méthode des moindres carrés. Ensuite, à l'aide d'un test statistique (*F*-testing), il détermine s'il peut combiner deux zones adjacentes ayant des valeurs de R_{net}^{Ga} très proches sans altérer la qualité de l'ajustement.

C'est au lac Vose, situé à 25 km de Rouyn-Noranda, que les taux de consommation et de production prédits par le modèle sont les plus grands (figure 4.1a). Il y a une zone de production rapide ($R_{net}^{Ga} = 52,3 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) de Ga dissous dans le premier cm sous l'IES, laquelle est sus-jacente à une zone de consommation rapide ($R_{net}^{Ga} = -41,2 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) entre 1 et 2 cm de profondeur. Sous 2 cm de profondeur, il y a production de Ga dissous à un taux environ 100 moins rapide ($R_{net}^{Ga} = 0,5 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) que dans le premier sous l'IES.

Au bassin B du lac Tantaré, deux zones de production sont visibles, une plus lente dans les premiers 8 cm sous l'IES et une autre plus rapide entre 8 et 10 cm de profondeur (figure 4.1b). On peut noter que la valeur de r^2 caractérisant l'ajustement du profil simulé avec les valeurs expérimentales est moins élevée dans ce bassin qu'au bassin A et que dans les autres lacs.

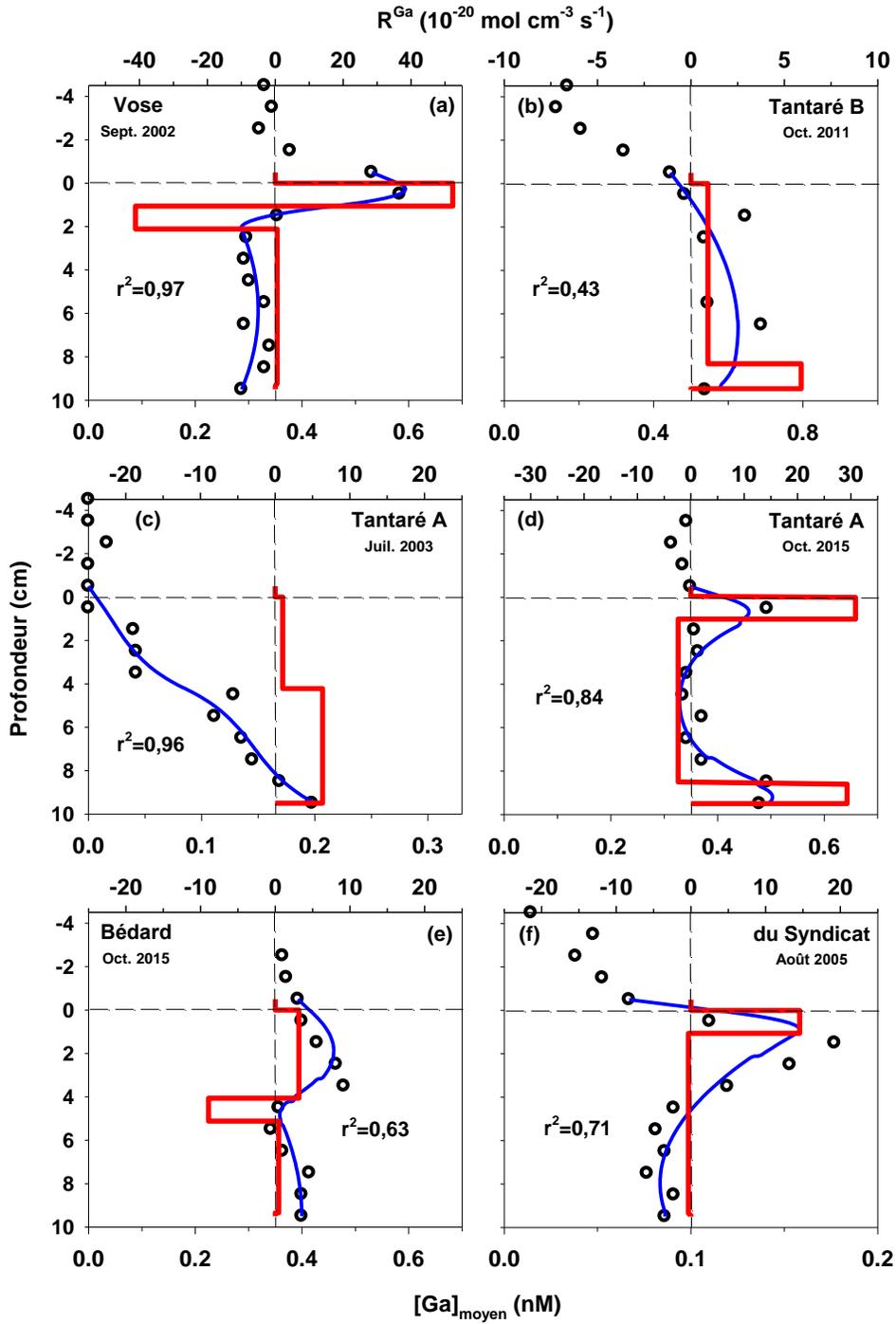


Figure 4.1 : Taux net de réaction du Ga (R_{net}^{Ga} ; traits rouges) et profils simulés (traits bleus; les valeurs de r^2 sont affichées) de la moyenne des concentrations mesurées (cercle vides) du Ga dans les eaux interstitielles des sédiments des lacs Vose, Tantaré, Bédard et du Syndicat. Les traits pointillés horizontaux représentent l'interface eau-sédiment tandis que les traits pointillés verticaux représentent un R_{net}^{Ga} nul.

En juillet 2003 au bassin A du lac Tantaré, deux zones de production de Ga dissous sont prédites par PROFILE, soit une entre l'IES et 4 cm de profondeur ($R_{net}^{Ga} = 1,0 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) et une autre entre 4 et 10 cm de de profondeur ($R_{net}^{Ga} = 6,3 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; figure 4.1c). En octobre 2015 dans ce même bassin, deux zones de production de Ga dissous ($R_{net}^{Ga} = 3,1$ et $2,9 \times 10^{-19} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) entre 0 et 1 cm et entre 8,5 et 10 cm de profondeur entre lesquelles est située une zone de consommation lente ($R_{net}^{Ga} = -2,3 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; figure 4.1d), sont suggérées par le modèle. Au lac Bédard, PROFILE prédit la présence en alternance de zones d'intensité variable de consommation et de production de Ga dissous en l'IES et 10 cm de profondeur. Ainsi, deux zones de production de Ga dissous ($R_{net}^{Ga} = 3,2$ et $0,5 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; figure 4.1e) sont séparées entre 4 et 5 cm sous l'IES par une zone où le Ga est consommé ($R_{net}^{Ga} = -8,9 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Enfin, au lac du Syndicat, une zone où le Ga est solubilisé ($R_{net}^{Ga} = 14,6 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) est définie par PROFILE dans le premier cm sous l'IES. Une zone de consommation lente ($R_{net}^{Ga} = -0,3 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) se trouve par ailleurs entre 1 et 10 cm de profondeur (figure 4.1f).

Ces résultats modélisés sur les zones et les taux nets de réaction du Ga dans les sédiments sont les premiers du genre et ne peuvent donc pas être comparés à des valeurs de la littérature. Ci-après, elles sont utilisées pour suggérer des réactions impliquant le Ga dans les sédiments et pour quantifier la redistribution post-dépôt du Ga dans la colonne sédimentaire.

4.2 Hypothèses sur les réactions impliquant le Ga dans les sédiments

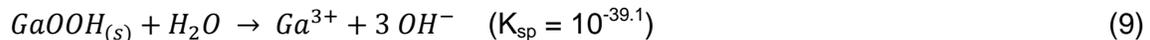
Maintenant que la présence et l'emplacement des zones de production et de consommation du Ga dissous sont connus, des hypothèses quant aux réactions impliquant cet élément dans les sédiments peuvent être suggérées sur la base de toutes les données disponibles et à l'aide de calculs thermodynamiques.

4.2.1 Réactions conduisant à la remobilisation du Ga

Des zones de production de Ga sont présentes sous l'IES à tous les sites d'étude. Les taux nets de production de Ga dissous sont particulièrement élevés dans le premier cm sous l'IES aux lacs Vose et du Syndicat (figure 4.1a,f). Dans ces lacs, mais peut-être aussi aux autres sites de prélèvement, la remobilisation du Ga lors de la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de Fe et de Mn couplée à la dégradation microbienne de la MO constitue une réaction potentielle susceptible de produire du Ga dissous. Aux lacs Vose et du Syndicat, les profils du Fe et du Mn indiquent que ces éléments sont aussi remobilisés dans les eaux interstitielles approximativement aux mêmes profondeurs que le Ga (figure 3.1b,c,ff,gg). Cette observation suggère que le Ga s'associe par adsorption aux oxyhydroxydes de Fe. Des études en laboratoire ont d'ailleurs démontré que le Ga s'adsorbe fortement sur la goethite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) avec laquelle il forme des complexes stables. La formation de tels complexes pourrait même contrôler la solubilité du Ga en milieu aquatique (Persson *et al.*, 2006). Cette possible association du Ga avec les phases de Fe a d'ailleurs déjà été observée en milieu naturel par Grahn *et al.* (2006), Ogawa *et al.* (2012) et Temnerud *et al.* (2013).

4.2.2 Réactions conduisant à une fixation du Ga

Aux lacs Vose et Bédard, et aussi dans une moindre mesure au lac du Syndicat, des zones de consommation de Ga dissous sont observées sous les zones de production se trouvant immédiatement en dessous de l'IES. La précipitation du Ga sous la forme du $\text{GaOOH}_{(s)}$ (équation 9) peut-elle expliquer de telles observations?



Afin d'évaluer cette possibilité, l'indice de saturation (IS) des eaux interstitielles par rapport à cette phase solide peut être calculé :

$$IS = \log \left(\frac{PAI}{K_{sp}} \right) \quad (10)$$

où PAI est le produit d'activité ionique de la réaction ($PAI = \langle \text{Ga}^{3+} \rangle \langle \text{OH}^- \rangle^3$) et K_{sp} la constante de la réaction. Les activités ont été calculées avec WHAM 7. Ces calculs

permettent de déterminer si, selon la thermodynamique, les eaux interstitielles sont insaturées ($IS < 0$), saturées ($IS = 0$) ou sursaturées ($IS > 0$) par rapport à $GaOOH_{(s)}$.

Tel qu'illustré à la figure 4.2, les valeurs de l' IS sont inférieures à 0 dans tous les lacs, à une seule exception près, soit au lac du Syndicat, mais seulement entre 2 et 4 cm de profondeur alors que la zone de consommation de Ga dissous s'étend de 1 à 10 cm de profondeur. On peut ainsi conclure que, selon la thermodynamique, les eaux interstitielles des sédiments sont insaturées en $GaOOH_{(s)}$ et que cette phase solide n'est pas celle qui contrôle la fixation du Ga dissous dans les couches où celle-ci est observée.

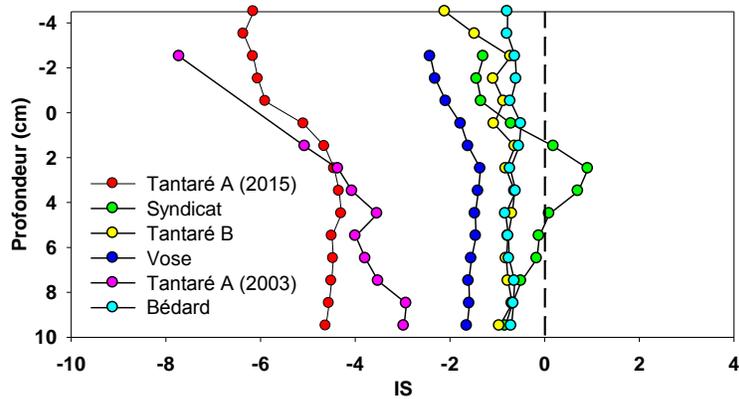


Figure 4.2 : Indice de saturation (IS) du $GaOOH_{(s)}$ dans les eaux interstitielles des lacs du Syndicat, Tantaré, Vose et Bédard en fonction de la profondeur.

Un autre mécanisme pouvant expliquer une fixation de Ga dissous dans les sédiments serait son adsorption sur du sulfure de Fe. Couture *et al.* (2008) et Feyte *et al.* (2012) ont notamment mesuré ces sulfures à des niveaux relativement élevés de concentration dans les sédiments des lacs Tantaré, du Syndicat et Bédard. À ma connaissance, un tel mécanisme n'a jamais été évoqué à ce jour dans la littérature et reste à être démontré.

4.3 Redistribution post-dépôt du Ga et du Ge

Les profils verticaux du ^{210}Pb et du ^{137}Cs mesurés dans les carottes de la présente étude ne suggèrent pas que les sédiments de surface sont mélangés par des processus physiques ou par la bioturbation (Tessier *et al.*, 2014). Ils montrent que l'activité du ^{210}Pb tend à décroître exponentiellement avec la profondeur dans les sédiments et

exhibent des pics bien définis d'activité maximale de ^{137}Cs sous l'IES (voir figure A1 en annexe). On peut ainsi présumer que la teneur en Ga mesurée dans une couche de sédiment, lequel est ci-après qualifié de Ga diagénétique (Ga_{diag}), correspond à la teneur en Ga qu'avaient les particules de sédiment au moment de leur déposition additionnée du Ga qui s'y fixe ou qui en est solubilisé après son dépôt.

L'évaluation de la teneur en Ga_{diag} s'effectue à partir des taux nets de réaction ($R_{\text{net}}^{\text{Ga}}$) calculés précédemment. Puisque le Ga produit/consommé dans les eaux interstitielles est équivalent au gain ou à la perte de Ga dans les sédiments, on peut écrire l'équation suivante (Laforte *et al.*, 2005) :

$$R_{\text{net}}^{\text{Ga}} = \varphi \left(\frac{d[\text{Ga}]}{dt} \right)_{\text{réaction}} = -m \left(\frac{d\{\text{Ga}\}}{dt} \right)_{\text{réaction}} \quad (11)$$

où $[\text{Ga}]$ représente la concentration en Ga dans les eaux interstitielles, $\{\text{Ga}\}$ la teneur du Ga en phase solide et m la masse du sédiment sec dans une couche sédimentaire (g cm^{-3}). De l'équation (11), on obtient :

$$d\{\text{Ga}\} = -\frac{R_{\text{net}}^{\text{Ga}}}{m} dt = -\frac{R_{\text{net}}^{\text{Ga}}}{mv_s} dx = -\frac{R_{\text{net}}^{\text{Ga}}}{\omega} dx \quad (12)$$

et

$$\{\text{Ga}\}_{\text{diag}} = -\int_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{\text{net}}^{\text{Ga}}}{\omega} dx \approx -\sum_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{\text{net}}^{\text{Ga}}}{\omega} \Delta x \quad (13)$$

où v_s est le taux de sédimentation (cm s^{-1}) et x_i est la profondeur de la couche de sédiment (cm) et ω est le taux d'accumulation des sédiments ($\text{mg cm}^{-2} \text{a}^{-1}$).

Les résultats de ces calculs montrent que, dans les quatre lacs où les eaux interstitielles ont été analysées, les teneurs en Ga_{diag} représentent toujours moins de 1% de celles mesurées dans chacune des couches de sédiment jusqu'à 10 cm de profondeur. Je suis en conséquence amené à conclure que la redistribution post-dépôt du Ga dans la colonne de sédiment est peu significative, voire négligeable, et que les profils verticaux du rapport Ga/Al dans les sédiments reflètent les variations temporelles du dépôt du Ga à l'IES.

La redistribution post-dépôt du Ge n'a pas pu être évaluée précisément dans le présent travail étant donné que les concentrations en Ge dans les eaux interstitielles étaient sous la limite de détection de notre méthode (0,48 nM). Les flux anthropiques du Ge à la surface des lacs étudiés (figure 4.3) présentent des tendances semblables aux flux anthropiques d'autres éléments connus pour être peu mobiles aux mêmes sites, tels

l'indium (Tessier *et al.*, 2014), le molybdène (Chappaz *et al.*, 2008) et le plomb (Gallon *et al.*, 2006), ce qui nous permet de supposer que le Ge est un élément peu mobile dans nos sédiments. Comme pour le Ga, on peut ainsi considérer que la redistribution post-dépôt du Ge dans la colonne de sédiment est très faible.

4.4 Flux de Ga entrant et sortant de la couche de sédiment de surface (0-0,5 cm)

Le flux actuel d'accumulation du Ga dans les sédiments de surface (J_{acc}^{Ga}) est décrit par l'équation ci-dessous :

$$J_{acc}^{Ga} = J_{Dépôt}^{Ga} + J_{Diffusion}^{Ga} + J_{Bioirrigation}^{Ga} + J_{Bioturbation}^{Ga} \quad (14)$$

où $J_{Dépôt}^{Ga}$ est le flux du Ga qui se dépose avec les particules à l'IES, $J_{Diffusion}^{Ga}$ le flux du Ga dû à la diffusion moléculaire, $J_{Bioirrigation}^{Ga}$ le flux du Ga dû à la bioirrigation et $J_{Bioturbation}^{Ga}$ le flux du Ga dû à la bioturbation. Le terme $J_{Dépôt}^{Ga}$ est estimé en multipliant la teneur en Ga mesuré dans la couche de sédiment de surface (0-0,5 cm) avec les taux de sédimentation lors du dépôt de cette couche (Tessier *et al.*, 2014). Les termes de diffusion moléculaire, de bioirrigation et de bioturbation sont calculés directement par le programme PROFILE pour les lacs Bédard, du Syndicat, Tantaré et Vose.

Les valeurs des différents flux mentionnés aux quatre lacs pour lesquels les eaux interstitielles ont été analysées sont reportées au tableau 4.1. Dans ce tableau, une valeur positive indique un flux vers le sédiment et une valeur négative un flux vers la colonne d'eau. Ainsi, on peut constater que tous les flux de transport par diffusion pointent vers la colonne d'eau, à l'exception de ceux du bassin A du lac Tantaré, tout comme ceux dû à la bioirrigation et la bioturbation dans ce dernier bassin. Le tableau 4.1 révèle en outre qu'à chacun des sites, les flux de Ga dû au dépôt des particules à l'IES représentent toujours la presque totalité du flux total. Ce résultat est cohérent avec les conclusions de la section précédente concernant les très faibles teneurs estimées du Ga_{diag} par rapport aux teneurs mesurées.

Tableau 4.1 : Flux du Ga à l'interface eau-sédiment aux lacs Vose, Bédard, Tantaré (bassins A et B) et du Syndicat.

Lac	$J_{\text{Ga-Bioirrigation}}$	$J_{\text{Ga-Bioturbation}}$	$J_{\text{Ga-Dépôt}}$	$J_{\text{Ga-Diffusion}}$	$J_{\text{Ga-Total}}$
	($\text{mol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)				
Vose	0	0	$1,2 \times 10^{-9}$	$-4,3 \times 10^{-12}$	$1,2 \times 10^{-9}$
Bédard	0	0	$1,0 \times 10^{-9}$	$-5,6 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-9}$
Tantaré A 2015	$-5,6 \times 10^{-12}$	$-1,5 \times 10^{-14}$	$8,7 \times 10^{-10}$	$-5,3 \times 10^{-12}$	$8,6 \times 10^{-10}$
Tantaré A 2003	$-1,3 \times 10^{-11}$	$-1,3 \times 10^{-14}$	$8,7 \times 10^{-10}$	$5,9 \times 10^{-13}$	$8,6 \times 10^{-10}$
Tantaré B	0	0	$9,9 \times 10^{-10}$	$-2,5 \times 10^{-12}$	$9,9 \times 10^{-10}$
Syndicat	0	0	$1,0 \times 10^{-9}$	$-1,8 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-9}$

4.5 Reconstitution de la chronologie du dépôt atmosphérique du Ga et du Ge

Les résultats de cette étude permettent de reconstituer la chronologie du dépôt du Ga et du Ge d'origine anthropique à l'IES aux différents sites de prélèvement. Pour ce faire, on doit d'abord considérer, comme discuté précédemment, que la redistribution post-dépôt de ces éléments due à la bioturbation et par dissolution, migration et re-précipitation est négligeable. Par ailleurs, il faut présumer que les rapports Ga/Al et Ge/Al mesurés dans les couches de sédiment déposées avant 1850, soit $\left(\frac{Ga}{Al}\right)_{pré1850}$ et $\left(\frac{Ge}{Al}\right)_{pré1850}$, caractérisent un sédiment ne contenant pas de Ga et de Ge d'origine anthropique (Ga_{anth} , Ge_{anth}) apportés par l'atmosphère. S'il s'en trouve dans les sédiments déposés après 1850, leurs teneurs peuvent alors être estimées par les équations (15) et (16) suivantes :

$$Ga_{anth} = Ga_{mesuré} - \left[Al_{mesuré} \times \left(\frac{Ga}{Al}\right)_{pré1850} \right] \quad (15)$$

$$Ge_{anth} = Ge_{mesuré} - \left[Al_{mesuré} \times \left(\frac{Ge}{Al}\right)_{pré1850} \right] \quad (16)$$

où $Ga_{mesuré}$, $Ge_{mesuré}$ et $Al_{mesuré}$ sont respectivement les teneurs mesurées en Ga, Ge et Al. Les flux de retombée atmosphérique du Ga_{anth} ($J^{Ga-anth}$) et du Ge_{anth} ($J^{Ge-anth}$) à une date précise sont alors fournis par :

$$J^{Ga-anth} = Ga_{anth} \times \omega \times \left(\frac{I_{atm}^{210Pb}}{I_{sed}^{210Pb}} \right) \quad (17)$$

et

$$J^{Ge-anth} = Ge_{anth} \times \omega \times \left(\frac{I_{atm}^{210Pb}}{I_{sed}^{210Pb}} \right) \quad (18)$$

où ω représente le taux d'accumulation des sédiments à cette date précise déterminée par la méthode géochronologie du ^{210}Pb , I_{atm}^{210Pb} est l'inventaire de ^{210}Pb non supporté, i.e. le ^{210}Pb en excès du ^{226}Ra dans les sédiments, et I_{sed}^{210Pb} est la valeur attendue de l'inventaire de ^{210}Pb non supporté, laquelle a été considérée équivalente à l'inventaire du ^{210}Pb mesuré en excès du ^{226}Ra dans les sols du bouclier précambrien de l'est de l'Ontario (0,44 Bq cm⁻², Cornett *et al.* (1984)). Le rapport de ces deux inventaires doit être vu comme un facteur qui permet d'amoindrir l'effet de processus spécifiques à chaque lac sur le dépôt atmosphérique à un point donné du lac, notamment en raison d'apports latéraux provenant des sédiments peu profonds (*focusing*) et de pertes par les exutoires du lac. Cette approche présume que, tout comme le ^{210}Pb , le Ga est un élément qui a tendance à s'associer aux particules en suspension en milieu aquatique.

À noter enfin que dans les lacs où les rapports moyens $\left(\frac{Ga}{Al}\right)_{pré1850}$ et/ou $\left(\frac{Ge}{Al}\right)_{pré1850}$ ont été trouvés légèrement supérieurs aux valeurs post-1850 de ces rapports, notamment aux lacs Carré et du Syndicat pour $\left(\frac{Ga}{Al}\right)_{pré1850}$ et aux lacs Carré et Holland pour $\left(\frac{Ge}{Al}\right)_{pré1850}$, j'ai considéré que la présence de Ga et de Ge d'origine anthropique était négligeable.

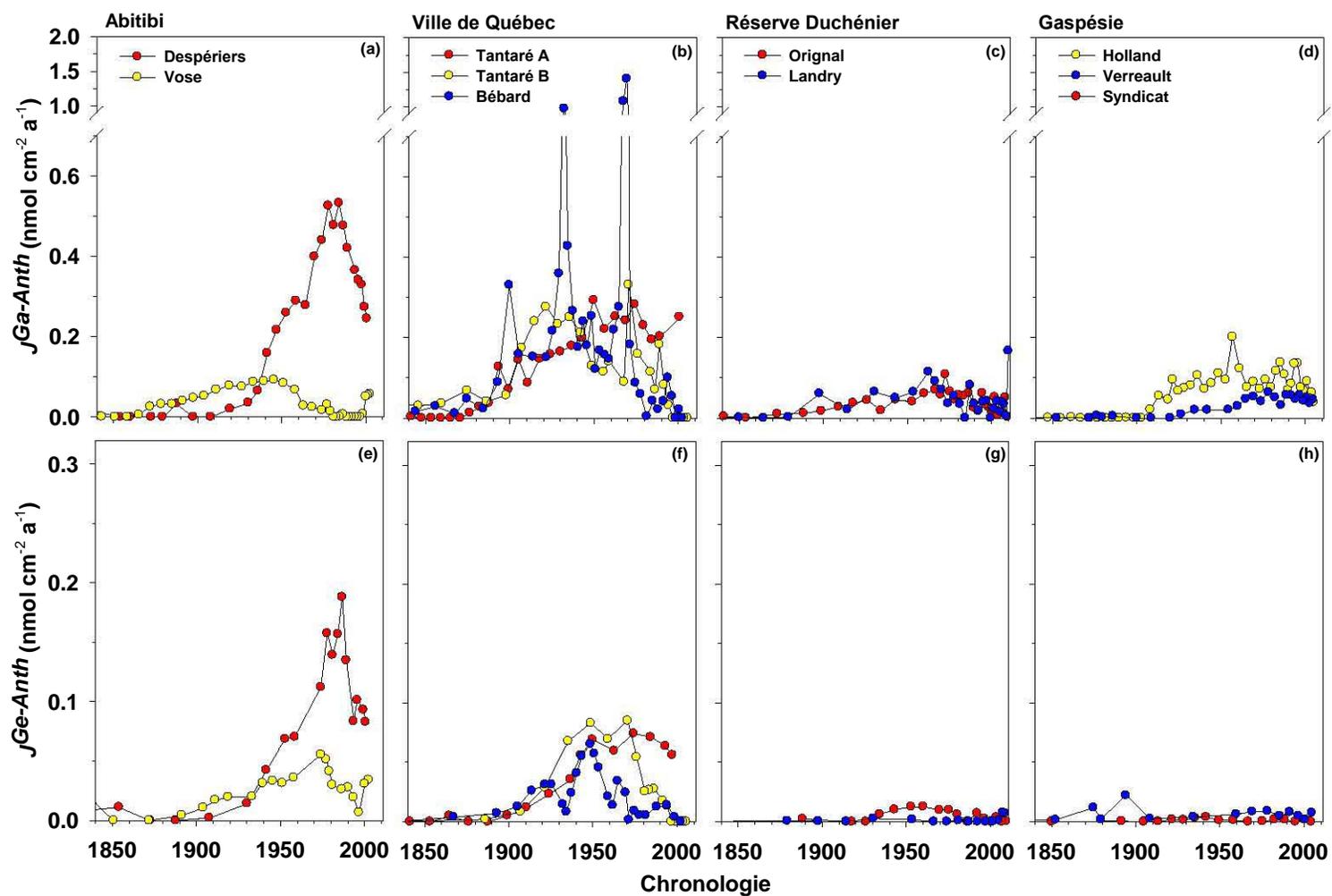


Figure 4.3 : Chronologie du dépôt atmosphérique du Ga et du Ge d'origine anthropique dans les lacs de chacune des régions, soit celles de l'Abitibi (a, e), des environs de la ville de Québec (b, f), du Bas-Saint-Laurent (c, g) et de la Gaspésie (d, h).

Les variations chronologiques du dépôt atmosphérique du Ga_{anth} et du Ge_{anth} ($J^{Ga-anth}$, $J^{Ge-anth}$) au lac Despériers sont illustrées à la figure 4.3a,e. Dans ce lac, $J^{Ga-anth}$ et $J^{Ge-anth}$ augmentent abruptement à partir des années 1920, atteignent un maximum au cours des années 1980, puis diminuent d'environ 50% au cours des deux décennies subséquentes. Ces variations sont semblables à celles des activités de la fonderie Horne de Rouyn-Noranda qui débuta ses opérations en 1927, puis augmenta progressivement sa productivité tout au long du 20^e siècle (Gallon *et al.*, 2006). En raison de la modernisation des installations, et peut-être aussi à cause du fait que cette fonderie commença à recycler du matériel électronique en 1970, alors qu'elle ne traitait que du minerais de Cu local auparavant (Gallon *et al.*, 2006), les émissions de contaminants dans l'atmosphère de cette fonderie ont beaucoup régressé à partir du début des années 1980 (Perceval *et al.*, 2006), ce qui coïncide approximativement avec la diminution de $J^{Ga-anth}$ et de $J^{Ge-anth}$ à la même époque. Ces fortes coïncidences suggèrent que la fonderie de Rouyn-Noranda a été principalement responsable au cours du 20^e siècle d'une contamination notable en Ga et Ge du lac Despériers, lequel se trouve à 10 km de cette fonderie. C'est aussi ce qu'on peut conclure du profil chronologique de $J^{Ge-anth}$ au lac Vose (figure 4.3e). Dans ce lac qui se trouve à 25 km de la fonderie Horne, les valeurs de $J^{Ge-anth}$ sont moins élevées qu'au lac Despériers, mais leurs évolutions temporelles sont similaires. Ainsi, comme c'est aussi le cas pour plusieurs autres métaux (Telmer *et al.*, 2004), les retombées du Ga et du Ge émis par la fonderie Horne auraient tendance à diminuer exponentiellement à mesure qu'on s'éloigne de cette dernière. Par contre, les émissions en Ga de la fonderie Horne n'auraient pas ou peu affecté le lac Vose après les années 1950. Dans ce dernier, le profil de $J^{Ga-anth}$ diffère notablement de l'historique de la fonderie et les valeurs maximales de $J^{Ga-anth}$ y sont environ cinq fois plus faibles qu'au lac Despériers.

Dans les deux bassins du lac Tantaré et au lac Bédard, l'historique du dépôt atmosphérique du Ga et du Ge anthropiques (figure 4.4b,f) montrent que $J^{Ga-anth}$ et $J^{Ge-anth}$ ont augmenté à partir de la fin du 19^e siècle, atteint des maxima vers le milieu du 20^e siècle, puis ont diminué par la suite. Il est à noter que les deux pics aigus observés au lac Bédard correspondent aux années 1930 et 1970 et ont aussi été observés pour d'autres éléments, dont le mercure et l'indium (Feyte *et al.*, 2012; Tessier *et al.*, 2014). De telles augmentations subites de flux d'éléments ont été expliquées par

des majorations soudaines du taux de sédimentation causée par l'exploitation forestière du bassin versant et la construction d'un chemin forestier (D'Arcy & Carignan, 1997; Tessier *et al.*, 2014). Dans ces lacs, situés à une cinquantaine de kilomètres de la ville de Québec, il semble que des contaminants de sources diffuses et urbaines sont effectivement déposés. Par exemple, il a été démontré dans des travaux antérieurs que la combustion de charbon à des fins de chauffage domestique a été pendant la première moitié du 20^e siècle la cause d'une contamination en plomb, arsenic et hydrocarbures aromatiques polycycliques au lac Tantaré (Couture *et al.*, 2008; Gallon *et al.*, 2005). L'incinérateur de la ville de Québec constitue aussi une source potentielle de contamination pour les lacs Tantaré et Bédard (Tessier *et al.*, 2014). Les diminutions de $J^{Ga-anth}$ et de $J^{Ge-anth}$ au cours des dernières décennies pourraient avoir été favorisées par la forte régression de la combustion du charbon au Québec et par des politiques de resserrement des règles quant aux émissions atmosphériques industrielles, comme le «Clean Air Act» aux États-Unis de 1972 et ses amendements de 1990 (Tessier *et al.*, 2014).

Dans les lacs de la réserve Duchénier, les valeurs de $J^{Ge-anth}$ sont excessivement faibles et leurs variations temporelles mal définies. Par contre, celles de $J^{Ga-anth}$ exhibent clairement des maxima dans les années 1950-1960, lesquels sont toutefois environ 2-3 fois plus faibles que ceux trouvés aux lacs Tantaré et Bédard situés à proximité de la ville de Québec. Ces résultats suggèrent que le Ga libéré dans l'atmosphère en conséquence de certaines activités humaines diffuses peut éventuellement être transporté dans l'atmosphère sur de longues distances avant de se déposer. Dans une étude récente sur les isotopes stables du plomb, Gobeil *et al.* (2013) ont entre autres démontré que les sédiments des lacs de la réserve Duchénier accumulent des contaminants émis dans l'atmosphère depuis aussi loin que le Midwest américain.

Finalement, les valeurs de $J^{Ga-anth}$ et le $J^{Ge-anth}$ observées dans les lacs situés à proximité de Murdochville (figure 4.4d,h) sont comparables à celles trouvées dans les lacs de la réserve Duchénier. Le dépôt atmosphérique du Ge_{anth} demeure toujours très peu élevé et ne montre pas de tendances temporelles clairement définies dans ces lacs. Par contre, le flux de Ga_{anth} augmente progressivement à partir du début des années 1900, puis demeure relativement peu variable dans la deuxième moitié du 20^e siècle. Cette tendance est différente de celle des activités de la fonderie de Murdochville qui

débuta ses opérations en 1952, réduisit ses émissions de contaminants au début des années 1980, et cessa définitivement toutes ses activités en 2002. Il semble donc que cette fonderie ne constitue pas la source prépondérante du Ga_{anth} accumulé dans les lacs de la région de Murdochville. Nous supposons donc, comme c'est le cas pour les lacs voisins de la réserve Duchénier, que celui-ci proviendrait plutôt de sources éloignées au Canada et/ou aux États-Unis.

4.6 Inventaires du Ga et du Ge d'origine anthropique dans les sédiments

Les quantités par unité de surface, communément qualifiées d'inventaires, du Ga et du Ge anthropiques d'origine atmosphérique ($J^{Ga-anth}$ et $J^{Ge-anth}$) déposées dans une couche de sédiment aux sites de carottage sont données par :

$$J^{Ga-anth} = \Delta x \times (1 - \phi) \times m \times Ga_{anth} \times \left(\frac{I_{atm}^{210Pb}}{I_{sed}^{210Pb}} \right) \quad (19)$$

et

$$J^{Ge-anth} = \Delta x \times (1 - \phi) \times m \times Ge_{anth} \times \left(\frac{I_{atm}^{210Pb}}{I_{sed}^{210Pb}} \right) \quad (20)$$

où Δx est l'épaisseur de la couche de sédiment (cm), ϕ la porosité du sédiment, m la masse du sédiment sec dans une couche sédimentaire ($g\ cm^{-3}$) et $\left(\frac{I_{atm}^{210Pb}}{I_{sed}^{210Pb}} \right)$ est le facteur de correction pour les processus spécifiques à chaque lac. Les inventaires totaux du Ga et du Ge anthropiques déposés depuis 1850 peuvent alors être estimés en effectuant la somme des inventaires de chacune des couches jusqu'à la profondeur correspondant à cette époque. Tel qu'illustré à la figure 4.4, les résultats de ces calculs montrent des contrastes régionaux prononcés qui sont en accord avec les tendances des valeurs de $J^{Ga-anth}$ et de $J^{Ge-anth}$ décrites précédemment (figure 4.3). Ainsi, c'est au lac Despériers, situé à 10 km de la fonderie Horne, et aux deux lacs de la région de la ville de Québec que les inventaires totaux du Ga et du Ge anthropiques dans les sédiments sont les plus élevées par rapport aux lacs du Bas-Saint-Laurent et de la Gaspésie.

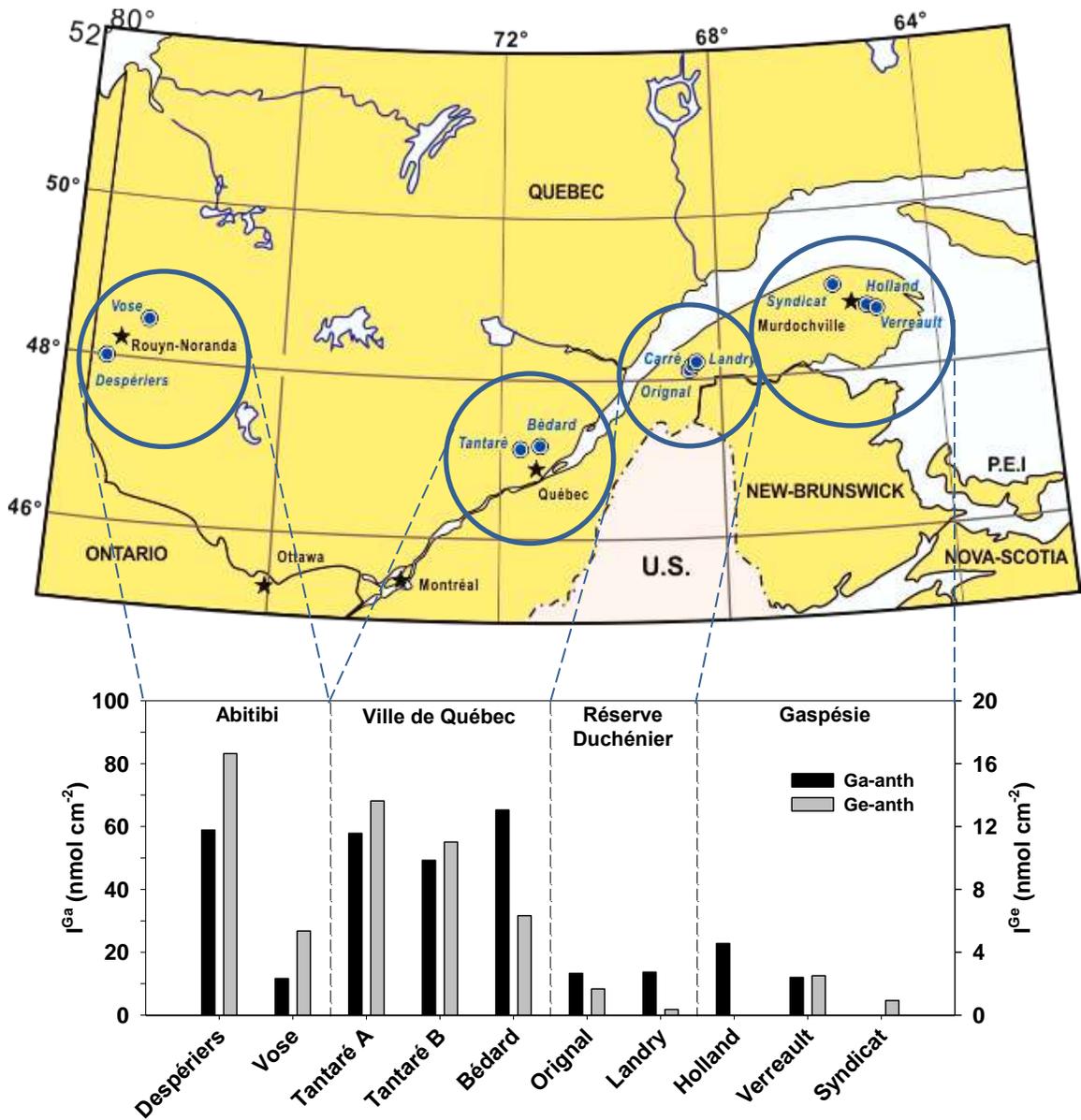


Figure 4.4 : Inventaires du Ga et du Ge d'origine anthropique dans les sédiments des différents lacs.

5. CONCLUSION

Cette étude de géochimie environnementale est l'une des premières du genre pour le Ga et le Ge. Elle fournit des données originales sur le transport réactif de ces éléments dans les sédiments, leurs taux nets de remobilisation et de fixation et leurs retombées atmosphériques dans plusieurs lacs. Il s'agit néanmoins d'une étude préliminaire qui gagnerait à être développée davantage. Il serait notamment important d'améliorer les méthodologies analytiques afin, entre autres, de pouvoir mesurer le Ge dans les eaux naturelles et de mieux évaluer sa mobilité et sa réactivité dans les sédiments. L'approfondissement des connaissances sur la réactivité du Ga et du Ge dans les sédiments nécessiterait par ailleurs d'évaluer leur adsorption sur les oxyhydroxydes de Fe et de Mn dans des conditions *in situ*, notamment par la méthode des plaquettes de Teflon développée par Belzile *et al.* (1989) et Tessier *et al.* (1996). Enfin, compte tenu de l'augmentation probable des sources de contamination en Ga et Ge dans un avenir rapproché, la réalisation d'études sur la toxicologie aquatique de ces éléments et sur leur incorporation dans la chaîne alimentaire sont des plus souhaitables.

BIBLIOGRAPHIE

- Alfaro-De la Torre MC & Tessier A (2002) Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**: 3549–3562.
- Appleby PG (2001) *Chronostratigraphic techniques in recent sediments*. Springer Netherlands, Dordrecht, The Netherlands.
- Appleby PG, Nolan PJ, Gifford DW, Godfrey MJ, Oldfield F, Anderson NJ & Battarbee RW (1986) Pb-210 Dating by low background gamma-counting. *Hydrobiologia* **143**: 21-27.
- Atwater H, Hughes H, Fromer N & Otten V (2011) Resnick Institute - Critical Materials For Sustainable Energy Applications. <http://resnick.caltech.edu>.
- Baes CF & Mesmer RE (1986) *The Hydrolysis of Cations*. Wiley, Malabar, Florida.
- Belzile N, De Vitre RR & Tessier A (1989) In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments. . *Nature* **340**: 376-377.
- Benezeth P, Diakonov II, Pokrovski GS, Dandurand J-L, Schott J & Khodakovskiy IL (1997) Gallium speciation in aqueous solution. Experimental study and modelling: Part 2. Solubility of \sim -GaOOH in acidic solutions from 150 to 250°C and hydrolysis constants of gallium (III) to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**: 1345-1357.
- Berg P, Risgaard-Petersen N & Rysgaard S (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnology & Oceanography* **48**: 1500-1510.
- Bergeron J (2014) *Géochimie des terres rares dans les sédiments d'un lac du bouclier canadien*. Mémoire de Maîtrise (INRS-ETE, Quebec, Canada.). 109 p
- Berner RA (1980) *Early diagenesis, a theoretical approach*. Princeton University Press, Princeton,
- Bernstein L (1985) Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**: 2409-2422.
- Biester H, Bindler R, Martinez-Cortizas A & Engstrom DR (2007) Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environmental Science & Technology* **41**: 4851-4860.
- Boudreau BP (1984) On the equivalence of nonlocal and radial-diffusion models for porewater irrigation. *Journal of Marine Research* **42**: 731-735.
- Boudreau BP (1997) *Diagenetic models and their implementation: modeling transport and reactions in aquatic sediments*. Springer, Berlin,
- Boudreau BP (1999) Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *Journal of Paleolimnology* **22**: 227–251.
- British Geological Survey (2015) Risk List 2015. (British Geological Survey, Minerals UK, <http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/risklist.html>).
- Buffle J (1988) *Complexation Reactions in Aquatic Systems*. J. Wiley & Sons Ltd, Acta hydrochimica et hydrobiologica. 230 p
- Burton JD, Culkin F & Riley JP (1959) The abundances of Ga and Ge in terrestrial materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **16**: 151-180.
- Carbonaro RF & Di Toro DM (2007) Linear free energy relationships for metal–ligand complexation: Monodentate binding to negatively-charged oxygen donor atoms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**: 3958–3968.

- Carignan R, Rapin F & Tessier A (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis: A comparison of techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**: 2493-2497.
- Carignan R, Tessier A & Rancourt L (2003) Metal deposition chronologies in boreal shield lakes: Distinguishing anthropogenic signals from diagenetic effects. *Human and Ecological Risk Assessment* **9**: 767-777.
- Chappaz A, Gobeil C & Tessier A (2008) Geochemical and anthropogenic enrichments of Mo in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(1): 170-184.
- Chappaz A, Gobeil C & Tessier A (2010) Controls on uranium distribution in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**(1): 203-214.
- Cornett RJ, Chant L & Link D (1984) Sedimentation of Pb-210 in Laurentien Shield lakes. *Water Pollution Research Journal of Canada* **19**: 97-109.
- Couture RM (2010) *Modélisation de la diagénèse précoce de l'arsenic en milieu lacustre*. Thèse de Doctorat (INRS-ETE, Quebec, Canada). 204 p
- Couture RM, Gobeil C & Tessier A (2008) Chronology of Atmospheric Deposition of Arsenic Inferred from Reconstructed Sedimentary Records. *Environmental Science & Technology* **42**: 6508–6513.
- Couture RM, Gobeil C & Tessier A (2010) Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**: 1238–1255.
- D'Arcy P & Carignan R (1997) Influence of catchment topography on water chemistry in southeastern Québec Shield lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **54**: 2215-2227.
- Davies CW (1962) *Ion Association*. Butterworths, Washington, DC.
- Duan L, Song J, Xu Y & Li X (2011) The concentrations, fluxes, enrichments and chronologies of potential harmful elements in sediment cores from Bohai Bay, North China. *Environmental Earth Sciences* **64**(8): 2259-2269.
- Environnement Canada (2013) *Avis de nouvelle activité*. <https://www.ec.gc.ca/subsnouvelles-news/subs/default.asp?lang=Fr&n=21ADF98D-1>, (Consulté le 29 mars 2016)
- Escoube R, Rouxel OJ, Edwards K, Glazer B & Donard OFX (2015) Coupled Ge/Si and Ge isotope ratios as geochemical tracers of seafloor hydrothermal systems: Case studies at Loihi Seamount and East Pacific Rise 9 degrees 50 ' N. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **167**: 93-112.
- European Commission (2010) Critical raw materials for the EU - Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. <http://ec.europa.eu>.
- Feyte S (2010) *Diagénèse du mercure dans les sédiments de lacs du sud du Québec*. Thèse de Doctorat (INRS-ETE, Quebec, Canada). 188 p
- Feyte S, Gobeil C, Tessier A & Cossa D (2012) Mercury dynamics in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **82**: 92-112.
- Filippelli GM, Carnahan JW, Derry LA & Kurtz AC (2000) Terrestrial paleorecords of Ge/Si cycling derived from lake diatoms. *Chemical Geology* **168**: 9–26.

- Froelich PN & Andreae MO (1981) The marine geochemistry of germanium - Ekasilicon. *Science* **213**: 205-207.
- Froelich PN, Hambrick GA, Andreae MO, Mortlock RA & Edmond JM (1985) The geochemistry of inorganic germanium in natural-waters. *Journal of geophysical Research-Oceans* **90**: 1133-1141.
- Gallon C, Tessier A & Gobeil C (2006) Historical Perspective of Industrial Lead Emissions to the Atmosphere from a Canadian Smelter. *Environmental Science & Technology* **40**: 741-747.
- Gallon C, Tessier A, Gobeil C & Beaudin L (2005) Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(13): 3199-3210.
- Gobeil C, Tessier A & Couture RM (2013) Upper Mississippi Pb as a mid-1800s chronostratigraphic marker in sediments from seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **113**: 125–135.
- Grahn E, Karlsson S & Düker A (2006) Sediment reference concentrations of seldom monitored trace elements (Ag, Be, In, Ga, Sb, Tl) in four Swedish boreal lakes — Comparison with commonly monitored elements. *Science of the Total Environment* **367**: 778–790.
- Hagvall K, Persson P & Karlsson T (2014) Spectroscopic characterization of the coordination chemistry and hydrolysis of gallium(III) in the presence of aquatic organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **146**: 76-89.
- Hammond DE, McManus J, Berelson WM & Coale KH (2000) Diagenetic fractionation of Ge and Si in reducing sediments: The missing Ge sink and a possible mechanism to cause glacial/interglacial variations in oceanic Ge/Si. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**: 2453–2465.
- Hancock RD & Marsicano F (1980) Parametric Correlation of Formation Constants in Aqueous Solution. 2. Ligands with Large Donor Atoms. *Inorganic Chemistry* **19**: 2709-2714.
- Hare AA, Stern GA, Kuzyk ZZA, Macdonald RW, Johannessen SC & Wang F (2010) Natural and Anthropogenic Mercury Distribution in Marine Sediments from Hudson Bay, Canada. *Environmental Science & Technology* **44**: 5805–5811.
- Hare L, Carignan R & Huerta-Diaz MA (1994) A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnology & Oceanography* **39**: 1653-1668.
- Harrison MT, Hartmann CB & McCoy KL (2003) Impact of in vitro gallium arsenide exposure on macrophages. *Toxicology and Applied Pharmacology* **186**: 18–27.
- Hesslein RH (1976) An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnology & Oceanography* **21**: 912-914.
- IUPAC (2015) IUPAC-ScDatabase - Academic Software. Édité Royal Society of Chemistry <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>.
- Jin K, Shibata Y & Morita M (1991) Determination of Germanium Species by Hydride Generation-Inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **63**: 986-989.

- Karlsson S, Duker A & Grahn E (2007) Sediment chronologies of As, Bi, and Ga in Sweden - impact of Industrialisation. *Journal of Environmental Science and Health part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **42**: 155-164.
- King SL, Froelich PN & Jahnke RA (2000) Early diagenesis of germanium in sediments of the Antarctic South Atlantic: In search of the missing Ge sink. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**: 1375–1390.
- Kurtz AC, Derry LA & Chadwick OA (2002) Germanium–silicon fractionation in the weathering environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**: 1525–1537.
- Laforte L, Tessier A, Gobeil C & Carignan R (2005) Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(22): 5295-5306.
- Lead JR, Wilkinson KJ, Starchev K, Canonica S & Buffle J (2000) Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: role of solutions conditions. *Environmental Science & Technology* **34**: 1365-1369.
- Levasseur R (2013) *Chronologie des retombées atmosphériques et sources d'argent dans les lacs du Québec méridional*. Master (INRS-EET).
- Lewis BL & Andreae MO (1988) A review of the biogeochemistry of germanium in natural waters. *The Science of the Total Environment* **73**: 107-120.
- Lewis BL, Froelich PN & Andreae MO (1985) Methylgermanium in natural-waters. *Nature* **313**: 303-305.
- Lide DR (2005) *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version*. CRC Press, Boca Raton, <http://www.hbcpnetbase.com>
- Lovik AN, Restrepo E & Müller DB (2015) The global anthropogenic gallium system: determinants of demand, supply and efficiency improvements. *Environmental Science & Technology* **49**: 5704–5712.
- Malcolm RL (1985) *Geochemistry of stream fulvic and humic substances*. Wiley-Interscience
- Matisoff G & Wang X (2000) Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators : Midges (Chironomidae: Diptera) and mayflies (Ephemeroidea: Ephemeroptera). *Journal of Great Lakes Research* **26**: 174-182.
- MDDELCC (2015) <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/EAU/eaux-usees/reduc-phosphore/index.htm>, (Consulté le 16 février 2016)
- Middleburg JJ, Soetaert K & Herman PMJ (1997) Empirical relationships for use in global diagenetic models. *Deep-Sea Research* **44**: 327-344.
- Mortlock RA & Froelich PN (1996) Determination of germanium by isotope dilution-hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **332**: 277-284.
- Moss RL, Tzimas E, Kara H, Willis P & Kooroshy J (2011) Critical Metals in Strategic Energy Technologies. Édit Reports JSaT (Strategic Energy Technologies Information System, European Commission, <https://setis.ec.europa.eu/publications/jrc-setis-reports/critical-metals-strategic-energy-technologies>).
- Muir DCG, Wang X, Yang F, Nguyen N, Jackson TA, Evans MS, Douglas M, Köck G, Lamoureux S, Pienitz R, Smol JP, Vincent WF & Dastoor A (2009) Spatial trends and historical deposition

- of mercury in eastern and northern Canada inferred from Lake sediment cores. *Environmental Science & Technology* **43**: 4802–4809.
- Mulla F, Marsicano F, Nakani BS & Hancock RD (1985) Stability of ammonia complexes that are unstable to hydrolysis in water. *Inorganic Chemistry* **24**: 3076-3080.
- Ogawa Y, Ishiyama D, Shikazono N, Iwane K, Kajiwara M & Tsuchiya N (2012) The role of hydrous ferric oxide precipitation in the fractionation of arsenic, gallium, and indium during the neutralization of acidic hot spring water by river water in the Tama River watershed, Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **86**: 367-383.
- Outridge PM & Wang F (2015) The stability of metal profiles in freshwater and marine sediments. *Environmental Contaminants*, Blais JM, Rosen MR & Smol JP (Édit.) Springer Netherlands, Vol 18. p 35-60.
- Perceval O, Couillard Y, Pinel-Alloul B, Bonneris E & Campbell PGC (2006) Long-term trends in accumulated metals (Cd, Cu and Zn) and metallothionein in bivalves from lakes within a smelter-impacted region. *Science of the Total Environment* **369**: 403-418.
- Persson P, Zivkovic K & Sjöberg S (2006) Quantitative adsorption and local structures of Gallium(III) at the water- α -FeOOH interface. *Langmuir*: 2096-2104.
- Pokrovski GS & Schott J (1998) Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**: 3413–3428.
- Pokrovsky OS, Pokrovski GS & Schott J (2004) Gallium(III) adsorption on carbonates and oxides: X-ray absorption fine structure spectroscopy study and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* **279**: 314–325.
- Publications du Gouvernement du Canada (2010) *Stratégie de gestion du risque relative au mercure*. <http://publications.gc.ca/pub?id=9.637669&sl=1>, (Consulté le 29 mars 2016)
- Quirion R (2004) *Déposition et mobilité de Ag dans les sédiments de lacs du Bouclier Canadien*. Mémoire de Maîtrise (INRS-ETE, Quebec, Canada). 90 p
- Rudnick RL & Gao S (2014) Composition of the Continental Crust. *Earth Systems and Environmental Sciences* **4**: 1-51.
- Shiller AM (1998) Dissolved gallium in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* **61**: 87–99.
- Shiller AM & Frilot DM (1996) The geochemistry of gallium relative to aluminium in Californian streams. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**: 1323-1328.
- Smichowski P & Marrero J (1998) Comparative study to evaluate the effect of different acids on the determination of germanium by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* **376**: 283-291.
- Telmer K, Bonham-Carter GF, Kliza DA & Hall GEM (2004) The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(14): 2961-2980.
- Temnerud J, Düker A, Karlsson S, Allard B, Bishop K, Fölster J & Köhler S (2013) Spatial patterns of some trace elements in four Swedish stream networks. *Biogeosciences* **10**: 1407–1423.
- Tessier A, Fortin ID, Belzile N, Devitre RR & Leppard GG (1996) Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap

- between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**: 387-404.
- Tessier A, Gobeil C & Laforte L (2014) Reaction rates, depositional history and sources of indium in sediments from Appalachian and Canadian Shield lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **137**: 48-63.
- Tipping E (1998) Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances. *Aquatic Geochemistry* **4**: 3–48.
- Tipping E (2002) *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom. 448 p
- Tipping E, Lofts S & Sonke JE (2011) Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environmental Science & Technology* **8**: 225-235.
- U.S. Department of Energy (2011) *Critical materials strategy*. <http://energy.gov/epa/initiatives/departement-energy-s-critical-materials-strategy>, (Consulté le Décembre 2015)
- U.S. Geological Survey (2012) Mineral Commodity Summaries. www.usgs.gov.
- Van Cappellen P, J.F. G & C. R (1993) *Biogeochemical transformations in sediments: kinetic models of early diagenesis*. In: *Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change*,. Springer, Berlin,,
- Van Cappellen P & Wang Y (1995) *Metal cycling in surface sediments: Modelling the interactions of transport and reaction*. In: *Metal contaminated aquatic sediments*. Ann Arbor Press, Chelsea, MI, U.S.A.,
- Viers J, Dupre B, Polve M, Schott J, Dandurand JL & Braun JJ (1997) Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon)" comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* **140**: 181-206.
- Wood SA & Samson IM (2006) The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews* **28**(1): 57-102.
- Zepf V, Simmons J, Reller A, Ashfield M & Rennie C (2014) *Materials critical to the energy industry*, Second Edition. <http://www.bp.com>.
- Zhang H, Davison W & Grime GW (1995) *New in-situ procedures for measuring trace metals in pore waters*. Lancaster University, Lancaster, Canada

ANNEXES

Teneurs de Ga et de Ge dans la phase solide des lacs à l'étude.

Lac	Bédard		Carré		Despériers		Holland		Landry		Orignal		Syndicat		Tantaré A		Tantaré B		Verreault		Vose		
Profondeur de... cm	...à cm	Ga nmol g ⁻¹	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge
0.0	0.5	116.37	5.14	68.82	7.12	75.85	10.03	35.85	3.85	80.40		102.48	8.22	82.10	6.23	132.85		120.01		20.30	3.33	81.65	10.33
0.5	1.0	134.69		91.56		76.99	10.45	48.44		75.34	8.43	110.78		83.68		12.95		122.43		21.41		81.01	
1.0	1.5	139.87	7.54	101.12	7.71	80.25		47.42	4.79	80.63	8.82	116.15	7.48	81.29	6.84	129.26	14.15	124.83	7.33	23.32	3.37	80.49	9.66
1.5	2.0	149.61		94.14		78.20	10.21	58.38		78.27		116.76		93.62		154.19		124.86	7.95	25.27		75.96	
2.0	2.5	161.81	9.19	94.60	7.13	79.51	8.88	62.07	4.58	75.90	8.00	130.23	10.89	84.89	6.59	155.73	15.91	126.30		29.00	4.42	62.43	7.03
2.5	3.0	146.36		98.01		69.19		69.19		90.50		125.12		88.02		162.34		128.67	8.86	27.71		73.31	
3.0	3.5	138.22	8.64	96.10	7.42	83.92	12.90	79.75	5.63	95.00	9.52	121.48	9.24	91.73	7.31	165.66	16.49	130.72	9.20	31.84	5.12	70.50	8.71
3.5	4.0	131.21		98.79		88.24	16.82	85.62		68.10		124.79		93.00		164.72		132.76		33.99		69.45	
4.0	4.5	115.96	6.76	99.13	6.86	94.88	14.93	83.01	6.60	97.20	9.16	127.12	10.19	95.22	8.10	166.62	16.38	133.32	10.67	33.17	5.42	69.95	9.25
4.5	5.0	131.06	7.11	102.42		97.24	15.49	87.51		104.93		133.50		96.15		157.73		142.27	10.60	34.41		71.66	
5.0	5.5	155.66	8.53	102.21		101.08	17.15	100.40	7.30	106.79	10.62	123.13	10.75	94.40	7.85	172.29	18.85	138.78	11.58	37.83	6.03	73.24	9.60
5.5	6.0	190.23	8.86	101.18	8.46	102.16	14.82	104.06		110.40		126.47		96.70		157.99	17.26	145.07		36.73		73.90	
6.0	6.5	261.02	11.54	105.26		102.64		104.50	7.58	115.71	10.89	154.93	11.14	99.74	8.02	146.35	12.41	145.54	13.14	36.95	6.04		
6.5	7.0	238.74		101.73		94.23		103.76		76.44		145.24		101.40		144.99		149.54		36.38		75.42	9.92
7.0	7.5	192.34	11.32	104.56	7.97	100.18	13.84	105.38	8.07	114.04	11.74	138.68	11.42	98.17	8.29	143.05	10.05	148.22	16.12	36.06	6.10	75.08	10.63
7.5	8.0	179.06	9.32	105.72		95.72	13.73	99.68		117.68		130.86		102.88		141.07		157.91		35.74		76.83	11.56
8.0	8.5	150.38	8.74	107.11		88.83		104.61	7.83	119.32	11.39	139.79	12.00	89.38	7.90	130.14	8.38	162.96			15.39		
8.0	9.0																					75.91	12.57
8.5	9.0	117.92		109.17	9.08	83.24	9.92	107.97		124.70		137.22		88.08		135.62		171.43		33.32			
9.0	9.5	104.96	9.10	107.23		73.52		118.15	8.22	126.62	10.24	138.72	12.03	75.22	8.15	123.70	6.55	181.43	17.08	31.28	5.27		
9.0	10.0																					78.05	
9.5	10.0	103.80	10.41	87.89		67.72	5.85	130.63		129.03		137.36		80.68		134.02		175.71		30.03			
10.0	10.5	111.22	10.52					111.76	8.01					72.82	7.00	118.36	5.52	181.26	19.07				
10.0	11.0			112.47	9.66	61.24				127.22	12.68	141.18	12.90									77.86	5.45
10.5	11.0	113.96						113.41						68.46		119.19		187.58					
11.0	11.5	122.32	9.73					104.39	7.44					67.03	6.34	113.80	5.33	189.71	17.17	22.28	4.23		
11.0	12.0					59.31	3.60			128.33	12.50	136.84	12.96									83.49	11.05
11.5	12.0	138.52	9.88					107.00						64.17		111.15		198.28					
12.0	12.5	163.07	9.18					102.79	8.37					61.05	6.26	112.16	6.87	207.22	12.67		9.58		10.83
12.0	13.0			212.17		59.91				127.39	9.66	127.52	11.87									85.62	
12.5	13.0	207.42	9.75					99.65						64.61		109.01		218.37		20.75			
13.0	13.5	225.33	10.17					84.52	7.43					68.86	6.14	109.41	5.32	199.03	10.34	20.35	3.85		11.07
13.0	14.0			116.44	9.62	69.15	3.10			117.46	11.14	136.44	12.16									86.79	
13.5	14.0	184.00						96.22						74.87		116.84		183.64		20.32			

Teneurs de Ga et de Ge dans la phase solide des lacs à l'étude (suite).

Lac	Bédard		Carré		Despériers		Holland		Landry		Orignal		Syndicat		Tantaré A		Tantaré B		Verreault		Vose	
Profondeur de... cm	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge	Ga	Ge								
de... à cm	nmol g ⁻¹		nmol g ⁻¹		nmol g ⁻¹		nmol g ⁻¹		nmol g ⁻¹		nmol g ⁻¹		nmol g ⁻¹									
14.0 14.5	142.61	9.77					91.81	8.00					76.16	6.31	115.62	5.77	178.57	9.33				
14.0 15.0			118.77		58.12				125.47		131.26	9.60									86.93	
15.0 16.0	120.87	9.15	118.23	9.67	54.13	3.13	67.22	6.75	95.78	10.22	135.87	7.81	76.85	5.70	111.72	5.09	184.27		23.84	4.36	87.52	9.25
16.0 17.0	148.71	8.27	114.90		51.41		52.80		86.45		135.66		81.04		107.51		177.88		23.59		87.76	
17.0 18.0	165.52		132.31	8.84	50.75	3.88			84.35		116.92		75.66		104.86		183.69	8.37	23.42		88.28	9.78
18.0 19.0	107.91	5.82	113.16		59.94		26.17	5.35	87.26	9.37	111.11	9.38	70.63	5.42	98.50	5.46	168.73		18.85	2.98	88.10	9.66
19.0 20.0	90.64		116.39	9.11	61.29		22.54		92.21		109.85		78.52		102.13		151.95		19.20		85.41	8.21
20.0 21.0	98.58		114.37		64.10	2.89	15.77		89.81		105.88		76.72		106.81		159.72		18.79		82.20	
21.0 22.0	99.01	5.51	112.16		61.18		11.36	4.37	89.57	9.58	118.97	8.03	73.94	5.74	103.75	5.27	166.84	8.84	15.79	3.59	80.90	6.75
22.0 23.0	113.67		110.23	7.54	59.74	3.70	13.12		90.73		108.03		88.78		109.29		172.88		16.68		79.99	
23.0 24.0	103.85		104.14		53.73		13.81		88.58		105.92		69.66		112.93		186.94	10.20	21.48		80.38	
24.0 25.0	87.39	3.94	102.32		17.24	3.20	17.24	4.83	85.05	9.27	108.22	9.68	72.75	5.45	112.99	5.75	173.39		28.24	4.05	80.57	5.80
25.0 26.0	104.08		103.40	8.21	49.50		18.68		92.56		117.35		74.69		114.13				33.93		77.03	
26.0 27.0	110.64		97.75		66.29		21.03		85.86		112.21		76.50		112.61				37.71		76.78	
27.0 28.0	98.02	5.46	99.93	7.94	69.47	2.90	22.22	4.72	88.14	9.39	125.89	9.32	83.17	6.26	115.05	5.73			34.85	5.25		5.97
28.0 29.0	95.11		98.00		23.55		23.55		91.60		111.96		82.39	5.22	112.15				30.98		76.06	
29.0 30.0	98.55	5.54	97.68	7.95	22.20	4.85	22.20	4.85	92.81	10.12	119.59	10.05	84.71	5.43	113.09	5.89			24.35	4.50	74.14	5.71
30.0 31.0			95.38						96.64		124.58										73.70	
31.0 32.0			95.70						96.93		126.29											
32.0 33.0			99.77						101.50		113.84											
33.0 34.0			102.09						101.62		105.47		76.61									
34.0 35.0			97.87				18.59		96.36		103.11		74.09									

Concentrations dans les eaux interstitielles du lac Bédard. Octobre 2015

Profondeur cm	Na µM			Al µM			Mg µM			K µM			Ca µM			Mn µM			Fe µM			Ga nM			
	# dialyseur	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540
-4.5		34.4		34.1	7.3		7.7	17.3		17.3	4.78		5.64	76.5		78.6	4.1	4.2	4.2	270	279	296	0.37	0.36	0.39
-3.5		33.3	31.8	34.1	7.3	7.3	8.2	17.4	16.5	18.0	4.60	4.77	5.44	77.1	73.7	79.5	4.2	3.9	4.4	276	262	326	0.37	0.37	0.39
-2.5		33.0	33.8	37.5	7.5	7.8	9.2	17.4	17.4	18.9	4.69	5.36	6.62	77.7	80.2	81.9	4.2	4.2	4.6	292	291	375	0.40	0.39	0.41
-1.5		32.7	36.2	32.3	7.8	8.1	9.1	17.8	18.0	18.2	4.61	6.06	5.90	78.3	95.3	90.1	4.3	4.2	4.2	326	319	378	0.41	0.39	
-0.5		33.9	33.8	36.8	8.5	8.8	9.2	18.3	18.1	19.4	5.33	5.41	6.41	83.6	80.2	85.6	4.4	4.4	4.4	370	356	427	0.44	0.41	0.39
0.5		33.7	33.4	37.9	8.6	9.3	8.7	18.4	18.0	19.8	5.02	5.41	6.42	83.1	81.7	88.7	4.4	4.5	4.5	393	384	459	0.47	0.46	0.31
1.5		36.7	34.8	36.7	9.3	10.5	8.2	19.2	19.5	20.8	5.71	5.69	6.17	104.2	90.3	94.0	4.5	4.8	4.7	423	426	483	0.46	0.50	0.31
2.5		36.1	36.6	38.6	8.5	8.8	8.2	20.2	19.7	22.1	5.38	6.45	6.81	93.0	86.6	99.4	4.6	4.4	5.0	443	409	510	0.33	0.39	0.33
3.5		37.6	37.5	39.8	7.6	9.1	8.1	21.6	20.8	23.4	5.65	6.32	7.05	98.0	92.8	107.1	4.6	4.8	5.1	450	466	522	0.30	0.39	0.31
4.5		38.8	35.9	41.3	7.4	8.9	8.4	23.1	21.3	25.1	5.96	6.02	7.39	107.1	94.4	113.5	4.9	4.7	5.4	467	480	548	0.33	0.40	0.34
5.5		38.0	40.8	41.7	8.7	8.9	8.4	23.7	23.4	25.9	6.79	7.22	7.56	110.4	106.1	116.2	4.9	5.1	5.4	466	521	549		0.41	0.39
6.5		41.3	39.7	42.7	8.5	8.7	8.5	26.0	24.3	27.1	6.63	6.92	7.48	116.7	110.5	122.1	5.1	5.2	5.6	490	529	560	0.40	0.40	0.39
7.5		42.4	40.3	45.7	8.2	8.4	8.7	27.4	25.6	29.4	6.69	6.93	8.29	121.9	116.3	134.0	5.3	5.3	5.8	501	537	581	0.43	0.37	0.39
8.5		43.3	42.4	44.7	7.9	8.8	8.7	28.2	26.9	30.0	7.14	7.40	8.18	124.8	121.6	132.2	5.2	5.4	5.7	498	551	578	0.39	0.39	0.37
9.5		44.3	43.3	47.0	7.7	8.8	8.3	29.2	27.9	31.3	7.48	7.76	8.38	128.4	125.6	138.1	5.3	5.5	5.8	497	561	586	0.43	0.40	0.39

Profondeur cm	Cl- µM			NO3- µM			SO42- µM			ΣS(-II) µM			ΣS(0) µM			COD mg L ⁻¹			CID mM			pH			
	# dialyseur	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	543	544	545
-4.5		7.6	8.5	8.2	0.3	0.6	0.3	0.5	1.5	4.8	4.74	3.48	1.97	4.7	4.2	4.4				1.17	1.15	1.23		6.5	6.6
-3.5		7.6	8.5	8.5	0.3	1.1	0.5	0.6	5.3	4.8	4.33	3.43	2.12	4.8	5.5	5.0				1.18	1.17	1.33		6.7	6.7
-2.5		8.2	8.5	8.2	0.3	0.4	0.3	0.5	0.3	4.7	3.41	2.86	2.36	5.9	7.2	5.6				1.22	1.16	1.47		6.7	6.8
-1.5		8.2	8.5	8.2	0.5	0.4	0.3	0.5	1.1	2.7	2.16	2.22	1.88	4.0	6.0	6.5				1.39	1.27	1.68		6.8	6.8
-0.5		7.9	11.3	8.5	0.3	1.0	0.5	0.3	3.5	1.41	1.74	1.87	6.2	6.4	6.4				1.58	1.34	1.87		6.7	6.8	
0.5		8.2	8.5	8.5	0.3	0.7	0.3	0.5	1.5	6.5	1.66	1.31	1.52	5.7	6.0	7.3				1.75	1.38	2.05		6.8	6.8
1.5		8.5	9.3	8.5	0.3	0.8	0.3	0.8	3.1	5.6	1.19	0.54	1.21	7.0	7.1	9.3				1.90	1.51	2.21		6.8	6.8
2.5		8.5	8.5	8.5	0.3	0.2	0.6	3.2	1.9	7.4	0.81	1.67	0.78	6.6	6.2	8.3				2.05	1.74	2.29		6.8	6.7
3.5		9.6	8.5	8.5	0.5	0.2	0.5	5.2	2.4	6.6	0.99	2.17	0.67	8.9	7.9	10.8				2.14	2.05	2.41		6.8	6.7
4.5		9.0	10.4	10.2	0.3	0.6	0.3	5.5	6.9	8.5	0.80	2.12	0.97	11.2	10.6	10.5				2.34	2.29	2.48		6.7	6.8
5.5		9.9	10.2	10.2	0.6	0.5	0.3	11.6	13.5	8.2	0.73	1.17	1.04	11.3	13.7	9.5				2.35	2.27	2.64		6.8	6.7
6.5		9.9	10.7	10.2	0.6	0.4	0.5	13.1	12.9	8.1	0.58	1.76	1.16	13.6	12.9	11.3				2.46	2.59	2.77			
7.5		10.4	10.7	11.0	0.3	0.4	0.6	10.8	17.1	9.0	0.34	1.96	1.02	13.0	16.4	13.0				2.57	2.65	2.87	6.9	6.8	
8.5		10.4	10.2	11.0	0.3	0.9	0.5	14.0	21.6	9.7	0.19	2.17	0.78	13.0	18.8	11.3				2.64	2.67	2.87			
9.5		11.0	11.0	11.3	0.5	0.8	0.3	16.3	21.9	10.6	0.07	1.42	0.46	13.8	19.5	12.2				2.74	2.76	3.15			

Concentrations dans les eaux interstitielles du lac du Syndicat. Août 2005

Profondeur cm	Mn µM			Fe µM			Na µM			Mg µM			K µM			Ca µM			Profondeur cm	Ga nM		
	# dialyseur	474	475	476	474	475	476	474	475	476	474	475	476	474	475	476	475	476		477	478	479
-2.75						0.1	55.1	61.5	57.1	234	237	239	2.1	0.7	6.8	616	595	598	-4.5	0.00	0.03	
-2.25	1.0	0.2		0.6	0.2	0.1	59.9	55.9	55.0	241	240	236	7.4	10.3	6.8	605	587	583	-3.5	0.04	0.07	
-1.75	0.9	0.2	0.1	0.6	0.1	0.1	55.7	53.7	57.4	239	229	242	9.4	7.3	7.4	597	565	594	-2.5	0.01	0.09	
-1.25	0.8	0.1		0.4	0.2	0.1	57.0	56.3	57.1	250	239	244	7.8	6.9	7.9	616	578	596	-1.5	0.03	0.10	
-0.75	1.3	0.1	0.0	1.0	0.1	0.1	59.3	57.6	54.7	277	253	234	8.6	7.2	7.7	782	618	571	-0.5	0.03	0.10	
-0.25	10.9	1.7	1.4	20.4	1.9	0.1	59.7	63.4	57.7	291	283	247	11.2	9.0	8.7	940	895	606	0.5	0.09	0.10	
0.25	16.0	11.1	6.0	45.3	29.0	9.1	63.8	61.3	57.3	289	287	264	12.3	12.9	11.1	1050	1082	868	1.5	0.19	0.22	
0.75	15.0	9.9	5.8	79.2	41.5	17.2	60.5	67.3	60.7	270	314	265	13.0	12.2	10.1	976	1268	1070	2.5	0.17	0.19	
1.25	11.4	9.2	5.0	98.6	48.3	19.6	62.6	64.6	62.0	256	287	256	11.3	13.0	9.6	884	1202	1096	3.5	0.11	0.14	
1.75	8.0	6.9	4.7	94.5	44.2	21.5	62.2	64.0	59.1	257	282	235	11.1	12.0	8.8	840	1188	1022	4.5	0.09	0.10	
2.25	6.2	5.8	5.4	82.8	43.5	24.1	62.6	66.7	65.0	253	281	245	10.3	11.5	10.8	809	1147	1065	5.5	0.06	0.10	
2.75	5.2	5.4	5.8	69.7	42.1	34.2	62.2	68.0	67.0	247	266	249	10.0	11.5	9.7	753	991	1054	6.5	0.06	0.10	
3.5	4.4	5.9	6.2	50.7	49.8	46.6	68.7	75.6	68.6	248	264	250	9.0	10.3	10.0	798	975	1011	7.5	0.09	0.07	
4.5	6.1	6.5	6.6	66.6	53.3	47.7	70.5	75.2	71.0	242	248	256	10.5	11.7	9.5	822	939	1011	8.5	0.10	0.07	
5.5	5.9	6.6	6.7	66.8	53.0	46.9	70.3	73.7	72.0	230	236	254	10.3	10.6	9.4	816	926	1000	9.5	0.10	0.09	
6.5	5.4	6.7	6.8	61.5	50.3	48.0	70.7	80.2	73.2	228	243	251	9.5	9.3	9.4	822	982	993				
7.5	5.5	7.3	7.1	61.2	52.5	47.8	75.0	79.4	75.8	231	237	251	8.9	9.7	9.2	839	973	1012				
8.5	5.8	7.4	7.2	63.0	53.8	49.4	68.7	84.6	78.1	217	252	252	10.2	9.3	9.8	796	1040	1029				
9.5	5.6	8.0	7.3	62.3	57.9	50.5	0.0	0.0	78.8			251	8.8	9.8	9.7			1029				

Profondeur cm	Cl- µM			NO3- µM			SO42- µM			ΣS(-II) µM			ΣS(0) µM			COD mg L ⁻¹			CID mM			pH			
	# dialyseur	471	472	473	471	472	473	471	472	473	471	472	473	471	472	473	471	472	473	471	472	473	471	472	473
-4.5		35		35	3.6		1.9	92.8	90.0	90.3	0.05		0.04	0.04	0.00	0.02	3.33	0.00	3.27	1.59		1.64	7.5	7.5	7.4
-3.5		37	35	36	5.1	2.5	0.9	91.3	86.6	90.5	0.04	0.02	0.04	0.02	0.00	0.00	3.65	3.36	3.21	1.60	1.71	1.70	7.5	7.6	7.4
-2.5		36	34	36	3.4	2.7	2.5	91.7	84.4	89.9	0.02	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	3.18	3.26	3.29	1.62	1.72	1.72	7.6	7.5	7.4
-1.5		35	37	36	2.7	2.9	2.0	89.3	88.4	90.3	0.03	0.03	0.03	0.01	0.00	0.00	3.79	3.21	3.20	1.62	1.72	1.71	7.6	7.5	7.3
-0.5		35	38	37	3.7	3.7	5.3	92.4	88.9	90.9	0.04	0.03	0.04	0.01	0.00	0.02	3.25	3.45	3.21	1.65	1.76	1.76	7.5	7.5	7.2
0.5		35	36	35	2.8	1.8	3.4	81.3	80.4	85.6	0.03	0.41	0.04	0.02	0.05	0.00	3.22	4.11	3.54	1.70	2.66	1.97	7.4	7.7	7.3
1.5		38	40	38	2.8	3.6	4.1	7.0	16.3	8.1	0.11	0.73	1.27	0.38	0.77	0.57	5.85	6.27	4.95	2.30	3.18	2.62	7.4	7.9	7.4
2.5		39	40	38	2.1	2.5	1.6	4.3	6.1	3.4	1.74	1.03	2.57	0.74	0.42	0.84	6.35	6.51	4.97	2.64	3.25	2.76	7.6	7.8	7.6
3.5		39	39	39	0.9	1.1	4.9	6.8	2.5	3.6	2.02	2.17	5.66	1.29	0.32	2.25	6.16	6.83	5.15	2.78	3.30	2.70	7.5	7.6	7.6
4.5		39	44	39	0.6	9.1	2.1	5.5	8.4	7.8	2.84	2.26	5.86	0.89	0.73	2.63	6.32	6.92	6.42	2.91	3.33	2.58	7.4	7.5	7.3
5.5		40	41	41	3.3	1.4	2.2	6.1	4.8	7.7	1.69	3.07	6.58	0.60	0.69	3.35	6.99	7.10	5.71	3.04	3.30	2.61	7.4	7.5	7.2
6.5		41	44	42	4.0	3.9	2.2	8.1	7.1	6.9	1.38	3.19	4.59	0.39	0.54	1.29	7.23	7.44	5.78	3.13	3.44	2.81	7.4	7.3	7.3
7.5		41	44	44	1.2	3.0	3.3	6.7	5.6	7.0	1.10	2.20	5.92	0.31	0.68	1.24	7.57	7.92	6.60	3.20	3.45	2.82	7.3	7.4	7.2
8.5		43	45	46	1.3	3.7	4.8	7.1	4.3	7.7	0.52	2.07	2.43		0.59	1.06	8.56	8.27	7.08	3.27	3.62	3.09	7.2	7.3	7.2
9.5		47	47	50	2.7	4.8	3.9	6.7	5.0	6.7	0.62	1.94	2.74		0.46	0.00	8.94	8.69	7.60	3.44	3.74	3.17	7.1	7.2	7.2

Concentrations dans les eaux interstitielles du bassin A du lac Tantaré. Juillet 2003

Profondeur cm # dialyseur	Na µM			Al µM			Mg µM			K µM			Ca µM			Mn µM			Fe µM			Ga nM		
	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431
-4.5	23.2	21.0	20.9				14.3	10.0	9.9	9.10	5.87	5.86	29.2	21.8	21.6	0.5	0.4	0.4		0.8	0.4	0.00	0.00	
-3.5		20.7	20.8					9.9	10.0		6.09	5.93		21.3	21.4	0.5	0.4	0.4		0.5	0.4	0.00	0.00	0.00
-2.5	21.6	20.5	20.7				10.2	9.7	10.0	6.24	5.91	5.91	21.8	21.4	30.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.4	0.00	0.05	0.00
-1.5	21.2	20.8	20.7				10.1	10.0	9.9	6.26	6.14	6.16	23.2	41.8	25.2	0.4	0.4	0.4	0.4	2.2	0.4	0.00	0.00	0.00
-0.5	21.7	20.9	21.9				10.6	10.2	10.7	6.54	6.12	6.51	19.1	21.3	20.2	0.6	0.5	0.5	0.5	8.9	0.4	0.00	0.00	0.00
0.5	21.7	21.7	23.0				10.2	11.0	12.2	6.59	6.78	6.72	31.2	22.2	13.6	0.6	0.6	0.7	9.6	24.7	3.3	0.00	0.00	0.00
1.5	21.8	22.5	23.4				10.6	11.1	12.0	6.70	6.84	6.83	35.1	41.4	46.7	0.6	0.6	0.6	37.5	52.5	48.1	0.06	0.05	0.01
2.5	22.3	22.9	23.3				10.7	11.3	11.7	6.80	6.84	7.01	41.2	64.0	61.8	0.6	0.6	0.6	41.2	51.3	48.4	0.06		0.02
3.5	22.9	22.9	26.8				10.9	11.3	13.5	6.94	6.84	7.88	51.7	59.2	65.8	0.6	0.7	0.7	41.0	49.1	53.4	0.05		0.04
4.5	22.6	23.1	24.5				10.8	11.4	12.3	6.84	6.79	7.12	51.1	61.4	67.8	0.6	0.7	0.6	41.6	47.0	46.6	0.14		0.12
5.5	22.9	23.9	23.3				11.2	11.2	11.7	6.97	7.14	7.01	55.3	59.9	78.0	0.6	0.6	0.6	45.2	47.6	44.4	0.15	0.09	0.09
6.5	23.6	24.4	23.6				11.5	11.4	12.2	7.29	7.25	7.18	71.5	59.3	60.1	0.6	0.6	0.7	48.2	43.9	51.3	0.16	0.12	0.12
7.5	22.9	23.7	25.1				11.3	11.4	13.1	7.02	6.97	7.59	66.6	66.3	68.5	0.6	0.6	0.7	50.4	43.1	59.9	0.16	0.14	0.14
8.5		23.8	26.1					11.9	13.6		7.18	7.92		51.9	68.6	0.6	0.7	0.8		42.9	64.3	0.19	0.19	0.12
9.5		23.3	24.3					11.5	12.7		7.05	7.56		59.5	63.3	0.7	0.7	0.8		56.8	59.0	0.18	0.19	0.22

Profondeur cm # dialyseur	Cl- µM			NO3- µM			SO42- µM			ΣS(-II) µM			ΣS(0) µM			COD mg L ⁻¹			CID mM			pH		
	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428
-4.5	8.8	7.4	7.8	10.3	8.5	10.7	33.4	32.8	33.9	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	3.03	2.38	2.83	0.18	0.2	0.15	5.6	5.6	5.6
-3.5	6.7	7.0	7.1	7.2	7.5	9.2	33.7	32.8	32.6	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	2.78	3.24	2.62	0.16	0.06	0.18	5.7	5.1	5.7
-2.5	6.7	8.0	7.4	7.9	8.5	9.0	33.2	32.8	32.8	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	2.43	2.52	2.12	0.06	0.14	0.14	5.6	5.3	5.5
-1.5	7.4	7.5	8.4	8.1	8.9	8.8	33.6	33.2	32.7	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	3.03	1.75	2.21	0.18	0.16	0.13	5.6	5.2	5.6
-0.5	7.1	7.5	7.7	7.4	8.7	10.3	33.5	31.8	33.0	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	4.12	2.48	2.55	0.17	0.08	0.22	5.5	5.2	5.5
0.5	7.8	9.8	7.2	6.2	6.0	1.0	36.7	27.7	31.5	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	2.45	2.19	2.51	0.31	0.36	0.17	5.5	5.2	5.7
1.5	8.0	8.0	8.3	1.8	7.0	2.9	27.2	16.4	18.7	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	5.04	3.35	5.03	0.42	0.43	0.27	5.8	6.0	5.9
2.5	9.2	7.6	5.4	2.4	1.7	2.1	17.9	9.4	13.5	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	4.22	3.25	3.21	0.45	0.27	0.38	6.1	6.1	6.1
3.5	7.4	7.7	6.5	0.4	4.9	1.4	7.5	9.2	9.9	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	3.64	4.07	2.96	0.43	0.44	0.38	6.4	6.1	6.1
4.5	7.3	7.3	7.4	2.0	5.3	4.5	3.6	10.5	4.6	0.00	0.00	0.04	0.0	0.0	0.0	3.43	3.25	3.39	0.43	0.38	0.36	6.3	6.1	6.2
5.5	6.8	9.8	7.5	0.5	6.5	3.5	4.1	14.2	5.8	0.00	0.40	0.43	0.0	0.1	0.1	5.36	3.67	3.55	0.48	0.39	0.5	6.4	5.7	6.2
6.5	7.5	6.0	5.6	2.1	5.7	1.0	7.5	19.9	8.5	0.03	0.89	1.48	0.0	0.2	0.6	6.28	3.47	3.28	0.49	0.35	0.33	6.4	5.8	6.2
7.5	7.4	8.6	5.2	2.4	7.0	1.1	9.6	15.6	11.9	0.09	1.98	1.11	0.1	0.5	0.5	5.03	3.8	3.92	0.45	0.41	0.43	6.5	5.9	6.2
8.5	8.4	6.2	6.1	5.2	4.4	1.0	11.7	14.1	13.3	1.17	2.17		0.6	0.7	0.0	4.92	3.77	5.44	0.52	0.42	0.21	6.5	6.5	6.2
9.5	6.9	5.9	6.5	1.6	1.6	3.6	14.3	13.9	19.5	1.12	1.54	1.58	0.6	0.7	0.6	7.07	5.09	4.08	0.59	0.35	0.34	6.4	6.5	6.2

Concentrations dans les eaux interstitielles du bassin A du lac Tantaré. Juillet 2003

Profondeur cm # dialyseur	Na µM			Al µM			Mg µM			K µM			Ca µM			Mn µM			Fe µM			Ga nM		
	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431	429	430	431
-4.5	23.2	21.0	20.9				14.3	10.0	9.9	9.10	5.87	5.86	29.2	21.8	21.6	0.5	0.4	0.4		0.8	0.4	0.00	0.00	
-3.5		20.7	20.8					9.9	10.0		6.09	5.93		21.3	21.4	0.5	0.4	0.4		0.5	0.4	0.00	0.00	0.00
-2.5	21.6	20.5	20.7				10.2	9.7	10.0	6.24	5.91	5.91	21.8	21.4	30.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.4	0.00	0.05	0.00
-1.5	21.2	20.8	20.7				10.1	10.0	9.9	6.26	6.14	6.16	23.2	41.8	25.2	0.4	0.4	0.4	0.4	2.2	0.4	0.00	0.00	0.00
-0.5	21.7	20.9	21.9				10.6	10.2	10.7	6.54	6.12	6.51	19.1	21.3	20.2	0.6	0.5	0.5	0.5	8.9	0.4	0.00	0.00	0.00
0.5	21.7	21.7	23.0				10.2	11.0	12.2	6.59	6.78	6.72	31.2	22.2	13.6	0.6	0.6	0.7	9.6	24.7	3.3	0.00	0.00	0.00
1.5	21.8	22.5	23.4				10.6	11.1	12.0	6.70	6.84	6.83	35.1	41.4	46.7	0.6	0.6	0.6	37.5	52.5	48.1	0.06	0.05	0.01
2.5	22.3	22.9	23.3				10.7	11.3	11.7	6.80	6.84	7.01	41.2	64.0	61.8	0.6	0.6	0.6	41.2	51.3	48.4	0.06		0.02
3.5	22.9	22.9	26.8				10.9	11.3	13.5	6.94	6.84	7.88	51.7	59.2	65.8	0.6	0.7	0.7	41.0	49.1	53.4	0.05		0.04
4.5	22.6	23.1	24.5				10.8	11.4	12.3	6.84	6.79	7.12	51.1	61.4	67.8	0.6	0.7	0.6	41.6	47.0	46.6	0.14		0.12
5.5	22.9	23.9	23.3				11.2	11.2	11.7	6.97	7.14	7.01	55.3	59.9	78.0	0.6	0.6	0.6	45.2	47.6	44.4	0.15	0.09	0.09
6.5	23.6	24.4	23.6				11.5	11.4	12.2	7.29	7.25	7.18	71.5	59.3	60.1	0.6	0.6	0.7	48.2	43.9	51.3	0.16	0.12	0.12
7.5	22.9	23.7	25.1				11.3	11.4	13.1	7.02	6.97	7.59	66.6	66.3	68.5	0.6	0.6	0.7	50.4	43.1	59.9	0.16	0.14	0.14
8.5		23.8	26.1					11.9	13.6		7.18	7.92		51.9	68.6	0.6	0.7	0.8		42.9	64.3	0.19	0.19	0.12
9.5		23.3	24.3					11.5	12.7		7.05	7.56		59.5	63.3	0.7	0.7	0.8		56.8	59.0	0.18	0.19	0.22

Profondeur cm # dialyseur	Cl- µM			NO3- µM			SO42- µM			ΣS(-II) µM			ΣS(0) µM			COD mg L ⁻¹			CID mM			pH		
	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428	426	427	428
-4.5	8.8	7.4	7.8	10.3	8.5	10.7	33.4	32.8	33.9	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	3.03	2.38	2.83	0.18	0.2	0.15	5.6	5.6	5.6
-3.5	6.7	7.0	7.1	7.2	7.5	9.2	33.7	32.8	32.6	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	2.78	3.24	2.62	0.16	0.06	0.18	5.7	5.1	5.7
-2.5	6.7	8.0	7.4	7.9	8.5	9.0	33.2	32.8	32.8	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	2.43	2.52	2.12	0.06	0.14	0.14	5.6	5.3	5.5
-1.5	7.4	7.5	8.4	8.1	8.9	8.8	33.6	33.2	32.7	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	3.03	1.75	2.21	0.18	0.16	0.13	5.6	5.2	5.6
-0.5	7.1	7.5	7.7	7.4	8.7	10.3	33.5	31.8	33.0	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	4.12	2.48	2.55	0.17	0.08	0.22	5.5	5.2	5.5
0.5	7.8	9.8	7.2	6.2	6.0	1.0	36.7	27.7	31.5	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	2.45	2.19	2.51	0.31	0.36	0.17	5.5	5.2	5.7
1.5	8.0	8.0	8.3	1.8	7.0	2.9	27.2	16.4	18.7	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	5.04	3.35	5.03	0.42	0.43	0.27	5.8	6.0	5.9
2.5	9.2	7.6	5.4	2.4	1.7	2.1	17.9	9.4	13.5	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	4.22	3.25	3.21	0.45	0.27	0.38	6.1	6.1	6.1
3.5	7.4	7.7	6.5	0.4	4.9	1.4	7.5	9.2	9.9	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	3.64	4.07	2.96	0.43	0.44	0.38	6.4	6.1	6.1
4.5	7.3	7.3	7.4	2.0	5.3	4.5	3.6	10.5	4.6	0.00	0.00	0.04	0.0	0.0	0.0	3.43	3.25	3.39	0.43	0.38	0.36	6.3	6.1	6.2
5.5	6.8	9.8	7.5	0.5	6.5	3.5	4.1	14.2	5.8	0.00	0.40	0.43	0.0	0.1	0.1	5.36	3.67	3.55	0.48	0.39	0.5	6.4	5.7	6.2
6.5	7.5	6.0	5.6	2.1	5.7	1.0	7.5	19.9	8.5	0.03	0.89	1.48	0.0	0.2	0.6	6.28	3.47	3.28	0.49	0.35	0.33	6.4	5.8	6.2
7.5	7.4	8.6	5.2	2.4	7.0	1.1	9.6	15.6	11.9	0.09	1.98	1.11	0.1	0.5	0.5	5.03	3.8	3.92	0.45	0.41	0.43	6.5	5.9	6.2
8.5	8.4	6.2	6.1	5.2	4.4	1.0	11.7	14.1	13.3	1.17	2.17		0.6	0.7	0.0	4.92	3.77	5.44	0.52	0.42	0.21	6.5	6.5	6.2
9.5	6.9	5.9	6.5	1.6	1.6	3.6	14.3	13.9	19.5	1.12	1.54	1.58	0.6	0.7	0.6	7.07	5.09	4.08	0.59	0.35	0.34	6.4	6.5	6.2

Concentrations dans les eaux interstitielles du bassin A du lac Tantaré. Octobre 2015

Profondeur cm	Na µM			Al µM			Mg µM			K µM			Ca µM			Mn µM			Fe µM			Ga nM		
	# dialyseur	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	541	542
-4.5	23.6	23.2	24.4	4.3	4.2	4.7	9.2	9.1	9.5	6.38	6.40	6.64	24.0	28.2	22.5	0.6	0.6	0.6	4.6	4.0	3.5	0.33	0.36	0.03
-3.5	23.9	22.5	24.0	4.2	4.1	4.6	9.5	8.9	9.2	6.40	6.26	6.64	22.5	25.0	22.4	0.7	0.6	0.6	4.9	4.5	3.5	0.27	0.36	0.01
-2.5	23.6	23.6	23.8	3.9	4.4	4.7	9.2	9.3	9.3	6.26	6.50	6.59	23.0	22.7	22.0	0.7	0.7	0.6	5.5	5.9	4.1	0.27	0.40	0.04
-1.5	23.7	23.1	24.4	3.9	4.3	4.8	9.4	9.1	9.3	6.45	6.33	6.60	26.7	22.6	24.2	0.7	0.7	0.6	8.2	8.2	4.7	0.31	0.39	0.03
-0.5	24.0	23.4	24.7	4.1	4.5	4.8	9.5	9.0	9.2	6.55	6.56	6.50	25.0	29.9	24.3	0.7	0.7	0.6	14.5	13.1	7.5	0.37	0.61	0.03
0.5	23.6	24.2	26.5	5.2	6.1	6.2	9.1	9.4	10.0	6.19	6.63	7.46	27.7	27.0	46.4	0.7	0.7	0.6	28.7	25.4	17.0	0.30	0.41	0.06
1.5	23.5	22.9	25.0	7.0	6.6	6.3	9.6	9.5	9.8	6.33	6.24	6.96	37.5	36.0	36.4	0.7	0.7	0.7	46.8	41.2	26.8	0.30	0.43	0.08
2.5	24.0	25.1	25.4	7.5	6.2	6.0	10.1	11.4	9.8	6.69	6.90	7.10	45.8	58.3	44.3	0.7	0.8	0.6	51.0	53.5	32.3	0.31	0.37	0.14
3.5	25.8	25.8	25.3	5.9	4.3	4.9	11.6	12.2	10.3	7.20	7.20	7.24	65.3	70.4	59.6	0.8	0.9	0.7	59.4	39.2	37.2	0.30	0.37	0.10
4.5	26.2	26.8	26.7	4.5	3.5	3.9	12.2	12.6	11.6	7.51	7.80	7.37	68.8	75.5	73.0	0.8	0.8	0.7	51.8	34.2	40.1	0.30	0.44	0.06
5.5	25.7	26.4		4.0	3.4	3.9	12.3	12.5		7.43	7.51		69.2	75.4		0.8	0.8	0.8	46.0	33.9	38.4	0.33	0.36	0.07
6.5	26.4	27.3	26.8	4.1	3.6	2.5	12.6	13.0	12.3	7.84	7.84	7.65	70.3	77.2	78.0	0.8	0.8	0.8	46.1	35.5	36.6	0.36	0.39	0.10
7.5	27.0	26.9	26.8	4.1	3.1	2.5	13.1	12.7	12.5	8.07	8.01	7.86	72.3	75.7	77.0	0.9	0.8	0.8	49.4	35.3	36.3	0.40	0.59	0.07
8.5	26.5	27.2	27.0	4.1	3.4	2.5	12.9	13.1	12.5	7.97	8.14	8.00	70.7	76.2	76.5	0.9	0.9	0.8	47.3	36.8	36.5	0.63	0.33	0.10
9.5	27.2	27.7	26.5	4.4	3.4	2.5	13.4	13.1	12.5	8.20	8.65	7.83	72.0	74.8	74.2	0.9	0.9	0.8	48.5	37.1	37.6	0.50	0.34	0.08

Profondeur cm	Cl- µM			NO3- µM			SO42- µM			ΣS(-II) µM			ΣS(0) µM			COD mg L ⁻¹			CID mM			pH		
	# dialyseur	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544
-4.5	5.4	5.4	5.6	4.0	4.3	5.7	35.5	35.5	35.5										0.27	0.28	0.25	5.6	5.6	5.6
-3.5	4.8	4.8	5.4	2.5	3.6	4.7	33.9	37.1	37.1										0.28	0.28	0.26	5.6	5.7	5.6
-2.5	5.4	4.8	5.1	2.0	3.3	4.5	35.5	37.1	37.1										0.27	0.29	0.27	5.6	5.6	5.6
-1.5	4.8	4.8	5.4	1.5	2.4	3.0	33.9	33.9	37.1										0.3	0.29	0.26	5.7	5.6	5.7
-0.5	4.8	4.8	5.1	0.7	1.5	1.0	32.3	33.9	40.3										0.32	0.31	0.28	5.9	5.8	6.0
0.5	5.1	4.8	4.8	0.2	0.6	0.2	26.6	35.5	37.1										0.37	0.31	0.28	6.1	5.6	6.3
1.5	4.8	5.4	2.0	0.2	0.2	1.9	15.3	35.5	13.7										0.46	0.32	0.3	6.3	6.1	6.3
2.5	5.1	4.2	3.9	0.2	0.2	2.7	6.1	21.9	21.3										0.49	0.33	0.31	6.3	6.3	6.3
3.5	6.2	4.5	5.1	0.2	5.1	5.0	2.7	11.0	20.3										0.51	0.41	0.34	6.3	6.3	6.4
4.5	4.8	4.5	5.1	0.2	1.8	5.6	2.5	6.5	6.9										0.52	0.48	0.38	6.2	6.4	6.5
5.5	5.1	4.5	4.5	0.2	0.2	5.8	2.5	4.4	5.6										0.56	0.51	0.44	6.3	6.3	6.5
6.5	4.8	4.2	4.2	0.2	0.5	6.9	2.5	6.0	3.5										0.56	0.54	0.46			
7.5	4.8	4.5	4.8	0.2	0.2	6.7	3.4	5.0	4.4										0.57	0.54	0.5	6.3	6.3	6.6
8.5	4.5	4.5	4.8	0.2	0.2	7.5	3.7	5.8	6.1										0.58	0.56	0.52			
9.5	4.5	4.2	4.2	0.2	0.2	6.7	3.9	7.9	7.3										0.59	0.59	0.55			

Concentrations dans les eaux interstitielles du bassin B du lac Tantaré. Octobre 2011

Profondeur cm	Na µM			Al µM			Mg µM			K µM			Ca µM			Mn µM			Fe µM			Ga nM		
	# dialyseur	D*	E*	F*	519	520	521	519	520	521	519	520	521	519	520	521	519	520	521	519	520	521	519	520
-4.5	46.7	41.3	51.9	18.8	17.3	14.8	48.0	49.0	39.7	13.0	15.6	12.4	247	297	131	2.8	3.1	2.1	682	853	267	0.19	0.09	0.23
-3.5	48.3	42.1	51.5	22.6	13.9	15.6	45.3	38.1	39.5	12.6	14.1	12.7	239	261	153	2.7	2.5	2.1	674	700	290	0.22	0.06	
-2.5	47.3	41.9	52.1	18.3	17.0	16.3	49.3	49.3	39.0	13.5	16.8	12.5	275	311	141	3.0	3.3	2.2	765	951	318	0.23	0.07	0.32
-1.5	46.6	43.0	54.5	17.2	16.8	17.0	48.5	50.6	40.2	13.3	16.8	12.1	274	324	159	3.0	3.6	2.3	790	1028	357	0.30	0.29	0.37
-0.5	47.2	42.1	54.7	17.2	16.7	14.5	49.9	51.6	33.4	15.0	18.2	9.9	302	341	150	3.2	3.8	1.8	876	1114	326	0.40	0.27	0.66
0.5	46.0	47.8	53.6	13.9	14.7	14.8	49.2	50.5	37.6	14.3	18.3	10.6	330	346	175	3.0	3.9	1.9	919	1169	375	0.40	0.32	0.73
1.5	51.4	46.9	56.1	8.1	11.4	10.2	54.1	51.2	35.0	16.2	19.8	10.0	353	364	174	3.2	3.9	1.8	934	1246	352	0.66	0.56	0.72
2.5	50.0	45.6	60.4	5.3	7.5	7.6	48.3	50.8	32.2	13.6	18.1	10.1	311	374	189	2.9	3.8	1.7	799	1288	315	0.33	0.47	0.80
3.5	47.5	48.9	58.3	9.4	6.5	7.6	49.9	49.9	38.5	19.6	23.4	10.8	288	377	194	3.3	3.8	2.1	750	1306	383	0.67	0.42	
4.5	49.3	48.6	59.7	5.6	6.4	7.5	46.6	49.7	39.8	13.1	17.5	11.2	294	369	203	2.8	3.8	2.2	737	1307	396	0.72	0.66	
5.5	52.8	49.3	57.8	5.2	6.3	7.6	48.0	50.1	40.2	13.1	16.9	11.4	301	353	206	2.9	3.8	2.2	734	1271	402	0.70	0.32	0.60
6.5	51.5	51.9	63.4	6.3	6.4	7.6	49.6	48.9	40.5	14.6	16.2	11.4	323	326	206	3.0	3.6	2.3	740	1184	407	0.80	0.39	0.66
7.5	51.9	52.0	62.0	6.2	5.7	8.0	48.0	44.1	39.2	13.7	16.1	11.7	280	304	198	2.9	3.2	2.2	713	1013	397	0.76	0.44	
8.5	55.2	53.7	63.6	6.1	6.4	11.1	46.8	48.5	41.9	12.7	16.8	11.5	269	303	217	2.9	3.5	2.4	691	1112	424	0.93	0.39	
9.5	51.7	53.0	65.7	8.1	6.5	7.7	48.0	47.5	42.6	13.3	15.9	11.4	277	292	215	3.0	3.5	2.5	710	1069	435	0.89	0.36	0.49

Profondeur cm	Cl- µM			NO3- µM			SO42- µM			ΣS(-II) µM			ΣS(0) µM			COD mg L ⁻¹			CID mM			pH		
	# dialyseur	516	517	518	516	517	518	516	517	518	516	517	518	516	517	518	516	517	518	516	517	518	519	520
-4.5	6.2	11.3	7.1	1	6.98	1	22.9	42.7	28.1	0.05	0.05	0.06	0	0.29	0	7.34	7.88	8.79	0.94	0.86	1.03	6.4	6.4	6.6
-3.5	6.5	6.2	8.5	1	1	1	22.9	23.9	22.9	0.05	0.06	0.06	0.05	0.1	0.05	8.7	7.76	9.95	0.96	0.92	0.89	6.5	6.7	6.8
-2.5	11.3	6.5	8.5	1	1	1	22.9	25	22.9	0.08	0.07	0.08	0.05	0	0.05	8.16	8.94	8.5	0.98	0.93	0.98	6.6	6.7	6.9
-1.5	7.3	6.2	20.3	1	1	1	23.9	21.9	22.9	0.06	0.09	0.09	0	0	0.06	9.41	8.9	8.9	0.98	1.02	1.1	6.7	6.7	6.8
-0.5	8.5	6.5	8.2	1	1	1	20.8	23.9	23.9	0.07		0.19	0	0.08	0	9.15	9.38	10.4	1.05	0.99	1.16	6.8	6.7	6.9
0.5	8.5	7.1	7.9	1	1	1	17.2	20.8	26	0.08	0.16	1.23	0	< 0.05	1.05	11.1	10.2	11	1.04	0.98	1.29	6.7	6.7	6.9
1.5	8.2	16.9	20	1	1	1	19.2	19.4	11.3	0.1	0.2	1.68	0.05	0.09	0.49	10	10.7	17	1.06	1.02	1.41	6.7	6.7	6.9
2.5	7.3	3	11.3	1	1	1	15.8	16.4	5.2	0.12	0.28	2.09	0.07	0.12	0.59	10.9	11.8	13.5	1.12	1.14	1.46	6.8	6.7	6.9
3.5	7.3	8.5	7.3	1	1	1	14.7	8	5.2	0.17	0.3	2.18	0.08	0.15	0.56	11	13.1	12	1.14	1.12	1.61	6.9	6.8	6.9
4.5	7.6	7.6	6.5	1	1	1	12.5	3	4.2	0.24	0.76	2.33	0.1	0.37	0.56	12.2	12.5	10.9	1.93	1.32	1.81	6.8	6.7	6.8
5.5	8.5	7.1	7.9	1	1	1	11.5	2.5	5.2	0.34	1.05	2.1	0.27	0.49	0.62	14.6	10.3	12	1.29	1.58	1.71		6.6	6.9
6.5	8.5	7.3	7.6	1	1	1	6.9	2.4	5.2	0.32	1.16	2.17	0.18	0.29	0.41	14.9	12.3	10.7	1.46	1.75	1.9		6.7	6.8
7.5	14.1	29.9	7.6	1	1	1	3	3	7.8	0.33	1.2	1.77	0.34	0.23	0.4	17.2	9.64	9.38	1.49	1.82	1.92		6.6	6.8
8.5	11.3	8.5	8.5	1	1	1	2.7	3.1	8.2	0.41	0.92	1.54	0.6	0.26	0.28	19.2	9.94	9.63	1.21	1.88	2.14	6.8	6.7	6.8
9.5	14.1	6.8	7.9	1	1	1	1.5	3.1	7.4	0.36	0.42	1.26	0.87	0.1	0.27	25.8	9.95	10.8	2.1	2.01		6.9	6.6	6.7

Concentrations dans les eaux interstitielles du lac Vose. Septembre 2002

Profondeur cm	Na µM			Al µM			Mg µM			K µM			Ca µM			Mn µM			Fe µM			Ga nM		
	# dialyseur	438	439	440	438	439	440	438	439	440	438	439	440	438	439	440	438	439	440	438	439	440	421	422
-4.5	25.8	26.0	25.3	5.3	5.7	5.0	20.5	20.7	20.6	3.25	3.26	3.30	104	105	119	10.5	10.6	10.2	52	54	51	0.46	0.30	
-3.5	25.4	25.8	24.8	5.8	5.4	4.8	20.6	20.6	20.3	3.32	3.33	3.20	109	106	108	10.8	10.7	10.4	57	56	53	0.50	0.32	0.23
-2.5	25.8	25.2	24.6	5.6	6.0	5.5	20.7	20.2	20.2	3.39	3.30	3.26	116	123	108	11.4	10.8	10.5	65	59	54	0.40	0.33	0.22
-1.5	25.2	25.2	24.9	6.6	6.5	6.0	20.7	20.4	20.3	3.42	3.36	3.31	119	120	108	12.1	11.3	10.9	73	65	62	0.46	0.42	0.23
-0.5	25.7	25.3	24.7	6.9	7.5	6.5	20.5	20.5	20.3	3.52	3.52	3.53	123	130	139	11.9	12.8	13.2	76	85	94	0.62	0.67	0.26
0.5	25.4	25.3	24.5	6.4	6.9	6.8	21.5	21.2	21.0	3.91	4.02	3.95	169	210	184	16.5	18.3	17.3	134	163	155	0.79	0.52	0.30
1.5	25.5	25.3	24.6	6.1	6.6	6.7	23.9	23.4	22.8	4.32	4.32	4.21	186	213	186	19.0	20.6	19.1	162	190	177	0.40	0.34	0.44
2.5	26.2	25.5	25.6	5.6	6.2	7.3	25.6	25.1	24.8	4.73	4.62	4.65	194	206	191	19.3	20.5	19.4	168	193	189	0.32	0.32	0.32
3.5	27.8	26.8	25.0	6.4	6.5	6.9	27.3	27.2	25.3	5.07	5.17	4.81	200	210	192	19.3	20.4	18.8	173	203	189	0.30	0.32	0.26
4.5	26.9	26.6	25.9	6.7	6.6	7.1	27.4	27.4	26.6	5.15	5.38	5.18	191	203	193	18.2	20.4	18.3	169	195	192	0.30	0.30	0.26
5.5	27.8	26.3	26.4	6.5	6.9	7.4	28.6	28.1	27.7	5.45	5.50	5.44	198	202	194	17.8	19.0	17.8	170	195	193	0.34	0.36	0.30
6.5	28.3	26.9	26.0	7.1	6.9	7.4	29.5	28.9	28.0	5.71	5.78	5.51	207	205	191	17.5	17.9	17.2	170	192	191	0.22	0.40	0.29
7.5	28.6	27.0	26.8	6.9	6.8	7.5	30.4	29.8	28.9	5.94	5.94	5.83	205	204	200	17.0	17.8	16.7	169	194	189	0.36	0.39	0.26
8.5	28.9	28.0	27.2	6.4	6.5	7.0	31.3	31.3	29.9	6.11	6.23	6.04	205	211	203	16.8	17.8	16.4	168	195	186	0.37	0.36	0.27
9.5	29.3	28.0	28.1	6.5	6.3	7.3	32.0	32.0	31.1	6.22	6.36	6.37	209	213	212	16.6	17.3	16.4	167	190	88	0.17	0.43	0.26

Profondeur cm	Cl- µM			NO3- µM			SO42- µM			ΣS(-II) µM			ΣS(0) µM			COD mg L ⁻¹			CID mM			pH		
	# dialyseur	438	439	440	438	439	440	438	439	440	438	439	440	438	439	440	438	439	440	438	439	440	435	436
-4.5	8.9	5.6		0.0	0.0		52.0	53.8		0.30	0.06		0.2	0.2		5.30	6.10		0.57	0.69		6.5	6.5	6.6
-3.5	5.4	6.0		0.0	0.0		50.6	52.8	52.1	0.62	0.26	0.31	0.3	0.2	0.2	5.60	5.50	5.60	0.65	0.68	0.72	6.5	6.6	6.6
-2.5	5.6	11.4	6.7	0.2	0.7	0.8	47.4	52.5	49.3	1.07	0.27	0.44	0.3	0.2	0.4	6.00	5.50	5.70	0.64	0.64	0.72	6.5	6.5	6.7
-1.5	7.3	11.1	5.8	4.0	1.2	0.0	42.6	50.8	46.5	1.27	0.36	0.59	1.0	0.3	1.2	6.20	5.60	6.10	0.75	0.51	0.74	6.6	6.4	6.7
-0.5	7.1	10.7	5.2	0.3	1.7	0.0	36.7	46.1	40.8	1.63	0.27	0.50	2.0	1.1	2.1	8.20	6.90	6.20	0.71	0.67	0.76	6.7	6.5	6.9
0.5	8.2	12.6	6.4	3.4	2.9	0.0	13.3	4.1	12.0	5.21	5.21	1.39	5.2	5.6	4.1	8.10	9.10	8.90	0.81	1.19	1.43	6.8	6.7	6.9
1.5	10.5	13.5	7.6	2.4	0.7	0.0	3.1	4.0	5.0	1.53	2.79	0.48	2.8	3.3	1.7	10.70	9.80	11.00	1.42	1.28	1.44	6.7	6.8	6.9
2.5	11.7	12.9	9.1	4.2	4.4	0.0	2.9	3.1	5.5	0.74	2.15	0.25	1.6	2.3	1.3	11.20	9.80	11.30	1.62	1.20	1.72	6.7	6.8	6.8
3.5	9.6	8.7	9.6	4.4	0.7	0.0	3.3	3.0	5.2	0.57	2.01	0.28	1.7	2.4	1.1	11.60	10.00	11.40	1.24	1.53	1.88	6.7	6.8	6.8
4.5	10.0	10.5	9.4	0.9	3.5	0.0	3.0	6.2	5.0	0.58	1.79	0.35	1.3	2.3	1.0	11.20	9.70	11.40	1.42	1.51	1.77	6.7	6.8	6.8
5.5	8.2	9.1	9.8	1.0	0.4	0.0	2.9	3.6	5.2	0.81	1.89	0.37	1.3	2.4	0.8	11.40	10.00	11.60	1.81	1.40	2.11	6.7	6.8	6.7
6.5	10.2	8.1	21.6	1.9	1.0	0.0	3.5	3.6	4.8	0.48	1.89	0.30	1.1	1.2	0.8	11.80	10.10	11.60	1.92	1.77	2.11	6.6	6.8	6.8
7.5	13.4	8.9	10.2	0.0	0.0	0.0	2.5	3.7	4.9	0.44	2.22	0.21	1.0	n.d.	0.7	11.20	10.20	12.30	1.95	1.64	2.21	6.6	6.8	6.8
8.5	9.3	10.8	17.4	0.5	0.7	0.0	2.8	3.5	5.2	0.11	1.65	0.36	0.7	n.d.	1.0	11.80	10.20	12.40	2.02	1.90	2.26	6.6	6.8	6.8
9.5	8.8	8.4	24.5	3.6	0.0	0.0	3.1	3.9	5.1	0.03	1.48	0.24	0.5	n.d.	0.7	11.70	10.80	12.70	2.06	1.90	2.18	6.6	6.8	6.7

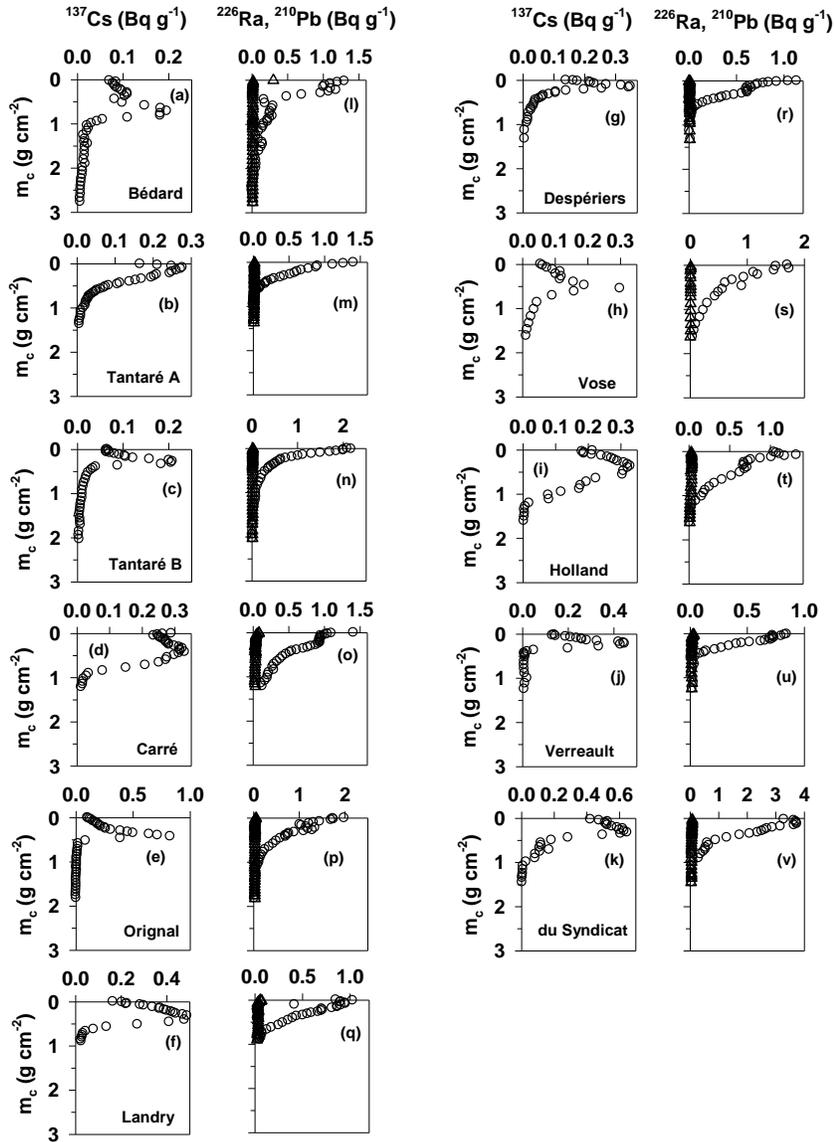


Figure A1 : Distributions verticales des activités du ^{137}Cs (a-k), du ^{210}Pb et du ^{226}Ra (l-v) dans les sédiments des différents lacs telles que rapportées par Tessier et al. (2014).