

Université du Québec
INRS Eau, Terre et Environnement

**MODÉLISATION DE LA DIAGENÈSE PRÉCOCE DE
L'ARSENIC EN MILIEU LACUSTRE**

Par

Raoul-Marie Couture

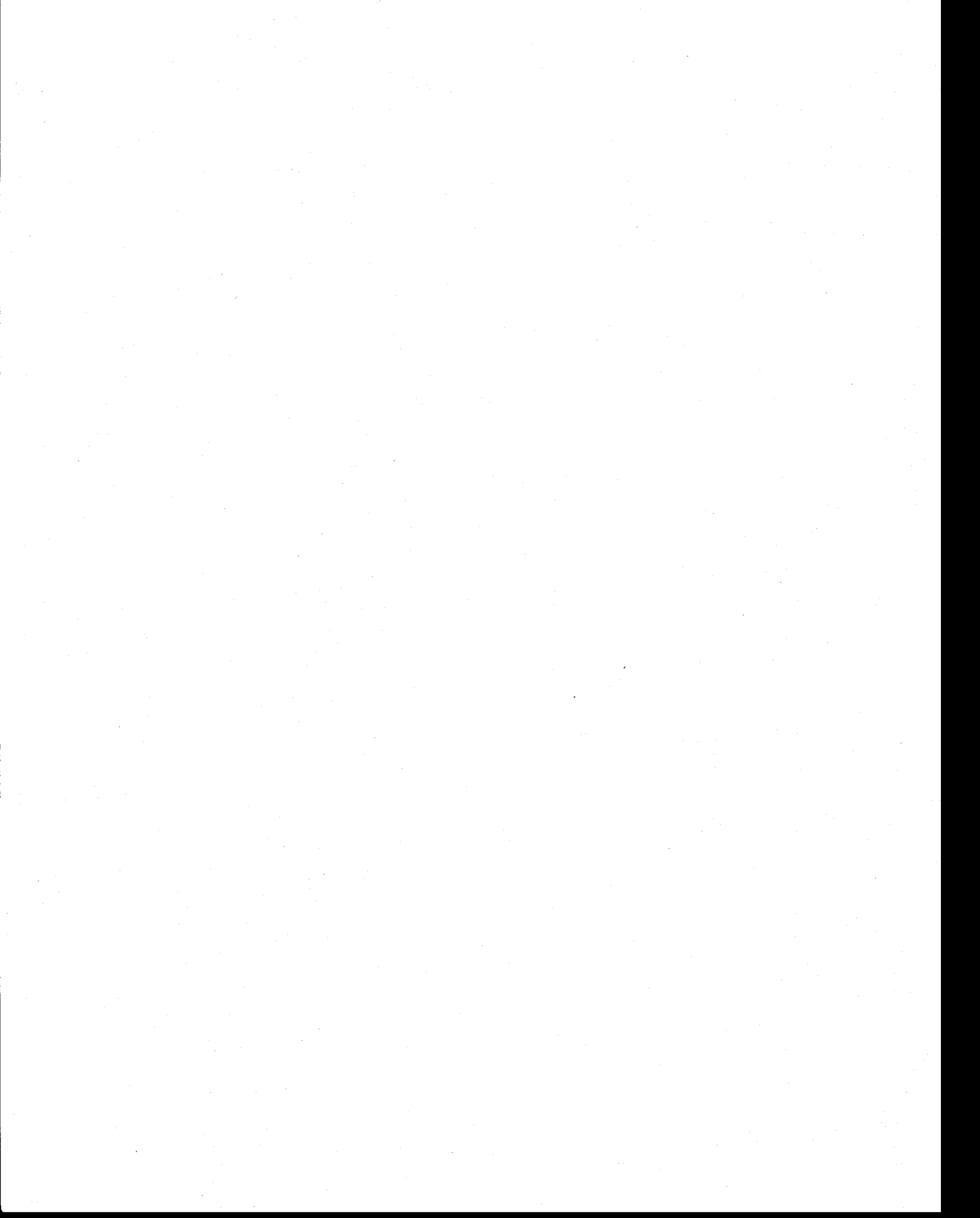
Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Prof. Jean-François Gaillard
Examineur externe	Prof. Aria Amirbahman
Examineur interne	Prof. Kevin James Wilkinson
Directeur de recherche	Prof. Charles Gobeil INRS-ETE
Co-directeur de recherche	Prof. André Tessier INRS-ETE

Juin 2010







REMERCIEMENTS

C'est pour moi un privilège d'avoir pu étudier sous la supervision de Charles Gobeil. Je le remercie pour son mentorat et son support tout au long de mon doctorat. Il fut un superviseur d'une grande disponibilité et il a toute ma reconnaissance pour le temps qu'il a consacré à ma formation de jeune chercheur. Rédacteur intransigeant, il s'est employé à m'inculquer les préceptes de l'écriture scientifique qui me seront si précieux pour la suite de ma carrière.

La réalisation de ma thèse doit aussi beaucoup à l'expérience et à la disponibilité de mon co-directeur, André Tessier. Les échanges fréquents avec ce scientifique remarquable et expérimenté m'ont apporté énormément.

Je les remercie aussi pour la confiance qu'ils m'ont accordée, notamment en me permettant d'acquérir de l'expérience à l'étranger, ce qui m'a fait connaître de nouveaux milieux de recherche.

Par ailleurs, d'autres chercheurs ont contribué à ma formation parmi lesquels Philippe Van Cappellen, dont l'enthousiasme et l'acuité de raisonnement ont donné lieu à des discussions très enrichissantes. Je remercie aussi les professeurs de l'INRS-ETE Peter Campbell, Patrice Couture, Landis Hare et Claude Fortin, qui font de l'équipe de biogéochimie un milieu de formation multidisciplinaire et stimulant.

Je souhaite également remercier les examinateurs pour le temps qu'ils ont consacré à l'évaluation de ma thèse. La pertinence de leurs commentaires critiques m'a permis d'améliorer la version finale de la thèse.

Mon projet a heureusement bénéficié du soutien du personnel professionnel et technique de l'INRS-ETE : Michelle Bordeleau (analyses des anions et des cations), Sébastien Duval (carbone organique et inorganique), Pauline Fournier (spectrométrie de masse), Pierre Marcoux (échantillonnage), Lise Rancourt (échantillonnage et modélisation thermodynamique) et René Rodrigue (échantillonnage et minéralisation des échantillons). Leur rigueur et leur dévouement ont beaucoup contribué au succès de mes recherches.

Je remercie aussi les étudiants du groupe de biogéochimie, en particulier Anthony Chappaz avec qui j'ai fait équipe à plusieurs reprises et dont les conseils et l'amitié furent un atout tout au long de ma thèse. Je remercie aussi spécialement Kristin Mueller pour le temps qu'elle a consacré à la lecture et à la correction de mes manuscrits en anglais. Enfin, je salue mes collègues de travail Stéphane Feyte, Dominique Lapointe, Dany Dumont et Julie Breton, avec qui j'ai passé de bons moments pendant mes études doctorales.

AVANT-PROPOS

Cette thèse comporte des résultats de recherche originaux sur la géochimie de l'arsenic dans les sédiments de lacs du Québec. En première partie, une synthèse situe le contexte de la recherche, précise les objectifs et fait état des principales conclusions. La synthèse a également pour but de faire ressortir les liens qui unissent les trois articles apparaissant dans la deuxième partie de la thèse. Tous les résultats acquis dans le cadre de ce travail sont par ailleurs donnés en annexe.

Articles de la thèse :

1. Couture R.-M., Gobeil C. et Tessier A. (2010) Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, n° 4, p. 1238–1255.
2. Couture R.-M., Gobeil C. et Tessier A. (2008) Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary record. *Environmental Science & Technology*, vol. 42, n° 17, p. 6508–6513.
3. Couture R.-M., Shafei, B., Van Cappellen, P., Gobeil C. et Tessier A. (2010) Non-steady state modeling of arsenic diagenesis in lake sediments. *Environmental Science & Technology*, vol. 44, n° 1, p. 197–203.

Contribution des auteurs à chacun des articles :

Raoul-Marie Couture : Conception du projet avec la collaboration de ses directeurs, échantillonnages, analyses en laboratoire, interprétation des résultats et rédaction des articles.

Charles Gobeil : Conception et supervision du projet, participation à la rédaction des articles.

André Tessier : Conception et co-supervision du projet, participation à la rédaction des articles.

Babak Shafei : Écriture du programme informatique utilisé dans l'article 3, participation à la rédaction de l'article 3.

Philippe Van Cappellen : Participation à la rédaction de l'article 3.

RÉSUMÉ

Cette recherche avait pour but : i) de déterminer les taux nets des réactions impliquant l'arsenic (As) dans les sédiments lacustres lors de la diagenèse précoce, ii) d'identifier les réactions qui contrôlent sa mobilité et d'en déterminer les vitesses, iii) de reconstituer les variations historiques de la contamination de l'atmosphère par l'As en utilisant les sédiments comme archives environnementales et iv) de modéliser le couplage géochimique arsenic-oxygène-carbone-fer-soufre pour prédire la capacité des sédiments à séquestrer l'As.

L'étude a porté sur deux lacs du Bouclier canadien et deux lacs des Appalaches, dont les bassins versants sont peu perturbés par l'activité humaine. Dans chacun des lacs, les distributions verticales du pH et des concentrations en As, Fe, Mn, sulfure (ΣS^{-II}), soufre zéro-valent (ΣS^0), cations majeurs (Na, K, Mg et Ca), anions majeurs (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , et NO_3^-), C organique et C inorganique ont été déterminées dans l'eau interstitielle des sédiments. Les activités en ^{210}Pb et ^{137}Cs et les teneurs en As, Fe, Mn, Al, S total, S inorganique réduit et C organique ont aussi été déterminées dans des carottes de sédiments prélevées aux mêmes sites. Les sédiments d'un des lacs ont en outre été incubés dans le but de mesurer les vitesses de dégradation de la matière organique.

Les profils d'As dissous ont d'abord été interprétés à l'aide d'un modèle cinétique inverse afin de dévoiler les taux nets des réactions dans lesquelles l'As est impliqué et pour définir objectivement les couches sédimentaires où elles se produisent. Les réactions susceptibles de survenir ont ensuite été identifiées à l'aide de calculs thermodynamiques considérant l'ensemble du jeu de données géochimiques. Ces informations ont permis d'émettre des hypothèses plausibles sur les réactions qui séquestrent ou remobilisent l'As dans les sédiments, puis de calculer leurs constantes de vitesse.

Dans les sédiments où se forment des oxyhydroxydes de Fe, la mobilité de l'As est contrôlée par son adsorption sur ces phases minérales. Nous avons déterminé que cette réaction est relativement lente en milieu naturel, contrairement à ce qui est généralement observé en laboratoire. Dans les eaux où l'on retrouve des sulfures, l'As dissous est fixé en phase solide par adsorption sur les sulfures de Fe. Nos calculs, fondés sur un ensemble de

constantes thermodynamiques nouvellement proposé dans la littérature, suggèrent que la transformation de l'arsénite ($\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^0$) en oxythioarséniates ($\text{H}_x\text{As}^{\text{V}}\text{S}_n\text{O}_{4-n}^{x-3}$) favorise la séquestration de l'As dans les sédiments. Des études en laboratoire devront être entreprises pour vérifier que cette réaction est bel et bien possible et si elle doit être incluse dans les modèles de la diagenèse de l'As dans les sédiments.

Nous avons ensuite comparé les profils d'As dans les sédiments de deux bassins adjacents dans un même lac; l'un dont la colonne d'eau est oxygénée en permanence et l'autre dont l'hypolimnion est saisonnièrement anoxique. Les résultats révèlent que la stratigraphie de l'As était très différente dans sédiments des deux bassins, en raison de la présence abondante d'oxyhydroxydes de Fe dans les sédiments du bassin dont l'hypolimnion est oxygéné en permanence. Les taux nets des réactions de l'As estimés précédemment ont servi à quantifier la redistribution post-dépôt de l'As et à corriger les enregistrements sédimentaires. En appliquant ensuite une correction basée sur l'inventaire du ^{210}Pb mesuré, normalisé à l'inventaire du ^{210}Pb atmosphérique, on a pu réconcilier les variations chronologiques du flux de l'As atmosphérique vers les deux bassins. Les apports d'As atmosphérique dans la région de Québec ont culminé vers 1950, en raison de l'usage domestique du charbon comme source d'énergie pour le chauffage des habitations. Nous avons également appliqué cette méthode aux profils d'As mesurés dans les sédiments des lacs de la région des Appalaches, ce qui a permis de révéler que l'influence de la fonderie de métaux de Murdochville sur la contamination de l'atmosphère par l'As était maximale vers 1980.

Enfin, les informations sur les réactions de l'As et sur la chronologie de son dépôt atmosphérique ont permis d'établir respectivement les paramètres cinétiques et les conditions limites d'un modèle de transport-réaction direct. La calibration du modèle a été effectuée en utilisant les données du bassin oxygéné du Lac Tantaré. Le modèle a été utilisé pour interpréter les profils d'As dans l'eau interstitielle et les sédiments et pour simuler le comportement de l'As lors de changements environnementaux. En particulier, le modèle a révélé que la contamination de l'atmosphère en SO_4^{2-} , à l'origine des pluies acides, a vraisemblablement augmenté la capacité des sédiments dans des lacs du Québec à séquestrer l'As en favorisant la formation de sulfures de Fe. L'adsorption de l'As sur les sulfures de Fe permettrait l'enfouissement de ~10% de l'As actuellement déposé à l'interface eau-sédiment

au site d'étude. Le modèle prédit que ~15% de l'As déposé est maintenu captif dans la boucle rédox associée au recyclage de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ près de l'interface eau-sédiment, alors que ~75% est retourné vers les eaux sus-jacentes sous forme dissoute et ce, en dépit de la présence d'une couche d'oxyhydroxydes de Fe dans les sédiments de surface.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements.....	v
Avant-propos	vii
Résumé	ix
Liste des figures	xv
Liste des tableaux	xvi
Liste des encadrés.....	xvii
PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE.....	1
1. Introduction.....	3
1.1. Modélisation de la diagenèse	5
1.1.1. Prédiction thermodynamique de la spéciation	5
1.1.2. Modélisation cinétique	7
1.1.3. Intérêt des sédiments lacustres.....	15
1.2. Objectifs.....	17
2. Matériel et méthodes	19
2.1. Sites d'étude.....	19
2.2. Prélèvements.....	20
2.3. Analyses.....	22
2.4. Calcul de la spéciation de l'As.....	24
2.5. Logiciels de modélisation géochimique.....	25
3. Résultats et discussion	28
3.1. Quantification des taux nets des réactions	28
3.2. Réactions qui contrôlent la mobilité de l'As.....	31
3.2.1. Réactions de l'As dans les sédiments où se forment des oxyhydroxydes de Fe.....	31
3.2.2. Réactions de l'As dans les sédiments sulfidiques.....	32
3.3. Flux d'As aux sédiments.....	34
3.3.1. Empreinte de la diagenèse sur les enregistrements sédimentaires	34
3.3.2. Tendances temporelles du dépôt atmosphérique en As	37
3.4. Prédiction de la remobilisation de l'As sédimentaire.....	40
3.4.1. Étalonnage du modèle cinétique direct.....	40
3.4.2. Réponse de l'As sédimentaire aux changements environnementaux	43
4. Conclusion	45
4.1. Avancement des connaissances	45
4.2. Nouvelles avenues de recherche	47

DEUXIÈME PARTIE : ARTICLES..... 49
Article 1. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments..... 51
Article 2. Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records..... 95
Article 3. Non-steady state modeling of arsenic diagenesis in lake sediments 119

TROISIÈME PARTIE : BIBLIOGRAPHIE 153

QUATRIÈME PARTIE : ANNEXE 169

LISTE DES FIGURES

- Figure 1. Taux nets de production et de consommation d'As dans les eaux interstitielles ($R_{\text{net}}^{\text{As}}$, trait rectiligne) et comparaison entre les concentrations moyennes mesurées ($n = 3$) et celles déterminées par résolution de l'équation 4 avec le code PROFILE (ligne courbe). La ligne horizontale pointillée indique l'interface eau-sédiment. Les zones ombragées indiquent que les eaux sont sulfidiques ($\Sigma S^{-\text{II}} > 0,1 \mu\text{M}$). Les autres profils mesurés dans les bassins A et B du lac Tantaré (voir section 2.2) sont montrés dans les articles de la deuxième partie.....30
- Figure 2. Profils en fonction de la profondeur dans les sédiments des teneurs en As mesurées (carrées) et celles corrigées pour la diagenèse (cercles). Les profils dans les encarts illustrent par ailleurs les variations des teneurs en As dans chacune des couches de sédiments lors de la diagenèse précoce.36
- Figure 3. Reconstitution à partir des archives sédimentaires du dépôt atmosphérique en As d'origine anthropique dans chacun des bassins lacustres étudiés.....39
- Figure 4. Variations chronologiques du dépôt atmosphérique en As (section 3.3.2) et en SO_4^{2-} (Matisoff et Holdren, 1995; Shannon, 1999) d'origine anthropique estimées avec l'équation 9 et qui ont servi de conditions limites pour la calibration du modèle cinétique direct du comportement diagénétique de l'As. t_{max} fixe l'année pour laquelle les apports anthropiques sont maximums et les paramètres a et b définissent respectivement la valeur de ces apports à t_{max} et la vitesse à laquelle ils augmentent.42

LISTE DES TABLEAUX

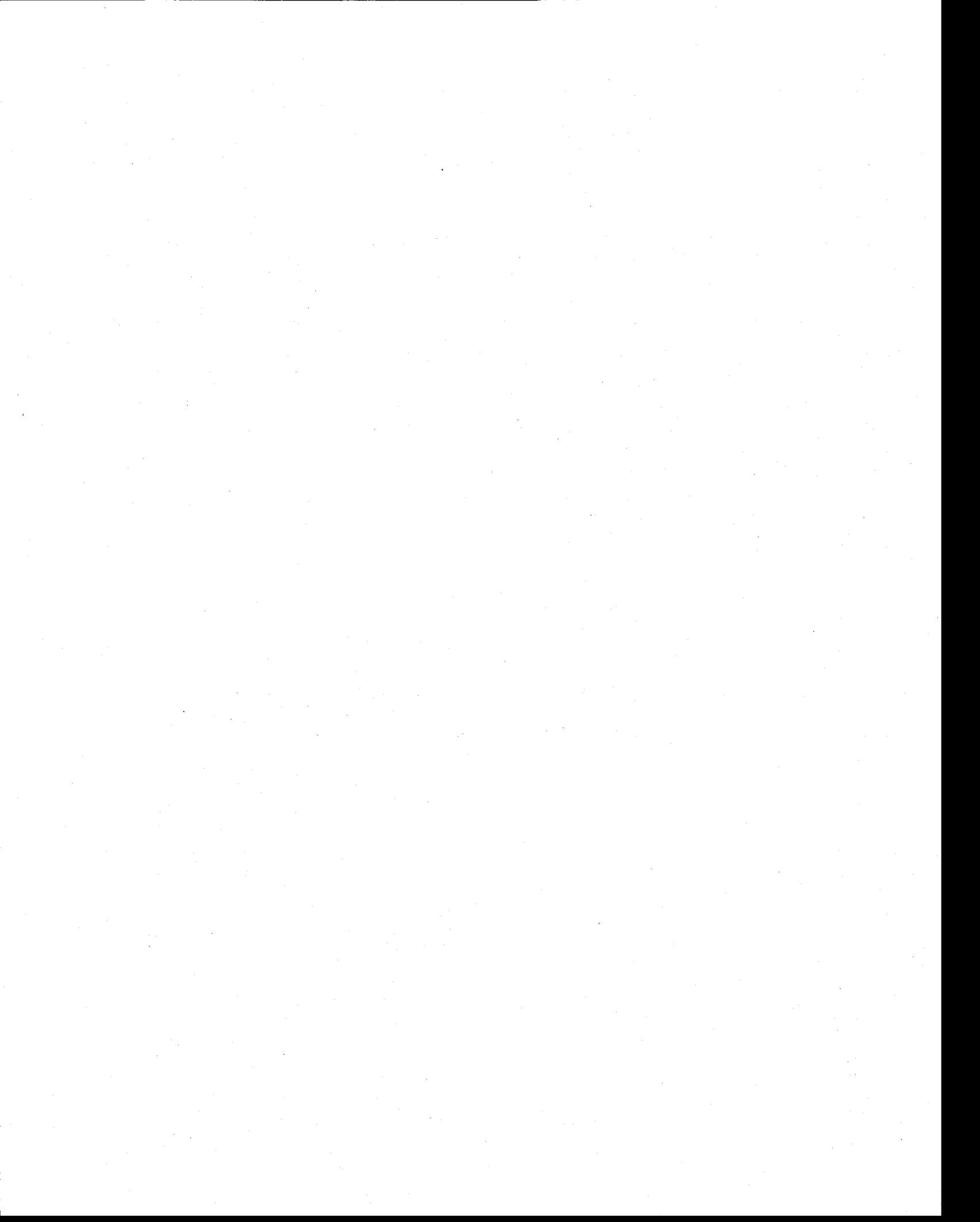
Tableau 1. Expressions cinétiques des réactions rédox primaires et secondaires dans les sédiments formulées pour un modèle direct à composantes multiples. 14

Tableau 2. Précisions, justesses et limites de détection des méthodes analytiques. 23

LISTE DES ENCADRÉS

Encadré 1. Datation des sédiments par la méthode du ^{210}Pb.....	26
--	-----------

PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE



1. INTRODUCTION

L'étude du cycle biogéochimique de l'arsenic (As) suscite en ce moment beaucoup d'intérêt en raison de la forte contamination, d'origine à la fois naturelle et anthropique, de plusieurs plans d'eau et nappes d'eau souterraine à travers le monde et des répercussions que cela peut avoir sur la santé humaine (Nickson *et al.*, 1998; Polya et Charlet, 2009; Polizzotto *et al.*, 2008; Ravenscroft *et al.*, 2009). Considérant que la majorité des formes chimiques spécifiques qu'il revêt en milieu aquatique sont toxiques (Sharma et Sohn, 2009), l'As est identifié comme un contaminant prioritaire dans la loi canadienne sur la protection de l'environnement (Environnement Canada, 1993) et par l'Organisation mondiale de la santé (OMS, 2001).

L'As est un métalloïde, c'est-à-dire qu'il possède des propriétés chimiques intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux. Comme les métaux, l'As zéro-valent est cristallin et conducteur d'électricité. Comme l'azote et le phosphore, l'As forme des oxydes solubles (ex., $\text{As}_2\text{O}_{3(s)}$ et $\text{As}_2\text{O}_{5(s)}$) qui, contrairement aux oxydes de métaux, sont des acides faibles en solutions aqueuses. Sa configuration électronique permet plusieurs états d'oxydation, en particulier +V (arséniate), +III (arsénite), 0 (arsenic) et -III (arsine). Enfin, l'As se distingue des autres éléments formant des oxyanions (notamment Se, Sb, Mo, V, Cr, et Re) par sa solubilité élevée dans des conditions variées d'oxydoréduction et de pH (Smedley et Kinniburgh, 2002).

20^e élément le plus abondant de la croûte terrestre (Sharma et Sohn, 2009), l'As est présent dans plus de 200 minéraux, principalement des sulfures, des arsénates et des arsénites de métaux tels que l'arsénopyrite ($\text{FeAsS}_{(s)}$) et le réalgar ($\text{AsS}_{(s)}$) (Akter *et al.*, 2006). Ces minéraux se retrouvent souvent dans les roches riches en métaux de transition. La majeure partie de l'As présent dans l'environnement aquatique continental est localisée dans les eaux souterraines et les sources hydrothermales qui dissolvent de telles roches (Smedley et Kinniburgh, 2002).

À défaut d'autres ressources hydriques, des eaux contaminées en As sont souvent utilisées pour la consommation humaine et l'irrigation. On a estimé que plus de 100 millions

de personnes en 2009 dépendaient, pour leur besoin quotidien en eau, de puits contaminés en As, ce qui constitue un important problème de santé publique (Ravenscroft *et al.*, 2009). En Asie du Sud-est, par exemple, des études récentes ont révélé que l'épuisement de la nappe phréatique, dû à des prélèvements trop massifs, a eu pour conséquence d'introduire dans l'aquifère des substances organiques qui ont favorisé la remobilisation de l'As (Harvey *et al.*, 2002; Harvey *et al.*, 2003; Polizzotto *et al.*, 2008; Polya et Charlet, 2009; Neumann *et al.*, 2010). Selon les auteurs cités, l'oxydation du C organique par les micro-organismes est à l'origine des transformations biogéochimiques qui remobilisent l'As. Toutefois, les mécanismes en cause doivent être mieux caractérisés pour pouvoir éventuellement endiguer les problèmes de contamination en As des eaux souterraines.

Par ailleurs, l'activité humaine est à l'origine d'importants rejets d'As dans l'environnement en général et dans les eaux de surface en particulier. En plus d'entrer dans la composition d'insecticides, de produits antiparasitaires et de semi-conducteurs, l'As est un contaminant émis dans l'environnement lors de l'extraction, de la fonte et du raffinage des métaux et de la combustion de carburants fossiles. Matschullat (2000) estime que les émissions anthropiques en As dans l'environnement global comptent pour 40% des émissions totales.

Par contre, l'activité humaine serait responsable de la majorité des émissions actuelles à l'échelle globale dans l'atmosphère (Pacyna et Pacyna, 2001). La plus grande partie de l'As dans l'atmosphère proviendrait des fonderies de cuivre et des centrales thermiques au charbon. Leurs émissions d'As auraient progressivement augmenté au cours du XX^e siècle jusqu'au début des années 1980, mais auraient diminué par la suite, notamment à cause de l'amélioration des techniques antipollution. Depuis environ une décennie, elles seraient toutefois de nouveau en hausse à cause de la forte croissance industrielle dans des pays en développement comme la Chine (Han *et al.*, 2003). Les émissions anthropiques d'As dans l'atmosphère sont donc toujours préoccupantes, notamment parce qu'elles ne connaissent pas de frontières et contribuent à dégrader la qualité de l'eau. Les risques associés à une contamination de l'atmosphère en As sont bien réels en Amérique du Nord où l'on retrouve plusieurs centrales de production d'électricité au charbon et où l'industrie minière et métallurgique est développée (Nriagu, 1983; Wang et Mulligan, 2006).

1.1. Modélisation de la diagenèse

La diagenèse précoce est l'ensemble des transformations que subissent les sédiments et par extension les éléments qui les composent, au voisinage de l'interface eau-sédiment en milieu aquatique (Berner, 1980). Elle fait référence aux réactions chimiques (ex., complexation, adsorption, précipitation), aux processus physiques (ex., diffusion, advection, mélange) et aux processus biologiques (ex., respiration microbienne) qui ont lieu simultanément dans les sédiments et y contrôlent la distribution des éléments. En raison de la contamination en As du milieu aquatique, l'étude de sa réactivité en milieu sédimentaire suscite un vif intérêt depuis plusieurs années (Cullen et Reimer 1989; Smedley et Kinniburgh, 2002; Bissen et Frimmel, 2003; Wang et Mulligan, 2006; Zhang et Selim 2008; Sharma et Sohn, 2009; Polya et Charlet, 2009). Ces travaux illustrent la complexité du cycle biogéochimique de l'As à l'interface eau-sédiment et la difficulté d'identifier les réactions impliquant cet élément dans les sédiments. À cet égard, le développement de modèles géochimiques constitue une approche prometteuse (Borch *et al.*, 2010). Tel qu'exposés ci-dessous, deux types de modèles peuvent contribuer à mieux comprendre le comportement géochimique des éléments dans l'eau et les sédiments : (i) les modèles thermodynamiques qui permettent de prédire, en considérant les équilibres chimiques, l'état le plus stable d'un système soumis à un ensemble de contraintes, et (ii) les modèles cinétiques, dans lesquels on considère les vitesses des réactions-clés et les processus de transports pour simuler l'évolution spatio-temporelle des concentrations d'espèces chimiques spécifiques.

1.1.1. Prédiction thermodynamique de la spéciation

Les espèces majoritaires de l'As en milieu oxydant sont l'arséniate ($H_x As^V O_4^{x-3}$) et les arsénates de métaux (Fe, Ca, Mn et Mg; Nordstrom et Archer, 2003). Toutefois, en milieu réducteur c'est généralement l'arsénite ($H_3 As^{III} O_3^0$) qui prévaut. Des concentrations en sulfure dissous (ΣS^{-II}) suffisamment élevées ($> 0,1 \mu M$) favorisent la formation de thioarsénites ($H_x As^{III} S_n O_{3-n}^{x-3}$; Wilkin *et al.*, 2003), lesquels peuvent ensuite être oxydés en thioarsénates ($H_x As^V S_n O_{4-n}^{x-3}$), vraisemblablement par le soufre zéro-valent (ΣS^0) (Wallschläger et Staley, 2007; Helz et Tossell, 2008).

Il est essentiel de connaître la spéciation de l'As pour déterminer si une réaction particulière peut se produire dans les sédiments. Les techniques analytiques courantes basées sur la réduction sélective des espèces ou leur élution par chromatographie sont cependant inaptes à distinguer les différentes formes de thioarsénites et de thioarséniates. En effet, la réduction sélective requiert l'acidification de l'échantillon avant l'analyse, ce qui modifie la spéciation (Planer-Friedrich *et al.*, 2009), tandis que les colonnes chromatographiques actuelles ne permettent toujours pas de bien séparer les oxythioanions d'As^{III} de ceux d'As^V (Suess *et al.*, 2009). Bien que d'autres méthodes de mesure par spectroscopie d'absorption des rayons X (Bostick *et al.*, 2005; Beak *et al.*, 2008; Suess *et al.*, 2009) et de chromatographie par échange d'anions (Planer-Friedrich *et al.*, 2009) soient en cours d'élaboration, celles-ci ne sont pas encore assez sensibles pour quantifier les espèces d'As au niveau sub-micromolaire, comme elles se trouvent fréquemment dans les eaux naturelles.

Par conséquent, à défaut de la mesurer, la spéciation de l'As dans les eaux naturelles est le plus souvent prédite par calculs thermodynamiques (voir Nordstrom et Archer, 2003). On s'appuie alors sur les mesures des concentrations totales en As dissous et sur celles d'autres paramètres physico-chimiques qui influencent la spéciation, ainsi que sur les constantes thermodynamiques (K) pour l'ensemble des réactions en phase aqueuse. La méthode permet de prédire non seulement la spéciation, mais aussi la distribution à l'équilibre des espèces entre les phases aqueuses et solides. Les résultats obtenus seront d'autant plus exacts que l'on tiendra compte du plus grand nombre possible de paramètres (métaux, anions, ΣS^{-II} et ΣS^0 , pH, alcalinité, C organique dissous, etc.). La justesse des prédictions repose en outre sur la précision des valeurs de K choisies et sur la cohérence de l'ensemble de constantes (Nordstrom et Archer, 2003).

Enfin, les résultats des modèles d'équilibres doivent être interprétés à la lumière des meilleures informations disponibles sur les cinétiques des réactions. Il faut toujours avoir présent à l'esprit que la thermodynamique informe sur la possibilité qu'une réaction se produise, mais ne renseigne pas sur la vitesse de cette réaction. Par exemple, le temps caractéristique de la réaction d'oxydation de l'As^{III} peut être de l'ordre de quelques minutes en présence d'oxydes de Mn^{IV} (Amirbahman *et al.*, 2006) ou de Fe^{III} (DeVitre *et al.*, 1991) et de quelques jours en présence de NO₃ (Senn *et al.*, 2002) ou d'O₂ (Pierce et Moore, 1982).

1.1.2. Modélisation cinétique

En principe, les processus de transport et les réactions qui se produisent simultanément dans une colonne de sédiments peuvent être pris en compte explicitement par un modèle cinétique unidimensionnel basé sur l'équation générale de la diagenèse. Cette équation est au centre des modèles cinétiques dits de transport-réaction; elle définit, pour une profondeur donnée dans les sédiments, la variation de la concentration d'un élément en fonction du temps (Berner, 1980; Boudreau, 1997) :

$$\left(\frac{\partial [C]}{\partial t} \right)_x = -\frac{\partial F}{\partial x} + \Sigma R \quad (\text{Équation 1})$$

où $[C]$ (mol L^{-1}) est la concentration de l'élément, t (s) le temps, x (cm) la profondeur sous l'interface eau-sédiment, F ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) le flux de l'élément considéré et ΣR ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) la somme des réactions qui affectent cet élément à la profondeur x .

Dans les eaux interstitielles, un profil vertical de la concentration d'un élément est le résultat de sa remobilisation à partir du sédiment ou de sa fixation en phase solide, de sa diffusion moléculaire, de la bioirrigation des sédiments, du biomélange et du transport par advection. Si l'on considère ces processus, on peut formuler l'équation 1 pour un soluté comme suit :

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

où $[C]$ (mol L^{-1}) est la concentration du soluté dans l'eau interstitielle, ϕ la porosité, D_S ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion effectif, D_B ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) le coefficient de biomélange, α (s^{-1}) le coefficient de bioirrigation, $[C]_{\text{tube}}$ (mol L^{-1}) la concentration du soluté dans les tubes des invertébrés benthiques, laquelle est considérée comme identique à celle mesurée dans les eaux sus-jacentes aux sédiments, μ est la vitesse d'écoulement de l'eau interstitielle (advection; cm s^{-1}) et R_{net} ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) le taux net de production ($R_{\text{net}} > 0$) ou de consommation ($R_{\text{net}} < 0$) du soluté dans l'eau interstitielle.

De la même manière, on peut développer l'équation de la diagenèse spécifiquement pour la phase solide en considérant la vitesse de sédimentation et en omettant la bioirrigation et la diffusion moléculaire, lesquelles n'affectent que le soluté :

$$\left(\frac{\partial(1-\phi)\{C\}}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left((1-\phi)(D_B) \frac{\partial\{C\}}{\partial x} \right) - \frac{\partial v_s(1-\phi)\{C\}}{\partial x} + (1-\phi)\sum R \quad (\text{Équation 3})$$

où $\{C\}$ (mol g^{-1}) est la concentration dans la phase solide et v_s ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) la vitesse de sédimentation d'une couche de sédiment.

1.1.2.1. Modélisation cinétique inverse

Les valeurs des constantes de vitesse requises pour prédire les flux des éléments dans les sédiments sont souvent supputées sur des bases empiriques (ex., Van Cappellen et Wang, 1995; Van Cappellen et Wang, 1996). Cette lacune, qui peut conduire à des prédictions erronées, découle de la difficulté de mener à bien des expériences dévoilant les vitesses des réactions qui se produisent dans les sédiments naturels. Un tel constat est également juste pour l'As; les cinétiques des réactions qui impliquent ce métalloïde dans les sédiments sont très peu connues. Seuls quelques auteurs ont étudié les cinétiques des réactions auxquelles l'As est susceptible de participer dans les sédiments (ex., Fuller et al., 1993; Grossl et al., 1997; Redman et al., 2002; Deschamps et al., 2003; Banerjee et al., 2008), et ce, uniquement dans des conditions expérimentales en laboratoire qui ne représentent jamais parfaitement le milieu naturel.

L'interprétation des profils des concentrations en As dans l'eau interstitielle des sédiments peut apporter des connaissances sur les vitesses des réactions *in situ*. En effet, parce que la majorité de l'As dans les sédiments se trouve en phase solide, de petits changements de concentration dans cette phase induisent des changements plus grands dans les eaux porales, de telle sorte que l'analyse de ces dernières est davantage susceptible de révéler les réactions qui ont cours dans les sédiments.

Si on présume l'existence d'un état stationnaire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de changement au cours du temps des apports de masse à une profondeur x dans le sédiment, le terme $\partial\phi[C]/\partial t$ de l'équation 2 devient égal à zéro. Si l'on présume en outre que le transport

par advection est négligeable¹ dans l'eau interstitielle des sédiments (Berg *et al.*, 1998b), il est possible de simplifier grandement l'équation 2 qui, lorsque réécrite spécifiquement pour l'As, devient :

$$\phi R_{\text{net}}^{\text{As}} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_S + D_B) \frac{\partial [\text{As}]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([\text{As}]_{\text{tube}} - [\text{As}]) \quad (\text{Équation 4}).$$

On peut alors estimer les vitesses nettes des réactions qui séquestrent ou remobilisent l'As dans les sédiments ($R_{\text{net}}^{\text{As}}$), lesquelles sont difficiles à mesurer directement (Boudreau, 1999). On appelle modélisation inverse l'extraction de la valeur de $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ en résolvant l'équation 4 lorsque tous les autres termes de l'équation sont connus. Le programme informatique PROFILE (Berg *et al.*, 1998b) permet de le faire à partir d'un profil vertical observé dans les eaux interstitielles; la meilleure solution est celle pour laquelle le profil de concentration modélisé s'apparente le plus au profil mesuré, ce qui peut être déterminé statistiquement.

La résolution de l'équation de la diagenèse par la méthode inverse pour déterminer $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ repose sur le principe de conservation de masse. Cette approche ne permet pas de connaître les réactions qui se produisent, mais elle peut néanmoins conduire à émettre des hypothèses sur les réactions-clés selon l'emplacement, dans la colonne de sédiments, des zones de consommation et de production d'As dissous dans les eaux interstitielles. Des calculs thermodynamiques de spéciation et d'indice de saturation² peuvent en outre servir à appuyer ces hypothèses. Cette approche a notamment été adoptée dans des travaux antérieurs sur la diagenèse du Pb (Gallon *et al.*, 2006), du Tl (Laforte *et al.*, 2005), du Hg (Goulet *et al.*, 2007; Merritt et Amirbahman, 2007), et des éléments Mo, Re et U (Chappaz *et al.*, 2008a; 2008b; 2010).

¹ Calculer le nombre de Peclet permet de vérifier que l'advection peut être négligée dans l'équation de la diagenèse: $Pe = lv_s/D_S$ (où l est l'épaisseur de la colonne de sédiment considérée, par exemple 10 cm, et D_S est le coefficient de diffusion). Une valeur de $Pe \ll 1$ indique que le transport par advection résultant de la compaction du sédiment durant son enfouissement peut être négligé relativement au transport causé par la diffusion moléculaire (Boudreau, 1997).

² L'indice de saturation (SI) d'un solide est défini par la relation $SI = \log IAP/K_{sp}$, où IAP est le produit d'activité ionique (IAP) et K_{sp} la constante de solubilité. Une solution est respectivement sous-saturée et sursaturée par rapport à un solide lorsque SI plus petit ou plus grand que 1 (Merkel et Planer-Friedrich, 2008).

Enfin, il est important de noter que la présomption de l'état stationnaire n'est jamais parfaitement valide, en particulier dans les milieux où survient un changement saisonnier de la productivité biologique. Dans les lacs, par exemple, un tel changement influe sur les concentrations en O_2 et donc sur la spéciation et la mobilité de l'As (ex., Seyler et Martin, 1989; Kuhn et Sigg, 1993). Toutefois, on peut néanmoins concevoir qu'un état *pseudo* stationnaire soit atteint si la vitesse nette des réactions est relativement rapide par rapport aux changements saisonniers susceptibles de se produire. Cette éventualité peut-être examinée en comparant le temps caractéristique des réactions impliquant l'As (τ_R), lequel peut être défini par la relation $\tau_R = [As] / R_{net}^{As}$ (s) (Steeffel et Maher, 2009), avec le temps caractéristique des changements saisonniers (τ_S , s; soit environ 75 jours dans les lacs que nous avons échantillonnés). Lorsque que $\tau_S / \tau_R > 1$, l'As dissous est produit ou consommé dans un intervalle de temps plus court que celui qui caractérise les changements saisonniers et il devient alors raisonnable de considérer un état *pseudo* stationnaire (Boudreau, 1997; Steeffel et Maher, 2009).

1.1.2.1. Modélisation cinétique directe

Un modèle cinétique direct permet de simuler, à partir d'un ensemble de conditions initiales et de paramètres connus, la concentration d'une espèce en fonction du temps dans une colonne de sédiments. Un tel modèle n'est pas limité par l'hypothèse de l'état stationnaire et permet d'appréhender simultanément des phénomènes dynamiques qui se produisent sur différentes échelles de temps.

Dans sa plus simple expression, un modèle cinétique direct est basé uniquement sur les équation 2 et 3, lesquelles sont résolues pour des valeurs connues de R_{net} , $[C]_{tube}$, ω , ϕ , D_S , D_B et α . Un tel modèle permet, par exemple, d'évaluer si une constante de vitesse déterminée en laboratoire, ou le flux de dépôt d'un élément à l'interface eau-sédiment mesuré sur le terrain, sont compatibles avec la distribution observée d'un élément dans la colonne de sédiments. En effet, lorsqu'une constante de vitesse est dérivée de mesures en laboratoire, la méthode utilisée est susceptible d'altérer le résultat. En utilisant la constante de vitesse déterminée comme condition limite dans un modèle direct (voir section 1.1.5), on pourra alors vérifier si les profils simulés de la concentration des espèces sont similaires à ceux observés. Lorsqu'ils le sont, l'ordre de grandeur de la constante mesurée en laboratoire est probablement correct. De

même, une constante de vitesse inférée en résolvant l'équation de la diagenèse par la modélisation inverse peut aussi être validée. Les modèles inverses et directs sont donc complémentaires.

Des modèles cinétiques directs plus complexes, dits à composantes multiples, résolvent simultanément les équations de transport-réaction couplées de plusieurs espèces dans les eaux interstitielles et en phase solide (ex., Wang et Van Cappellen, 1996; Van Cappellen et Gaillard, 1996). Tout en étant limités à la seule dimension verticale de la colonne sédimentaire, ces modèles s'articulent autour d'un réseau de réactions chimiques interdépendantes et de leurs expressions cinétiques. Ils constituent un moyen puissant pour étudier les réactions chimiques dans les sédiments et quantifier les flux des éléments dans la colonne de sédiments et à l'interface eau-sédiment. De tels modèles ont été développés pour simuler les cycles biogéochimiques précoces dans les sédiments d'éléments comme le carbone, l'azote, l'oxygène, le soufre et le fer (ex., Van Cappellen et Wang, 1995; Van Cappellen et Wang, 1996; Meysman *et al.*, 2003; Canavan *et al.*, 2006; Dale *et al.*, 2009), mais jamais encore pour l'As.

1.1.2.1. Formulation d'un modèle direct

Les modèles à composantes multiples conçus pour étudier les réactions des éléments dans les sédiments sont nécessairement fondés sur les réactions de minéralisation de la matière organique, lesquelles sont à l'origine des transformations diagénétiques. Dans les sédiments, la décomposition du C organique par les micro-organismes est couplée à l'utilisation d'accepteurs d'électrons (AE) lors de la respiration aérobie (O_2), de la dénitrification (NO_3^-), de la réduction des oxy(hydroxy)des de Mn et de Fe ($MnO_{2(s)}$ et $Fe(OH)_{3(s)}$) et de celle du sulfate (SO_4^{2-}) (Hamilton-Taylor *et al.*, 1996). Les réactions chimiques correspondantes, appelées réactions rédox primaires (Tableau 1), se succèdent dans l'ordre décroissant de leur rendement thermodynamique, définissant ainsi des zones rédox dans la colonne sédimentaire (Froelich *et al.*, 1979).

Les zones dans lesquelles se produisent les réactions rédox primaires se chevauchent et leurs frontières se déplacent en fonction des apports en C organique et en AE aux sédiments (ex., Gobeil *et al.*, 1997). Afin de permettre au modèle de capturer ce phénomène, Van Cappellen et Wang (1996) ont adopté une formulation dite de Michaelis-Menten dans leur

modèle, selon laquelle seule une fraction d'un AE (f_{AE}) est utilisée pour oxyder le C organique :

$$f_{AE} = \left(\frac{[AE]}{K_m + [AE]} \right) \sum \frac{k_{in}}{k_{in} + [IN]} \quad (\text{Équation 5})$$

où $[AE]$ (mol cm^{-3}) est la concentration d'un AE, K_m (mol cm^{-3}) la constante de demi-saturation, $[IN]$ (mol cm^{-3}) la concentration des inhibiteurs, c'est-à-dire la concentration résiduelle de l'AE dans la zone rédox apparaissant immédiatement au-dessus de la zone considérée, et k_{in} (mol cm^{-3}) une constante d'inhibition contrôlant l'étendue du chevauchement vertical entre deux zones. Ainsi, la réaction se poursuit jusqu'à ce que la concentration de l'AE atteigne un seuil sous lequel sa consommation n'est plus favorable selon la thermodynamique.

Pour chaque réaction rédox primaire, le taux de dégradation du C organique (R_C) est donné par (Berner, 1980) :

$$R_C = f_{AE} [CH_2O] k_C \quad (\text{Équation 6})$$

où $[CH_2O]$ (mol cm^{-3}) est la concentration en C organique et k_C (s^{-1}) une constante de vitesse de premier ordre. Cette expression cinétique est basée sur la présomption que la réactivité du C organique dans les sédiments est constante avec la profondeur et donc qu'elle peut être définie par une seule valeur de k_C . Bien que cela ne soit pas rigoureusement exact, l'équation 6 est souvent utilisée pour modéliser la dégradation du C organique dans une variété d'environnements aquatiques (ex., Van Cappellen et Wang, 1995).

Les réactions rédox primaires produisent des espèces réduites dissoutes, lesquelles peuvent ensuite participer à des réactions dites secondaires (Tableau 1). Par exemple, le $Fe^{2+}_{(aq)}$ produit lors de la dissolution réductive des oxyhydroxydes de Fe est susceptible de réagir avec les oxydes de Mn et l' O_2 . Les vitesses des réactions rédox secondaires sont exprimées par des cinétiques bi-moléculaires incluant les constantes de vitesse propres à chaque réaction X ($k_X; \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$).

Afin de coupler entre elles les réactions, une équation de la diagenèse est posée pour chacune des espèces. Dans chaque équation, le terme R_{net} est remplacé par la somme des

expressions cinétiques des réactions qui produisent ou consomment l'espèce considérée. Par exemple, la valeur de $R_{\text{net}}^{\text{Fe}^{2+}}$ est donnée par :

$$R_{\text{net}}^{\text{Fe}^{2+}} = 4 \times (f_{\text{Fe}(\text{OH})_3(s)} [\text{CH}_2\text{O}_{(s)}] k_C) - (k_{\text{Feox}} [\text{Fe}^{2+}] [\text{O}_2]) - 2 \times (k_{\text{femn}} [\text{Fe}^{2+}] [\text{MnO}_{2(s)}]) + 8 \times (k_{\text{tsfe}} \Sigma \text{S}^{-\text{II}} [\text{Fe}(\text{OH})_3(s)]) \quad (\text{Équation 7})$$

où k_{Feox} , k_{femn} et k_{tsfe} ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) sont respectivement les constantes de vitesse des réactions 7, 9 et 11 apparaissant au tableau 1.

Enfin, aux réactions rédox primaires et secondaires, on peut ajouter celles de précipitation, de dissolution, d'adsorption et de complexation lorsque leurs constantes thermodynamiques et cinétiques sont connues. On initie ensuite une simulation en fixant les conditions qui prévalent aux limites du système, à savoir les flux des espèces solides déposées à l'interface eau-sédiment (J^X , $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), et les concentrations des espèces dissoutes à cette interface ($[X]_0$, mol cm^{-3}). Les équations du modèle sont alors résolues simultanément pour connaître l'évolution temporelle des concentrations des éléments en fonction de la profondeur dans les sédiments.

La littérature ne fait pas encore état d'un modèle cinétique direct capable de simuler le comportement de l'As dans les sédiments lacustres et marins. Néanmoins, puisque la géochimie de l'As est intimement couplée aux cycles des éléments majeurs tels que C, O et S (Harvey *et al.*, 2002; O'Day *et al.*, 2004; Wilkin et Ford, 2006), il est utile de s'appuyer sur les modèles existants pour explorer le transport réactif de l'As. Toutefois, la qualité des prédictions qu'on pourra faire dépendra directement de la justesse des valeurs des intrants du modèle, soit les flux J^X , les concentrations $[X]_0$, les paramètres cinétiques k_C , k_{in} , et k_x , les paramètres de transport v_s , α , D_S et D_B , la porosité (ϕ), la constante de demi-saturation K_m , et les constantes d'équilibre de précipitation (K_S), d'adsorption (K_{ads}), et de formation de complexes (K_{eq}).

Tableau 1. Expressions cinétiques des réactions rédox primaires et secondaires dans les sédiments formulées pour un modèle direct à composantes multiples.

#	Réactions	Expressions cinétiques
<i>Réactions rédox primaires</i>		
1	$\text{CH}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$f_{\text{O}_2} [\text{CH}_2\text{O}_{(s)}] k_C$
2	$5\text{CH}_2\text{O}_{(s)} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 4\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$f_{\text{NO}_3} \text{NO}_3^- [\text{CH}_2\text{O}_{(s)}] k_C$
3	$\text{CH}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$f_{\text{MnO}_2} [\text{CH}_2\text{O}_{(s)}] k_C$
4	$\text{CH}_2\text{O}_{(s)} + 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 7\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$f_{\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}} [\text{CH}_2\text{O}_{(s)}] k_C$
5	$2\text{CH}_2\text{O}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	$f \text{SO}_4^{2-} [\text{CH}_2\text{O}_{(s)}] k_C$
<i>Réactions rédox secondaires</i>		
6	$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MnO}_{2(s)} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{mnox}} [\text{Mn}^{2+}] [\text{O}_2]$
7	$\text{Fe}^{2+} + 0,25\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 2\text{CO}_2$	$k_{\text{feox}} [\text{Fe}^{2+}] [\text{O}_2]$
8	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{tsox}} \Sigma\text{S}^{-\text{II}*} [\text{O}_2]$
9	$2\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_{2(s)} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2$	$k_{\text{femn}} [\text{Fe}^{2+}] [\text{MnO}_{2(s)}]$
10	$\text{H}_2\text{S} + 6\text{CO}_2 + 4\text{MnO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{HCO}_3^-$	$k_{\text{tsmn}} \Sigma\text{S}^{-\text{II}} [\text{MnO}_{2(s)}]$
11	$\text{H}_2\text{S} + 14\text{CO}_2 + 8\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} \rightarrow 8\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 14\text{HCO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{tsfe}} \Sigma\text{S}^{-\text{II}} [\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}]$
* $\Sigma\text{S}^{-\text{II}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]$		

1.1.3. Intérêt des sédiments lacustres

Les archives sédimentaires lacustres sont idéales pour mettre en évidence les changements environnementaux contemporains, comme l'évolution temporelle de la contamination de l'atmosphère par les métaux traces (Biester *et al.*, 2007). Dans les régions où les lacs sont abondants, cette approche s'avère des plus intéressantes car il est possible de choisir des lacs de tête ayant de petits bassins versants encore non perturbés par l'homme, ce qui permet de maximiser le signal atmosphérique. Par ailleurs, les taux de sédimentation dans plusieurs bassins lacustres sont souvent adéquats pour décrire avec une bonne résolution la chronologie des événements de contamination survenus depuis l'industrialisation (Appleby, 2001). Cependant, on ne doit pas ignorer la mobilité des métaux dans la colonne de sédiments.

Parce qu'ils sont soumis à un éventail de conditions géochimiques, les lacs sont idéaux pour découvrir l'ensemble des réactions auxquelles un élément trace est susceptible de participer dans les sédiments. Par exemple, le pH de la colonne d'eau est fonction de la composition des roches présentes sur son bassin versant. Ainsi, dans l'est du Canada, le pH de certains lacs peut être inférieur à 4,5 lorsque ceux-ci sont localisés sur le Bouclier canadien, alors qu'il est aussi élevé que 8,5 dans les lacs situés dans la région des Appalaches, où l'on retrouve davantage de calcaires et des carbonates (Belzile et Tessier, 1990). Des conditions acides empêcheront la formation de MnO_2 (Laforte *et al.*, 2005), réduisant de ce fait le nombre de réactions à considérer dans les modèles (voir section 1.1.5). En outre, l'hypolimnion de certains bassins lacustres est oxygéné ou anoxique de façon permanente, tandis que celui de d'autres bassins oscille périodiquement entre un état oxygéné et un état anoxique dû aux variations saisonnières de la production biologique dans la colonne d'eau. Cette situation affecte notamment la formation d'oxyhydroxydes de Fe et la présence de soufre réduit au voisinage de l'interface eau-sédiment, lesquelles jouent un rôle-clé dans la diagenèse précoce de l'As (Farmer et Lovell, 1986; Belzile et Tessier, 1990; Sullivan et Aller, 1996; Mucci *et al.*, 2000; Fabian *et al.*, 2003). Il est par conséquent possible de sélectionner des lacs ayant des conditions géochimiques précises, propices à l'étude de réactions spécifiques.

Dans les lacs peu profonds, l'accessibilité des sites permet d'y plonger pour y faire des prélèvements ou y installer des instruments de telle sorte qu'un plus grand nombre de paramètres géochimiques peut être mesuré. Ainsi, pour modéliser le transport réactif, on doit évaluer la diversité et l'abondance de la faune benthique, dont l'influence sur le transport des

éléments dans les sédiments et l'eau interstitielle peut être déterminante (Meile *et al.*, 2001) Or, il est plus facile dans les lacs qu'en milieu marin d'obtenir l'information nécessaire sur les organismes benthiques afin de contraindre les valeurs des coefficients de bioirrigation et de bioturbation (α et D_B dans les équations 2 et 4). De surcroît, on peut considérer ces valeurs comme négligeables dans les lacs anoxiques et périodiquement anoxiques. L'équation de la diagenèse s'en trouve alors grandement simplifiée. De même, dans les lacs oligotrophes oxygénés où la densité des populations d'organismes benthiques est souvent faible (Gallon *et al.*, 2004, Laforte *et al.*, 2005), l'effet du biomélange sur les profils est en général assez peu important.

Malgré les avantages qu'offrent les sédiments lacustres, ils ont peu servi jusqu'à présent à faire progresser, à l'aide de modèles de transport-réaction, les connaissances sur les cycles biogéochimiques des éléments traces. On notera cependant les travaux fondamentaux de Canavan *et al.* (2006; 2007), qui ont présenté un modèle cinétique direct tenant compte de 24 espèces chimiques, et ceux de Gallon *et al.* (2004), Laforte *et al.* (2005), Goulet *et al.* (2007) et Chappaz *et al.* (2008a; 2008b; 2010), lesquels ont utilisé la modélisation cinétique inverse pour estimer les vitesses d'adsorption et de précipitation d'éléments traces.

1.2. Objectifs

Les objectifs de cette recherche sur la diagenèse précoce de l'As dans les sédiments sont les suivants :

- i) Déterminer les taux nets des réactions impliquant l'As et définir objectivement les couches de sédiments dans lesquelles elles se produisent.

Pour réaliser cet objectif, les distributions de l'As et celles d'une série de paramètres géochimiques dans l'eau interstitielle et les sédiments de quatre lacs ont été déterminées puis interprétées par modélisation inverse des profils en As dans les eaux interstitielles en présumant un état stationnaire.

- ii) Contribuer à identifier les principales réactions qui exercent un contrôle sur les concentrations en As dans les sédiments de lacs du Québec et en estimer les vitesses.

Des calculs thermodynamiques, considérant l'ensemble des données géochimiques disponibles, ont permis d'infirmer ou de confirmer certaines réactions, puis des constantes de vitesse ont été déterminées pour les réactions identifiées.

- iii) Reconstituer la chronologie de la contamination en As de l'atmosphère à partir des enregistrements sédimentaires après correction pour la diagenèse.

Ayant déterminé les taux nets de production et de consommation d'As dans les eaux interstitielles (objectif 1), les teneurs en l'As ajouté ou soustrait à la phase solide lors de la diagenèse précoce ont pu être quantifiées. Après avoir évalué les taux d'accumulation des sédiments par la méthode du ^{210}Pb et corrigé pour les processus internes aux lacs, les variations chronologiques du flux de dépôt en As d'origine anthropique à l'interface eau-sédiment ont été reconstituées.

- iv) Simuler le devenir de l'As dans les sédiments par modélisation de transport-réaction directe.

Nous avons développé un modèle cinétique direct en tenant compte des réactions de dégradation de la matière organique, des cycles biogéochimiques du Fe et de S ainsi que des réactions spécifiques impliquant l'As dans les sédiments, lesquelles avaient été préalablement identifiées (objectif 2). Par ailleurs, pour prédire la remobilisation de l'As, nous avons dû établir d'abord la chronologie de ces flux à l'interface eau-sédiment (objectif 3).

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Cette section décrit les techniques d'échantillonnage et les méthodes analytiques utilisées pour acquérir le jeu de données géochimiques nécessaire à mes recherches. Les logiciels ayant servi à l'interprétation des données sont également expliqués.

2.1. Sites d'étude

Des critères précis ont guidé le choix des quatre lacs qui ont été sélectionnés pour cette étude (figure 1 et tableau 1 de l'article 1). D'une part, il était important d'échantillonner des lacs ayant des caractéristiques géochimiques contrastées de pH, de conditions en O₂ dans l'hypolimnion et de concentrations en sulfures dissous, pour pouvoir mieux saisir l'ensemble des réactions qui affectent l'As pendant la diagenèse précoce. D'autre part, pour être en mesure de reconstruire la chronologie de la contamination de l'atmosphère par l'As, nous avons choisi des lacs de tête dont le bassin versant est inhabité, et donc dans lesquels il n'y a pas de source locale d'As d'origine anthropique, et le moins possible perturbés par des coupes de bois ou des incendies de forêt. Enfin, puisque les sources des émissions d'As anthropique dans l'atmosphère sont variées, leur incidence sur le milieu aquatique peut être mieux évaluée à partir des archives sédimentaires si les lacs choisis pour l'étude sont localisés dans des régions où la nature et la densité des activités humaines diffèrent.

Deux des lacs étudiés, soit les lacs Tantaré (pH légèrement acide; 47°04'N, 71°33'O) et Bédard (pH neutre; 47°16'N, 71°7'O), se trouvent dans le Bouclier canadien à respectivement 39 et 51 km de la ville de Québec (~500 000 habitants). Les deux autres lacs étudiés, soit les lacs Du Syndicat (pH neutre; 49°5'N, 65°57'O) et Holland (aussi appelé petit Holland, pH alcalin; 48°56'N, 65°23'O) sont situés dans la région des Appalaches à respectivement 33 et 8 km de Murdochville, petite localité où une fonderie de métaux a été en exploitation de 1951 à 2002. Les bassins versant de tous ces lacs sont inhabités. À notre connaissance, seul le bassin versant du Lac Bédard a déjà subi des coupes de bois et celui du Lac Holland des feux de forêt.

Le lac Tantaré comporte quatre bassins séparés par des passages peu profonds. Les deux bassins les plus à l'ouest, qui avaient déjà fait l'objet d'études antérieures, ont été échantillonnés car ils permettaient d'y observer un contraste de conditions d'oxydoréduction à l'interface eau-sédiment (le texte référera à ces bassins par A et B; voir la carte bathymétrique à la figure 1 de l'article 2). En effet, les hypolimnions du bassin A du lac Tantaré et celui du lac Du Syndicat sont oxygénés en permanence ($> 3,75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), tandis que ceux du bassin B du lac Tantaré et des lacs Bédard et Holland connaissent des épisodes saisonniers d'anoxie ($< 0,01 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). Nous ne savons pas avec précision la durée de ces épisodes mais on peut supposer qu'ils débutent un certain temps après la stratification du lac et se prolongent jusqu'à ce que se produise le mélange de la colonne d'eau engendré par le refroidissement vers la fin de l'automne.

2.2. Prélèvements

Au lac Tantaré, trois carottes de sédiments ont été prélevées par des plongeurs dans la zone la plus profonde de chacun des bassins A et B avec des tubes en plexiglas ayant un diamètre intérieur de 9,5 cm. Deux carottes ont été rapidement extrudées et sectionnées en couches dans les 2 heures suivant les prélèvements. Les échantillons d'une des carottes ont été conservés à 4 °C puis congelés jusqu'à ce qu'ils soient analysés. Les échantillons d'une autre des carottes étaient destinés à la mesure du S inorganique lixivié du sédiment par acidification (AVS pour *acid volatile sulfide*); ces échantillons ont été placés dans des sacs scellés et enfouis dans de la boue anoxique contenue dans un plus grand sac, afin de prévenir l'oxydation des échantillons, avant qu'ils soient congelés. Des profils d'O₂ dissous ont été déterminés à travers l'interface eau-sédiment de la troisième carotte, puis celle-ci a été extrudée et sectionnée. Les échantillons ont été conservés à 4 °C à l'abri de la lumière en vue d'y mesurer les vitesses de dégradation de la matière organique.

Dans chacun des bassins, trois répliqués d'échantillons d'eau surnageante et d'eau interstitielle ont été prélevés avec des échantillonneurs passifs par diffusion *in situ* (dialyseurs). Le bassin A du lac Tantaré, dont la colonne d'eau est oxygénée en permanence, a été visité à trois occasions, soit en juillet 2003, septembre 2003 et août 2004. Le bassin B a été

visité en septembre 2006, alors que son hypolimnion était anoxique ($< 0,01 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), et en juillet 2007, alors qu'il était oxygéné ($> 4,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$).

Les étapes de préparation des dialyseurs sont décrites dans les travaux de Carignan *et al.* (1994), Alfaro-De La Torre et Tessier (2002), puis résumées dans les articles présentés ci-après dans cette thèse. Le prélèvement de l'eau interstitielle par dialyse *in situ* est basé sur un échange de solutés entre l'eau interstitielle et l'eau du dialyseur au travers une membrane en polysulfone d'une porosité de $0,2 \mu\text{M}$. Le dispositif consiste en deux plaques d'acrylique : un bloc de $1,3 \text{ cm}$ d'épaisseur et un couvercle de $0,3 \text{ cm}$ d'épaisseur. Des compartiments d'un volume de 4 ml sont forés à tout les 1 cm dans le bloc, tandis que des fenêtres concomitantes sont pratiquées dans le couvercle. Les cavités sont remplies d'eau ultra-pure puis recouvertes par la membrane. Le couvercle est fixé au bloc par une série de vis en acier inoxydable afin d'assurer l'étanchéité du montage. Les dialyseurs ont été insérés dans les sédiments par des plongeurs aux sites de prélèvement des carottes et laissés en place pour une période de 21 jours, ce qui est suffisant pour atteindre un équilibre (Carignan *et al.* 1994). Immédiatement après le retrait des dialyseurs du sédiment, l'eau a été prélevée des cavités puis distribuée dans différents flacons contenant les réactifs adaptés aux mesures prévues (Alfaro-De La Torre et Tessier, 2002).

Le bassin A du lac Tantaré ayant été étudié à plusieurs reprises antérieurement (Fortin *et al.*, 1993; Hare *et al.*, 1994; Huerta-Diaz *et al.*, 1998; Alfaro-De La Torre *et al.*, 2000; Alfaro-De La Torre et Tessier, 2002; Gallon *et al.*, 2004; Laforte *et al.*, 2005; Chappaz *et al.*, 2008), de nombreuses données essentielles à la présente recherche étaient déjà disponibles, notamment sur : i) les populations des organismes benthiques (Hare *et al.*, 1994), ii) les flux et la composition des particules sédimentaires (Alfaro-De La Torre, 2001), iii) la spéciation des oxyhydroxydes de Fe à l'interface eau-sédiment (Fortin *et al.*, 1993) et iv) les teneurs en As dans ces composés (Feyte *et al.*, 2010).

Dans les autres lacs (Bédard, Holland et Du Syndicat), deux carottes de sédiments ont été prélevées dans la zone la plus profonde de chaque bassin puis ont été extrudées et sectionnées sur place. L'une était destinée à la datation et à des analyses d'As, de métaux et des éléments majeurs, tandis que l'autre était destinée aux mesures d'AVS. Des échantillons

d'eau surnageante et d'eau interstitielle ont également été prélevés en triplicata par dialyse *in situ* aux mêmes sites.

2.3. Analyses

Les sédiments ont été lyophilisés, broyés et homogénéisés. Les activités des radioéléments ^{210}Pb , ^{214}Bi et ^{137}Cs ont été mesurées par comptage gamma en vue de déterminer l'âge et le taux d'accumulation des sédiments (voir encadré 1). Auparavant, les échantillons de sédiments secs avaient été laissés dans des tubes scellés pendant 30 jours, de manière à atteindre l'équilibre séculaire entre le ^{226}Ra et le ^{210}Pb produit par sa désintégration. Les teneurs en C organique et N total ont été déterminées par combustion des échantillons et quantification subséquente des émissions de $\text{CO}_{2(g)}$ et de $\text{NO}_{x(g)}$ produites par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par conductivité thermique (TCD). Un sous-échantillon a été minéralisé dans des béchers en fluoropolymère (PTFE) avec des acides concentrés (HNO_3 , HClO_4 , HF) selon un protocole adapté de celui proposé par McLaren *et al.* (1995). Les solutions résultantes ont été analysées pour déterminer les teneurs des éléments Fe, Mn, Al et Ca par spectrophotométrie d'émission optique et As par spectrophotométrie d'absorption atomique après génération d'hydrure. Les teneurs du soufre volatilisé des sédiments après acidification (AVS) ont par ailleurs été mesurées sur des échantillons fraîchement décongelés, par la méthode colorimétrique de Cline (1969) et la vitesse de dégradation de la matière organique sur des échantillons conservés à 4 °C selon le protocole de Dauwe *et al.* (2001). D'après ce protocole, les sédiments sont rapidement incubés après les prélèvements dans des contenants en verre ambré et la production de $\text{CO}_{2(g)}$ est mesurée à intervalles réguliers par chromatographie en phase gazeuse.

Les eaux interstitielles ont été analysées par plusieurs techniques analytiques selon des méthodes établies auxquelles on fait référence dans les articles de la thèse. Le pH a été déterminé à l'aide d'une micro-électrode immédiatement après les prélèvements. Les concentrations en As ont été mesurées par spectrophotométrie d'absorption atomique après génération d'hydrure, celles en Fe, Mn, Na, K, Mg et Ca par spectroscopie d'émission atomique, celles en Cl, F, NO_3^- et SO_4^{2-} par chromatographie ionique, celles de $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ par colorimétrie, celles en soufre zéro-valent ΣS^0 par voltammétrie et celles de C inorganique

(CID) et organique (COD) par analyse, avec un détecteur infrarouge, du $\text{CO}_{2(g)}$ produit lors de la combustion de l'échantillon avant ou après son acidification avec de l'acide phosphorique, respectivement. Enfin, les profils en O_2 à travers l'interface eau-sédiment d'une des carottes prélevées au bassin A du lac Tantaré ont été déterminés avec une micro-électrode voltammétrique. Les limites de détection ainsi que les précisions et justesses analytiques sont répertoriées au Tableau 2.

Tableau 2. Précisions, justesses et limites de détection des méthodes analytiques.

Analyte	Limite de détection	Précision (%)	Justesse(%)	Réf.
As	0,2 nM	2	≤ 3	a
Al, Fe, Mn, S	0,5 μM	1-3	≤ 3	
Na, K	0,05 μM	5	≤ 13	
Mg, Ca	1 nM	5	≤ 15	
SO_4^{2-}	0,1 μM	2	≤ 1	b
NO_3^-	1 μM	2	≤ 1	b
Cl^-	1 μM	7	≤ 8	b
F^-	0,1 μM	2	≤ 2	b
$\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$	5 nM	1	≤ 4	c
ΣS^0	30 nM	3	≤ 5	d
COD	20 μM	0.5	≤ 0.5	e
CID	10 μM	3	≤ 1	e
$\text{CO}_{2(g)}$	50 μM	5	≤ 15	
C	0.2 %	1	≤ 2	
^{210}Pb	0,02 Bq g^{-1}			f
^{214}Bi	0,01 Bq g^{-1}			f
^{137}Cs	0,01 Bq g^{-1}			f
O_2	0,1 μM			g

Références méthodologiques: a. Nielsen et Hansen (1997); b. Subosa *et al.* (1989); c. Cline, (1969); d. Wang *et al.* (1998); e. Laforte *et al.* (2005); f. Appleby *et al.* (1986); g. Revsbech (1989).

2.4. Calcul de la spéciation de l'As

La spéciation de l'As dans la phase dissoute a été estimée par calculs à l'aide du logiciel MINEQL+ version 4.6 (Schecher et Mcavoy, 1992) en utilisant comme intrants les concentrations mesurées en As, Fe, Mn, Na, K, Mg, Ca, Cl, F, NO_3^- , SO_4^{2-} , $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$, ΣS^0 , COD et CID et deux ensembles de constantes thermodynamiques. Ils incluent les mêmes sous-ensembles de réactions pour les eaux oxygénées et pour les eaux dont les concentrations en $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ sont inférieures à $0,1 \mu\text{M}$ (Nordstrom et Archer, 2003). Le potentiel d'oxydoréduction y est fixé, à chaque profondeur, par les couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe(II)}/\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$, respectivement. Dans les eaux contenant plus de $0,1 \mu\text{M}$ de $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ (ci-après appelées sulfidiques), ces deux ensembles comportent toutefois des réactions différentes à l'égard des composés d'As et de S réduit. En effet, il n'existe pas de consensus dans la littérature sur les formes spécifiques de l'As dans les eaux sulfidiques. Des études ont suggéré que les thioarsénics dominent la spéciation de l'As (Webster, 1990; Eary, 1992; Wilkin *et al.*, 2003), mais n'ont pas déterminé sans ambiguïté l'état d'oxydation de l'As présent en raison de la difficulté que représente la mesure instrumentale de ces espèces.

Pour nos calculs, nous avons d'abord considéré les constantes thermodynamiques déterminées par Wilkin *et al.* (2003), lesquelles sont très utilisées dans la littérature pour prédire la spéciation de l'As dans les eaux naturelles (O'Day *et al.*, 2004; Bostick *et al.*, 2005; Hollibaugh *et al.*, 2005; Haque et Johannesson, 2006; Keimowitz *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2006; Beak *et al.*, 2008; Gallegos *et al.*, 2008). Lorsqu'on utilise ces constantes, il est implicite que l'As est exclusivement sous forme d' As^{III} dans les eaux sulfidiques et par conséquent, les auteurs cités présument que le pE est contrôlé par le couple rédox $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$. Cependant, ce modèle a été remis en question récemment par Helz et Tossell (2008). Ces derniers ont revu d'une manière critique les résultats publiés de travaux en laboratoire sur la formation d'oxythioanions d' As^{V} (oxythioarsénates), en particulier ceux de Wallschläger et Staley (2007), et ont proposé un nouvel ensemble de constantes thermodynamiques qui admet la coexistence de thioanions d' As^{III} et d' As^{V} en milieu sulfidique. Or, étant donné qu'une telle éventualité n'est pas concevable du point de vue de la thermodynamique lorsque le pE est contrôlé par le couple rédox $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$, Helz et Tossell (2008) ont suggéré, à l'exemple de Berner (1963), que ce soit le couple rédox $\text{S}_{(\text{aq})}^0/\text{HS}^-$ qui contrôle le pE. Ainsi, la formation

d'As^V à partir d'As^{III} en présence de S_(aq)⁰ en milieu sulfidique deviendrait possible. Pour nos calculs de spéciation, nous avons donc considéré, en plus des réactions et constantes thermodynamiques de Wilkin *et al.* (2003), celles proposées par Helz et Tossell (2008), et ce, même si une démonstration ferme de la validité de ce modèle reste à faire. On notera par ailleurs que la comparaison des temps caractéristiques des réactions d'oxydoréduction de l'As (voir section 1.1.1) avec les temps caractéristiques du transport de l'arsenic dissous dans l'eau porale (~ 5 jours par cm; voir section 6.2 de l'article 2) suggère qu'il est raisonnable de considérer que ces réactions sont assez rapides pour avoir lieu.

2.5. Logiciels de modélisation géochimique

Le programme PROFILE (Berg *et al.*, 1998a) a été utilisé pour résoudre numériquement l'équation 4 et calculer les valeurs de $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ (voir les articles 1 et 2). Ce programme détermine d'abord les zones de production et de consommation d'As dans les eaux interstitielles qui permettent de reproduire un profil d'As mesuré. Un test statistique F (*F-test*) calcule ensuite la probabilité que la combinaison de zones adjacentes ayant des valeurs très proches de $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ réduise significativement la qualité de l'ajustement, laquelle est déterminée selon la méthode des moindres carrés. Cette approche permet de choisir objectivement, parmi toutes les solutions possibles, le nombre minimum de zones qui expliquent le mieux le profil des concentrations mesurées.

Pour la modélisation cinétique directe, un programme informatique capable de résoudre simultanément les équations de transport-réaction de plusieurs espèces chimiques a été développé dans l'environnement MATLAB (version 2007b) en collaboration avec Babak Shafei et Philippe Van Cappellen, à l'Université d'Utrecht, aux Pays-Bas.

Datation des sédiments par la méthode du ^{210}Pb .

Le ^{210}Pb est un géochronomètre idéal pour dater les archives environnementales dont l'âge ne dépasse pas environ 5 fois sa période radioactive (τ), qui est de 22,3 ans. Ainsi, depuis leur développement au début des années 1970, les techniques géochronologiques au ^{210}Pb ont été abondamment utilisées pour dater des carottes de glaces, des coraux et les sédiments dans le but d'étudier les changements environnementaux survenus au cours de la période postindustrielle (ex., Robbins 1978).

Excès de ^{210}Pb dans les sédiments. La série de l' ^{238}U comprend 15 radioéléments dont les désintégrations successives conduisent à l'isotope stable ^{206}Pb . Cette famille est en équilibre séculaire dans un système clos, par exemple dans une roche. Un déséquilibre survient lorsqu'un membre de la famille est retiré ou ajouté au système. Dans la série de l' ^{238}U , un tel déséquilibre est hautement probable, car le 7^e élément de la série, le ^{222}Rn , est un gaz. Lorsque celui-ci est libéré dans l'atmosphère, il se désintègre en ^{214}Pb , un radioélément de très courte période radioactive qui intègre alors le cycle hydrologique, puis en ^{210}Pb . Ce phénomène génère un excès de ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) par rapport à celui produit *in situ* dans les sédiments. La valeur de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ est calculée en soustrayant l'activité mesurée du ^{214}Pb , lequel atteint un équilibre séculaire avec le ^{210}Pb produit *in situ* dans les sédiments après ~30 jours, de celle du ^{210}Pb . La méthode du comptage gamma (γ) permet la mesure simultanée de l'activité du ^{214}Pb et du ^{210}Pb .

Interprétation des profils de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$. La quantification et l'interprétation de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ en fonction de la profondeur dans les sédiments permettent de dater ces derniers et de déterminer leur taux d'accumulation. Appleby (2001) décrit trois modèles couramment utilisés pour estimer l'âge des sédiments lorsqu'on connaît $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$: le modèle CF-CS (*Constant flux, constant sedimentation*), le modèle CIC (*Constant initial concentration*) et le modèle CRS (*Constant rate of supply*). Le choix du modèle le plus approprié doit se faire de façon très critique et doit être basé sur des connaissances préalables quant au bassin lacustre étudié. De plus, ces modèles ne sont strictement valides que si les sédiments ne sont pas perturbés après leur déposition, par exemple par le mélange ou par la remise en suspension. Si l'on suspecte que les sédiments ont été mélangés, des modèles plus sophistiqués peuvent permettre de trouver tout de même le taux de sédimentation (ex., Miguel et al., 2003). Enfin, lorsque des âges sont calculés, il est impératif de discuter l'exactitude de la chronologie en se servant d'un marqueur stratigraphique tel que ^{137}Cs , un radio-isotope artificiel dont le maximum d'émissions en 1963 a été causé par les essais thermonucléaires.

Datation des sédiments par la méthode du ^{210}Pb (suite).

Les modèles géochronologiques au ^{210}Pb ainsi que les hypothèses que l'on doit formuler pour pouvoir les utiliser sont exposés succinctement ci-après. Des descriptions détaillées sont données dans les ouvrages clés de Robbins (1978), Appleby *et al.* (1986) et Appleby (2001).

Modèle CF-CS : Lorsque le taux de sédimentation et le flux de ^{210}Pb sont présumés constants, on peut tracer un graphique du logarithme de l'activité de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ (C , Bq g^{-1}) en fonction de la masse de sédiments cumulée (m_{cumul} , g cm^{-2}); la pente de la droite ainsi formée est égale à $-\lambda/\omega$, où ω ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) est le taux de sédimentation et λ ($0,0311 \text{s}^{-1}$) est la constante de décroissance radioactive du ^{210}Pb . L'âge du sédiment (t , s) est donné par ω/m_{cumul} . Noter que les constantes τ et λ sont reliées entre elles par la relation $\tau = 1/\lambda \ln(2)$.

Modèle CIC : Dans les lacs, il est probable que le taux de sédimentations varie au cours du temps, auquel cas un graphique de C en fonction de m_{cumul} ne sera pas linéaire. Néanmoins, il se peut que l'activité en ^{210}Pb initiale des particules déposées à l'interface eau-sédiment (C_0 , Bq g^{-1}) puisse être considérée comme constante. Une telle situation est susceptible de survenir lorsque les particules qui sédimentent sont principalement d'origine allochtone, par exemple lorsque l'influence du bassin versant est importante. Dans ces conditions, l'âge du sédiment est alors calculé en comparant l'activité en $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ d'une couche de profondeur x (C_x , Bq g^{-1}) avec la valeur de C_0 par l'entremise de l'équation : $t = 1/\lambda \ln(C_0/C_x)$. Le taux de sédimentation est donné par : $\omega = t/m_{\text{cumul}}$.

Modèle CRS : Dans la plupart des milieux où la sédimentation est altérée par le climat ou par l'activité humaine, les conditions qui autorisent l'application des modèles CF-CS et CIC ne sont pas remplies, c'est-à-dire que ω et C_0 varient tous les deux au cours du temps. Pour dater les sédiments, on formule alors l'hypothèse que le flux de ^{210}Pb est constant. Par exemple, dans un lac où l'influence du bassin versant est faible, un changement dans la productivité primaire fera varier C_0 mais aura peu d'influence sur le flux de ^{210}Pb , ce qui est raisonnable si celui-ci origine principalement de l'atmosphère. L'âge du sédiment est calculé en faisant d'abord l'inventaire de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ dans toute la carotte (A_0 , Bq cm^{-2}), puis sous une couche de profondeur x (A_x , Bq cm^{-2}). L'âge de la couche de sédiment considérée est donné par : $t = 1/\lambda \ln(A_0/A_x)$. Le modèle CRS permet par ailleurs de calculer directement le taux de sédimentation en utilisant la relation : $\omega = \lambda A_x / C_x$.

Encadré 1: Datation des sédiments par la méthode du ^{210}Pb

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Quantification des taux nets des réactions

Tous les profils d'As dissous montrés à la figure 1 révèlent des gradients de concentrations négatifs en As entre les eaux interstitielles et la colonne d'eau, ce qui suggère un flux d'As vers la colonne d'eau. De plus, certains profils présentent des maximums de concentrations en As dans les eaux porales (Figure 1a, c–e), ce qui démontre que l'As est réactif et qu'il est redistribué dans la colonne de sédiments après son dépôt.

Nous avons résolu numériquement l'équation 4 (section 1.1.2) par la méthode inverse à l'aide du programme PROFILE et modélisé les profils de concentration d'As dans l'eau interstitielle. Pour ce faire, nous avons supposé que les profils d'As dissous dans l'eau interstitielle sont à l'état stationnaire et que le transport par advection est négligeable. Au bassin A du lac Tantaré, les paramètres D_B et α ont été évalués à partir des informations disponibles sur la faune benthique des sédiments de ce bassin, lesquels supportent une communauté benthique de 1690 ± 180 individus m^{-2} composée à 65% du chironome *Segentia coracina* (Hare *et al.*, 1994). Ces données furent utilisées par Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) pour calculer une valeur de D_B de $2,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, obtenue en multipliant la densité des individus par le D_B des chironomes rapporté par Matisoff et Wang (2000). Les mêmes auteurs considèrent en outre que α diminue linéairement de α^0 à l'interface eau-sédiment jusqu'à zéro à 10 cm de profondeur. La valeur de α^0 a été fixée à $4.58 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ en utilisant les équations présentée par Boudreau (1984) et la densité des individus (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002; voir de plus la section 4.1 de l'article 2). Enfin, ces paramètres ont été considérés comme nuls dans les lacs où les eaux profondes sont anoxiques de façon saisonnière, de même qu'au lac Du Syndicat où l'information sur la faune benthique n'était pas disponible. Cet exercice de modélisation a permis de localiser les zones dans lesquelles l'As dissous est produit ou consommé, et de calculer le taux net des réactions de l'As ($R_{\text{net}}^{\text{As}}$; figure 1, figures 5 et 6 de l'article 1 et figure 3 de l'article 2).

Dans l'exemple montré à la figure 1 pour le bassin A du lac Tantaré (juillet 2003) et au lac Du Syndicat en août 2005, dont les hypolimnions sont oxygénés en permanence, le modèle prédit des zones de production d'As dissous vers 1–3 cm de profondeur (figure 1a et d) dans

des taux nets de 37×10^{-18} et 45×10^{-18} mol cm⁻³ s⁻¹. Le modèle détermine aussi deux zones de consommation de part et d'autre des zones de production. Une consommation rapide d'As dissous apparaît près de l'interface eau-sédiment ($R_{\text{net}}^{\text{As}} = -27 \times 10^{-18}$ et -5×10^{-18} mol cm⁻³ s⁻¹ respectivement aux lacs Tantaré et Du Syndicat) tandis qu'une consommation lente (environ $-1,5 \times 10^{-18}$ mol cm⁻³ s⁻¹) est prédite dans les eaux interstitielles des deux lacs lorsque ces dernières sont sulfidiques.

Une telle tendance n'est pas retrouvée dans les sédiments des lacs qui ont été échantillonnés lorsque leurs hypolimnions étaient anoxiques. Le profil d'As dissous au bassin B du lac Tantaré montre de faibles variations verticales dans l'eau interstitielle et le modèle ne calcule qu'une consommation lente entre l'interface eau-sédiment et 10 cm de profondeur. Par contre, aux lacs Bédard et Holland, l'As dissous est fixé en phase solide près de l'interface eau-sédiment ($R_{\text{net}}^{\text{As}} = -5$ et -9×10^{-18} mol cm⁻³ s⁻¹, respectivement) et lentement remobilisé plus en profondeur ($R_{\text{net}}^{\text{As}} \sim 1 \times 10^{-18}$ mol cm⁻³ s⁻¹ dans les deux cas).

Les taux nets des réactions qui consomment ou produisent l'As dans les eaux interstitielles des sédiments n'avaient encore jamais été rapportés. Cette information permet : i) d'estimer les constantes de vitesse des réactions présumées qui se produisent dans les sédiments (section 3.2) et ii) de déterminer l'As ajouté ou soustrait à la phase solide lors de la diagenèse précoce et donc de reconstituer sa concentration dans les particules de sédiments au moment de leur dépôt (section 3.3).

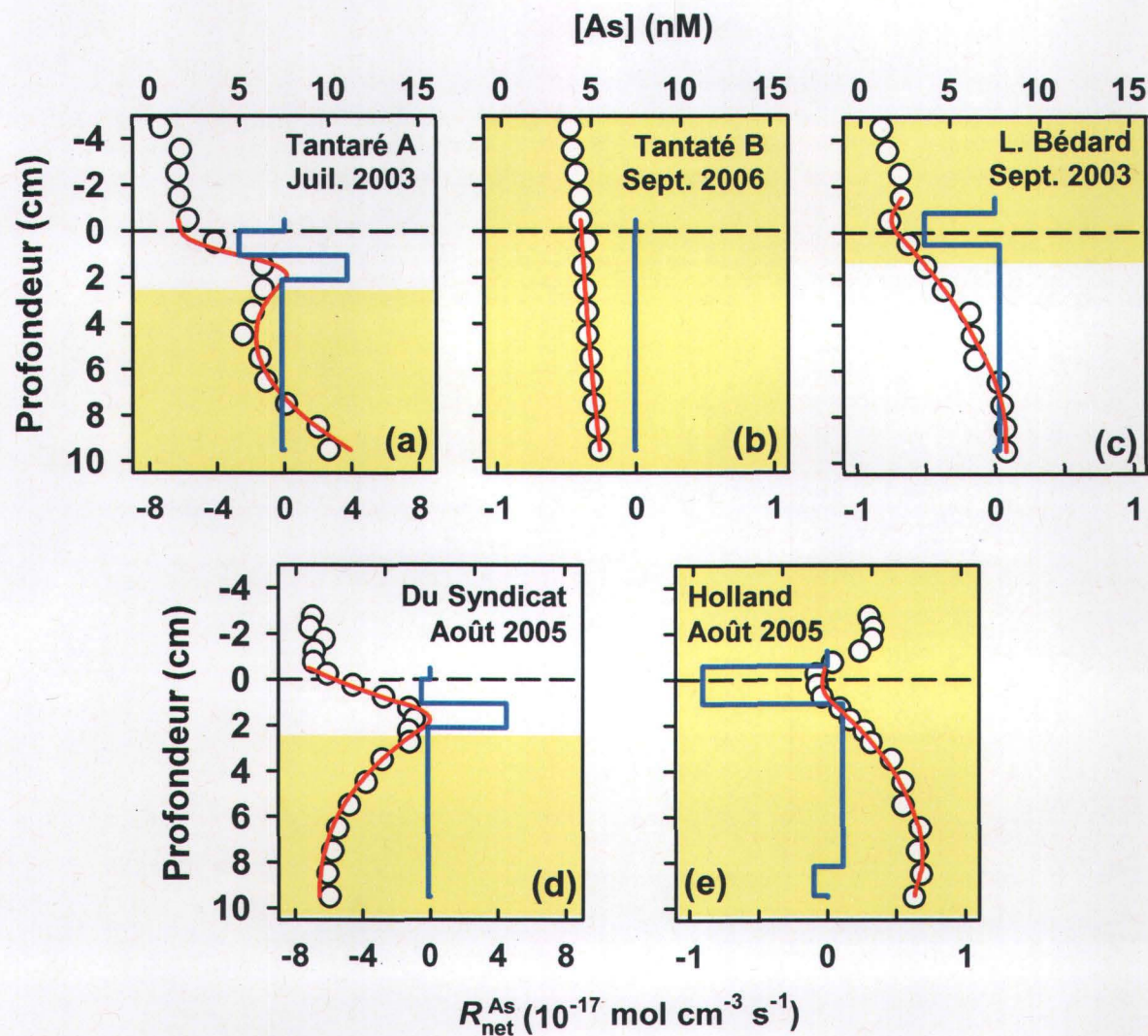


Figure 1. Taux nets de production et de consommation d'As dans les eaux interstitielles ($R_{\text{net}}^{\text{As}}$, trait rectiligne) et comparaison entre les concentrations moyennes mesurées ($n = 3$) et celles déterminées par résolution de l'équation 4 avec le code PROFILE (ligne courbe). La ligne horizontale pointillée indique l'interface eau-sédiment. Les zones ombragées indiquent que les eaux sont sulfidiques ($\Sigma\text{S}^{-\text{II}} > 0,1 \mu\text{M}$). Les autres profils mesurés dans les bassins A et B du lac Tantaré (voir section 2.2) sont montrés dans les articles de la deuxième partie.

3.2. Réactions qui contrôlent la mobilité de l'As

3.2.1. Réactions de l'As dans les sédiments où se forment des oxyhydroxydes de Fe

L'affinité de l'As pour les oxyhydroxydes de Fe a souvent été évoquée. Il a été démontré, à la fois sur la base d'études en laboratoire (Pierce et Moore, 1982; Fuller *et al.*, 1993; Raven *et al.*, 1998; Dixit et Hering, 2003; Banerjee *et al.*, 2008) et en milieu naturel (ex., Belzile et Tessier, 1990; Senn et Hemond, 2004; Root *et al.*, 2007) que l'As s'adsorbe fortement sur les oxyhydroxydes de Fe. En particulier, Belzile et Tessier (1990) ont observé l'adsorption, puis la remobilisation de l'As simultanément au recyclage des oxyhydroxydes de Fe près de l'interface eau-sédiment dans des lacs où l'O₂ diffuse dans les sédiments. Le parallèle étroit entre les profils de Fe et d'As dans les eaux interstitielles et les sédiments suggère que ce mécanisme prévaut au bassin A du lac Tantaré et au lac du Syndicat (figures 2 et 3 de l'article 1)

L'adsorption de l'As sur les oxyhydroxydes de Fe est généralement considérée comme une réaction rapide, c'est-à-dire contrôlée par un l'équilibre thermodynamique. En effet, la quantité d'As adsorbée sur des particules d'oxyhydroxydes de Fe en laboratoire (Dixit et Hering, 2003) ainsi que dans la colonne d'eau de certains lacs (Belzile et Tessier 1990; Senn et Hemond, 2004) peut être prédite par un modèle de complexation de surface du type de celui défini par Dzombak et Morel (1990). Tel que décrit dans l'article 1, nous avons utilisé les constantes thermodynamiques d'adsorption de l'As sur les oxyhydroxydes de Fe amorphes déterminées par Dixit et Hering (2003) pour prédire le rapport As/Fe dans les dépôts diagénétiques riches en Fe accumulés à l'interface eau-sédiment du bassin A du lac Tantaré sur des plaques de Teflon insérés verticalement dans les sédiments. Ces dépôts contiennent principalement des oxyhydroxydes de Fe, sous forme de ferrihydrite et de lépidocrocite peu cristallines (Fortin *et al.*, 1993).

Dans les sédiments du bassin A du lac Tantaré, le rapport molaire As/Fe prédit par le modèle de complexation de surface ($8,1 \pm 5,9 \times 10^{-4}$; $n = 9$) est significativement plus élevé ($p < 0,001$) que celui mesuré par Feyte *et al.* (2010) dans les dépôts diagénétiques riches en Fe accumulés sur les plaques de Teflon ($2,8 \pm 0,1 \times 10^{-4}$; $n = 7$). Cette surestimation prédite par la thermodynamique de la quantité d'As adsorbé sur les oxyhydroxydes de Fe, suggère que la réaction d'adsorption n'a pas atteint l'équilibre. Une telle hypothèse est corroborée par

l'observation d'un maximum de concentration dans le profil d'As dissous à la profondeur où des oxyhydroxydes de Fe sont toujours présents (figure 3 de l'article 1) et par la prédiction, par modélisation cinétique inverse, d'une consommation en As dissous dans la zone où l'adsorption se produit.

Généralement, lorsque les modèles thermodynamiques se révèlent incapables d'expliquer les teneurs en As des oxyhydroxydes de Fe naturels (ex., Root *et al.*, 2007), la présence de phases solides ayant des structures différentes de celles prises en compte dans les calculs est alors invoquée. Or, l'étude de Redman *et al.* (2002) permet d'interpréter autrement les différences entre les mesures en milieu naturel et les prédictions des modèles thermodynamiques. Cette étude pionnière montre que l'ajout de matière organique dissoute dans des suspensions d'oxyhydroxydes de Fe ralentit l'adsorption de l'As, de telle sorte que la réaction devient contrôlée par la cinétique. Comme la matière organique dissoute est ubiquiste dans les eaux naturelles, il est probable que les conclusions de cette étude réalisée en laboratoire soient applicables à une grande variété d'environnements aquatiques.

Dans les sédiments du bassin A du lac Tantaré, où l'adsorption de l'As sur les oxyhydroxydes de Fe est lente, les valeurs calculées par modélisation inverse informent sur la vitesse d'adsorption. En présumant une réaction de deuxième ordre, dont la vitesse est fonction des concentrations en As dissous et de la teneur en oxyhydroxydes de Fe du sédiment, une constante de vitesse de $0,12 \pm 0,03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a été calculée (tableau 3 de l'article 1). Bien qu'il ne s'agisse que d'une première estimation qui devra éventuellement être confirmée dans d'autres travaux, cette constante peut néanmoins servir à affiner les modèles géochimiques destinés à prédire les concentrations d'As dissous en présence d'oxyhydroxydes de Fe et de matière organique dissoute.

3.2.2. Réactions de l'As dans les sédiments sulfidiques

Dans tous les lacs, les résultats de la modélisation inverse révèlent la présence de zones de consommation en As dissous lorsque les eaux sont sulfidiques. Ces zones sont situées entre 2 et 8 cm de profondeur dans les sédiments des lacs Tantaré et Du Syndicat et près de l'interface eau-sédiment des lacs Bédard et Holland (figures 5 et 6 de l'article 1).

Plusieurs études sur des sédiments lacustres ont rapporté une consommation d'As dissous en présence de fortes concentrations en $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ (ex., Huerta-Diaz *et al.*, 1998; Kneebone

et Hering, 2000; Martin et Pedersen, 2002; Fabian *et al.*, 2003). Ces études donnent à penser que l'As est séquestré lors de la (co-)précipitation de sulfures d'As. Dans les lacs étudiés pour la présente recherche, les réactions de précipitation des sulfures d'As tels que l'orpiment (As_2S_3) ou le réalgar (AsS) sont improbables, car les eaux interstitielles sont toujours largement insaturées relativement à ces phases minérales (voir articles 1 et 3). La précipitation de sulfures d'As est en fait susceptible de se produire à des concentrations micromolaires en As dissous (ex., McCreddie *et al.*, 2000; O'Day *et al.*, 2004) plutôt que nanomolaires comme celles mesurées dans ce travail.

Des récentes expériences en laboratoire indiquent que l'adsorption de l'As sur le sulfure de Fe amorphe, $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$, constitue un mécanisme probable de séquestration dans les environnements où la précipitation de sulfure d'As n'est pas favorisée par la thermodynamique (Farquhar *et al.*, 2002; Bostick et Fendorf, 2003; Bostick *et al.*, 2004; Wolthers *et al.*, 2005). Dans les lacs que nous avons étudiés, les profils des AVS^3 et du S total suggèrent que $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ est bel et bien présent dans les sédiments (figure 2 de l'article 1). Les calculs des indices de saturation (SI) montrent en outre que les eaux interstitielles sulfidiques sont parfois saturées par rapport à $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$. Cependant, en dépit de la formation prédite de $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ dans les sédiments, la consommation d'As n'est pas systématiquement constatée, notamment dans le cas du lac Bédard où il est plutôt produit dans les eaux interstitielles (figure 1c). Pour déterminer si l'adsorption de l'As sur $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ est un mécanisme plausible pour expliquer la consommation d'As dans les eaux sulfidiques, il est utile d'examiner les informations sur la spéciation de l'As fournies par calculs thermodynamiques.

Tel qu'expliqué à la section 2.4, la spéciation de l'As dans les eaux sulfidiques a été calculée en utilisant deux ensembles distincts de constantes, ci-après appelés modèles (Tableau 2 de l'article 1), lesquels conduisent à des résultats différents. La spéciation de l'As prédite par chacun de modèles est détaillée à la section 4.1 de l'article 1 et aux figures 5, 6 et 7 du même article. Brièvement, le modèle #1 prédit que l' As^{III} prédomine toujours dans les eaux sulfidiques alors que le modèle #2, au contraire, définit pour tous les lacs des profondeurs où

³ Le paramètre AVS n'a pas été mesuré dans les sédiments du bassin B du lac Tantaré. Ce bassin est donc exclu de la discussion de la section 3.2.2.

les oxythioarsénates, espèces d'As^V formées par l'oxydation de l'As^{III} par S_(aq)⁰, prédominant (figure 5a–h et figure 6a–d de l'article 1).

En comparant les prédictions thermodynamiques découlant des modèles #1 et #2 avec l'information sur les vitesses nettes des réactions et avec les indices de saturation de FeS_{m(s)} calculés pour chaque profondeur, il apparaît que la consommation de l'As dans les eaux sulfidiques survient seulement aux profondeurs où : i) la formation de FeS_{m(s)} est prédite et ii) les oxythioarsénates sont prédominants (voir la section 4.4 de l'article 1). Ce résultat a des implications importantes, car, jusqu'à maintenant, aucune étude sur la mobilité de l'As dans les sédiments n'a pris en compte les oxythioarsénates. De plus, il apporte un appui préliminaire au modèle thermodynamique #2 qui, tel que noté par ces auteurs (Helz et Tossell, 2008), devra être validé sur la base d'expériences en laboratoire (e.g., Suess *et al.*, 2009) ou en milieu naturel.

3.3. Flux d'As aux sédiments

3.3.1. Empreinte de la diagenèse sur les enregistrements sédimentaires

L'As est un élément réactif et mobile dans la colonne de sédiments. Par conséquent, les profils verticaux de sa concentration dans la phase solide ne témoignent pas directement des variations historiques de ces apports à l'interface eau–sédiment. Puisqu'une réaction qui consomme l'As contenu dans l'eau interstitielle ajoute une quantité identique d'As au sédiment, on peut écrire :

$$d\{\text{As}\} = \frac{-R_{\text{net}}^{\text{As}}}{DBD} dt = \frac{-R_{\text{net}}^{\text{As}}}{DBD \cdot v_s} dx \quad (\text{Équation 8})$$

où *DBD* (*dry bulk density*; g cm⁻³) est la masse de solide dans un volume donné de sédiment. En intégrant *d{As}* (mol g⁻¹) pour chaque couche de sédiment, on calcule ainsi la teneur en As diagénétique, soit l'As gagné ou perdu par le sédiment durant la diagenèse précoce (voir article 2). Un tel calcul a été fait pour les sédiments de chaque lac (figure 2).

L'influence de la diagenèse sur le profil d'As sédimentaire diffère selon les lacs. Elle est particulièrement importante près de l'interface eau–sédiment au bassin A du lac Tantaré et au lac Du Syndicat où l'As diagénétique représente respectivement 39 et 45% de l'As total

(figure 2 a et d), en raison de la présence des oxyhydroxydes de Fe dans ces lacs dont l'hypolimnion est oxygéné en permanence. L'influence de la diagenèse est par contre beaucoup plus faible dans les trois lacs dont les hypolimnions sont saisonnièrement anoxiques. Au lac Holland, dont les eaux interstitielles sont riches en ΣS^{-II} , la diagenèse est à l'origine d'un faible enrichissement du sédiment en As (< 10%; figure 2e). Au lac Bédard et au bassin B du lac Tantaré (figure 2b), dont les eaux interstitielles sont riches en Fe, elle a pour effet de diminuer les teneurs en As des sédiments de 15% et 4%, respectivement.

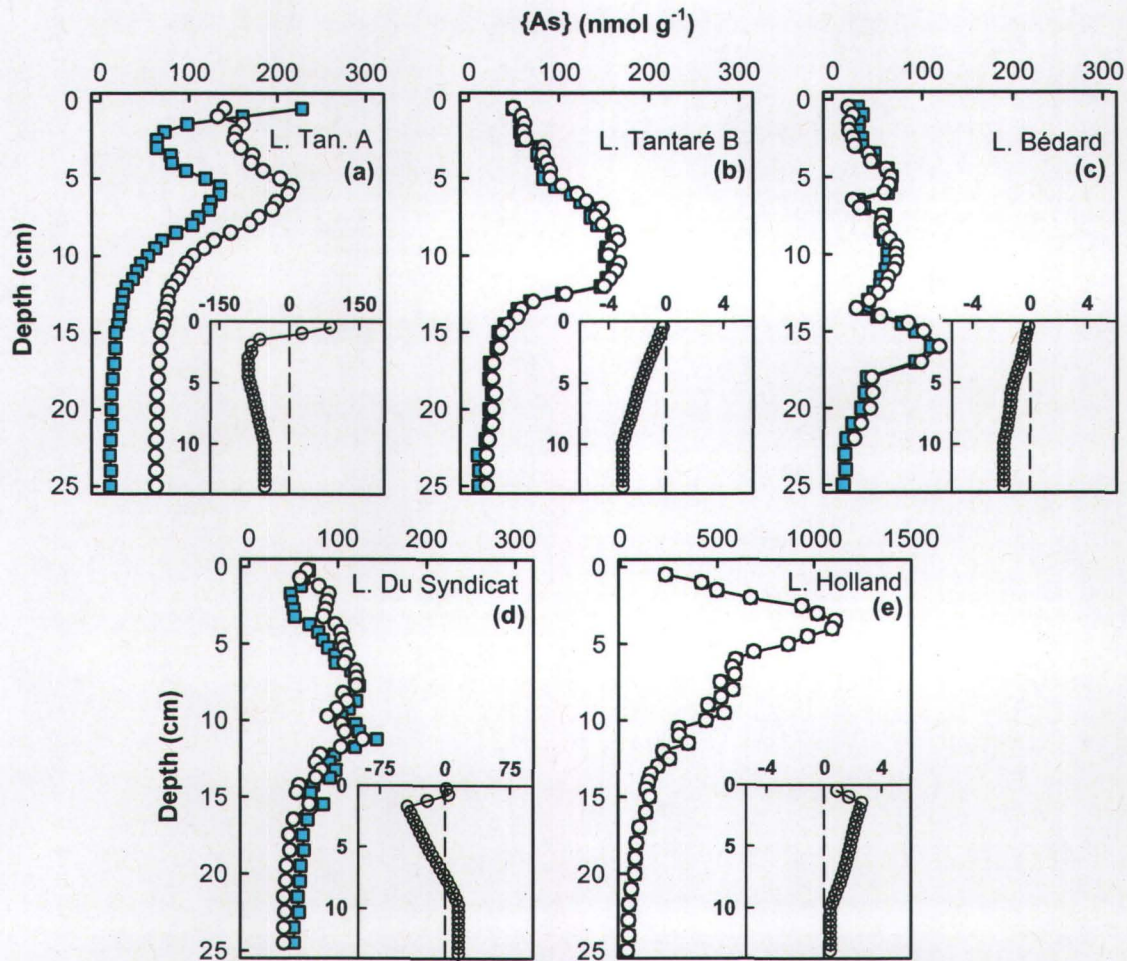


Figure 2. Profils en fonction de la profondeur dans les sédiments des teneurs en As mesurées (carrées) et celles corrigées pour la diagenèse (cercles). Les profils dans les encarts illustrent par ailleurs les variations des teneurs en As dans chacune des couches de sédiments lors de la diagenèse précoce.

3.3.2. Tendances temporelles du dépôt atmosphérique en As

Ayant quantifié les teneurs en As diagénétique, il était désormais possible, puisque les taux d'accumulation et l'âge des sédiments sont connus (voir annexe de l'article 1), de déterminer les variations historiques du flux d'As particulaire déposé à l'interface eau-sédiment. Pour ce faire, nous avons appliqué aux profils des teneurs en As mesurés dans les sédiments une série de corrections, dont la description détaillée fait l'objet de l'article 2. Brièvement, les teneurs en As mesurées ont d'abord été corrigées pour l'As ajouté ou soustrait à la phase solide au cours de la diagenèse précoce (section 3.3.1), ceci afin d'obtenir les teneurs en As dites historiques (figure 2). On a ensuite soustrait la teneur en As préindustriel, que l'on suppose égale à celle mesurée sous l'horizon daté de 1850, pour obtenir la teneur en As anthropique. Cette valeur est enfin multipliée par le taux d'accumulation des sédiments pour calculer le flux d'As anthropique à l'interface eau-sédiment. Nous avons en outre tenu compte de l'influence des processus spécifiques de chaque bassin, comme la concentration des sédiments dans la colonne d'eau (*focussing*) et la proportion du flux d'As attribuable à l'érosion du bassin versant, en normalisant le flux d'As anthropique par le rapport des inventaires de ^{210}Pb atmosphérique au site de prélèvement sur celui mesuré dans les sédiments ($^{210}\text{Pb}I_{\text{atm}}/^{210}\text{Pb}I_{\text{sed}}$; Kada et Heit, 1992). Cette dernière étape permet de déterminer le flux d'As anthropique provenant uniquement de l'atmosphère ($J_{\text{atm}}^{\text{As}}$).

Notre démarche a été validée en déchiffrant les enregistrements sédimentaires de l'As dans les sédiments des bassins A et B du lac Tantaré. Comme illustré à la figure 4 de l'article 2, les profils d'As mesurés dans les deux bassins deviennent très similaires lorsque ceux-ci sont corrigés pour l'influence de la diagenèse. Trois arguments suggèrent que les corrections employées pour reconstituer $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ sont adéquates : i) la chronologie de $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ est très similaire pour les deux bassins, et ce, malgré les différences mesurées dans la stratigraphie de l'As (figure 2a et b), ii) elle coïncide avec celle des flux d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), un indicateur de la combustion du charbon (lequel est reconnu pour être une source de contamination en As; voir section 1), mesuré dans le bassin A du lac Tantaré (Gallon *et al.*, 2005) et iii) les valeurs de $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ correspondent très bien aux valeurs de la déposition humide et sèche en As mesurées ponctuellement dans l'est de l'Amérique du Nord (Gélinas et Schmit, 1998; Sweet *et al.*, 1998; Pike et Moran, 2001). Ce travail démontre, pour

la première fois, que la chronologie du dépôt atmosphérique d'As peut être révélée à partir des enregistrements sédimentaires, lorsque ces derniers sont corrigés pour tenir compte de la redistribution post-dépôt et des processus de transport propres au milieu lacustre.

Dans l'agglomération urbaine de Québec, $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ était maximal vers les années 1950, lorsque le charbon était assez massivement utilisé comme source d'énergie pour le chauffage des habitations. Les flux d'As d'origine anthropique sont en constante diminution depuis cette époque (figure 3). Nous avons aussi dévoilé la chronologie du dépôt atmosphérique en As d'origine anthropique dans les autres lacs étudiés (figure 3c-e). Le maximum de $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ calculé au lac Bédard, qui est localisé près de la ville de Québec, est 34% plus faible que celui estimé au bassin A du lac Tantaré. Toutefois, la tendance temporelle est similaire, comme on pouvait s'y attendre pour deux lacs séparés par seulement 40 km de distance. $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ a augmenté au cours du XX^e siècle, atteignant un maximum dans les années 1950 et a diminué depuis lors de presque 90%. Au lac Holland, qui est situé à 8 km de Murdochville près d'une fonderie de métaux qui a été en activité pendant plusieurs décennies, les valeurs de $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ sont près d'un ordre de grandeur plus élevées que celles dans la région de Québec. La production de métaux à la fonderie a commencé en 1955 et a atteint un maximum avant que cette dernière ne soit fermée temporairement dans les années 1980. Lors de sa réouverture en 1989, après l'implantation de procédés moins polluants, les émissions de métaux ont été réduites considérablement jusqu'à la fermeture de la fonderie en 2002 (Aznar *et al.*, 2008). La chronologie du dépôt atmosphérique d'As d'origine anthropique calculée au lac Holland reflète de façon claire l'influence de la fonderie : $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ a augmenté significativement après la première moitié du 20^e siècle, a atteint un maximum vers 1980 et a diminué par la suite. La figure 3(e) indique que $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ au lac du Syndicat, situé à 30 km de la fonderie, était très faible en comparaison de celui estimé pour le lac Holland et qu'il a atteint un maximum en 1950, à l'instar de $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ calculé pour les lacs de la région de Québec. Cela s'explique par le fait que les vents dominants entraînent les émissions de la fonderie principalement vers l'est (Aznar *et al.*, 2008).

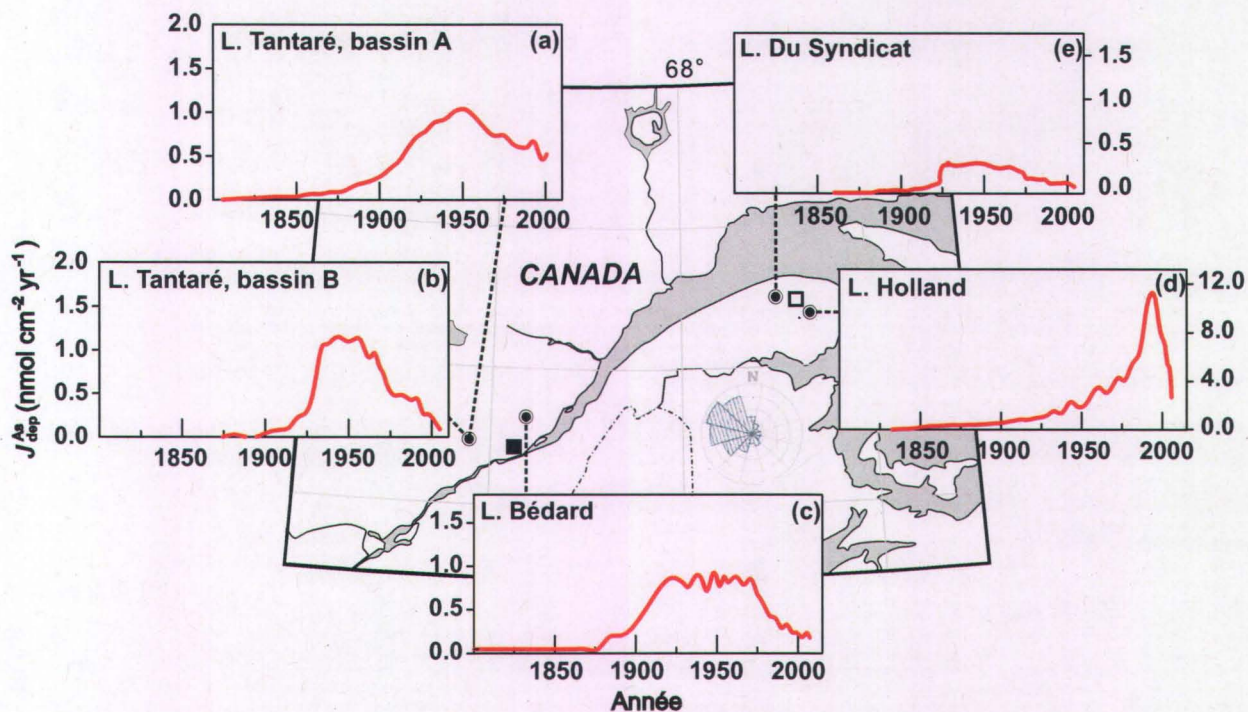


Figure 3. Reconstitution à partir des archives sédimentaires du dépôt atmosphérique en As d'origine anthropique dans chacun des bassins lacustres étudiés. Les cercles indiquent l'emplacement des bassins et les carrés noir et blanc indiquent respectivement les villes de Québec et de Murdochville.

3.4. Prédiction de la remobilisation de l'As sédimentaire

Les résultats pour chacun des lacs étudiés montrent que les apports d'As atmosphérique se sont intensifiés au cours du XX^e siècle, augmentant ainsi les teneurs en As des sédiments. Les sédiments des lacs (ex., Aggett et O'Brien, 1984; Farmer et Lowell, 1986; Belzile et Tessier, 1990; Martin et Pedersen, 2002; Fabian *et al.*, 2003; Martin et Pedersen, 2004; Senn *et al.*, 2007; Toevs *et al.*, 2008), comme beaucoup d'autres sédiments aquatiques (ex., Edenborn *et al.*, 1986; Peterson et Carpenter, 1986; Tremblay et Gobeil, 1990; Sullivan et Aller, 1996; Kneebone et Hering, 2000; Mucci *et al.*, 2000; Kneebone *et al.*, 2002; Polizzotto *et al.*, 2008; Roberts *et al.*, 2010), sont des réservoirs d'As et sont susceptibles de remobiliser ce dernier au détriment de la qualité de l'eau. Il est alors judicieux de se poser des questions sur ce qu'il pourrait advenir de l'As séquestré si les conditions environnementales changent. Dans ce contexte, la modélisation cinétique directe est le seul outil capable de simuler la remobilisation de l'As des sédiments.

3.4.1. Étalonnage du modèle cinétique direct

Un modèle cinétique direct a été construit sur la base des paramètres mentionnés à la section 1.1.5 dans le but de simuler les profils verticaux des concentrations en O₂, SO₄²⁻, ΣS^{-II}, Fe et As dans les eaux interstitielles et des teneurs en oxyhydroxydes de Fe, sulfures de Fe et As dans les sédiments du bassin A du lac Tantaré (voir article 3). On a couplé les réactions d'adsorption de l'As sur les oxyhydroxydes de Fe (Fe(OH)_{3(s)}) et les sulfures de Fe (FeS_{m(s)}), identifiées à la section 3.1, aux réactions de la minéralisation du C organique par les différents oxydants, aux réactions d'oxydoréduction secondaires et à celles de formation ou de dissolution des minéraux (Van Cappellen et Wang, 1996; Canavan *et al.*, 2007). Le système d'équations de transport-réaction a ensuite été résolu selon le principe de la loi de conservation de masse (voir section 1.1.3). Les réactions, leurs stœchiométries et les expressions des vitesses sont détaillées au tableau 1 de l'article 3 et les paramètres cinétiques et thermodynamiques utilisés sont donnés à l'annexe de l'article 3.

Le modèle n'est pas limité par l'hypothèse de l'état stationnaire, de telle sorte que les équations 2 et 3 ne sont forcément égales à zéro. Ainsi, le flux d'As particulaire déposé à l'interface eau-sédiment ($J_{\text{dep}}^{\text{As}}$) en fonction du temps (t) est explicitement représenté, sous forme d'une fonction de type cloche imposée aux limites du modèle (figure 4) :

$$J_{\text{dep}}^{\text{As}} = J_{\text{dep},0}^{\text{As}} + a \cdot e^{\left[-0.5 \left(\frac{t-t_{\text{max}}}{b}\right)^2\right]} \quad (\text{Équation 9})$$

où $J_{\text{dep},0}^{\text{As}}$ est la valeur de $J_{\text{dep}}^{\text{As}}$ préindustriel et t_{max} est l'année pour laquelle les apports anthropiques étaient maximums. Les paramètres a et b définissent respectivement la valeur de $J_{\text{dep}}^{\text{As}}$ à t_{max} et la vitesse à laquelle augmentent les émissions anthropiques (figure 4). Les valeurs de a et b ont été extraites par ajustement de courbe afin que la fonction reproduise le plus fidèlement possible la chronologie de $J_{\text{atm}}^{\text{As}}$ déterminée à la section 3.3.2 pour le bassin B du lac Tantaré (figure 3b). De la même façon, on a pris en compte les variations historiques du dépôt atmosphérique en SO_4^{2-} dans l'est du Canada (Shannon, 1999). Il est important de le faire, car ces variations ont altéré les teneurs en sulfures de Fe des sédiments lacustres (Matisoff et Holdren, 1995) et, tel que discuté à la section 3.1.2, $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ joue un rôle clé dans la séquestration de l'As dans les lacs.

Les concentrations de chaque espèce ont été simulées pour une colonne de sédiments de 20 cm de hauteur. Les concentrations simulées sont comparables à celles mesurées au lac Tantaré (figure 1 de l'article 3). Selon le modèle, la distribution de l'As dans les sédiments et les eaux interstitielles est entièrement contrôlée par les transformations rédox de l'oxygène, du fer et du soufre, lesquelles sont soutenues par la dégradation de la matière organique. Les rétroactions complexes entre les oxyhydroxydes et les sulfures de Fe, en particulier, déterminent si l'As est remobilisé vers l'hypolimnion ou enfoui dans les sédiments. La simulation dévoile que : i) 75% de l'As actuellement déposé à l'interface eau-sédiment est remobilisé vers l'hypolimnion, ii) ~15% est maintenu captif dans la boucle rédox associée au recyclage de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et iii) ~10% est ultimement enfoui avec les sulfures de Fe.

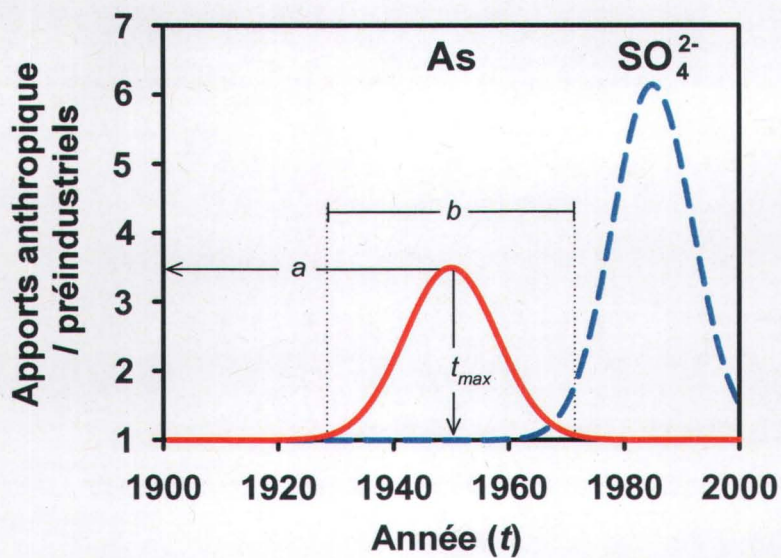


Figure 4. Variations chronologiques du dépôt atmosphérique en As (section 3.3.2) et en SO_4^{2-} (Matisoff et Holdren, 1995; Shannon, 1999) d'origine anthropique estimées avec l'équation 9 et qui ont servi de conditions limites pour la calibration du modèle cinétique direct du comportement diagénétique de l'As. t_{\max} fixe l'année pour laquelle les apports anthropiques sont maximums et les paramètres a et b définissent respectivement la valeur de ces apports à t_{\max} et la vitesse à laquelle ils augmentent.

Ainsi, nos résultats suggèrent que les sulfures de Fe contrôlent la capacité des sédiments à enfouir définitivement l'As. Bien que d'autres auteurs aient déjà discuté cette hypothèse de façon qualitative (ex., Fabian *et al.*, 2003; Bostick *et al.*, 2004), cette éventualité n'avait jamais été démontrée par modélisation et notre modèle permet de quantifier spécifiquement l'As enfoui avec les sulfures de Fe.

Le modèle permet de simuler l'évolution temporelle du flux d'As remobilisé vers la colonne d'eau pour la période de 1850 à 2005. Cet exercice révèle un décalage de 25 ans entre le maximum de remobilisation vers la colonne d'eau et le maximum des apports d'As atmosphérique. En effet, le flux d'As vers l'hypolimnion a atteint une valeur maximale en 1976 alors que la déposition atmosphérique de l'As a culminé en 1950 (voir section 3.2.2). Étonnamment, le flux benthique d'As diminue ensuite sous les valeurs préindustrielles. Or, en examinant l'évolution temporelle des vitesses de chacune des réactions considérées dans le modèle, il apparaît que cette diminution du flux d'As est liée à l'augmentation de la vitesse d'adsorption d'As sur les sulfures de Fe. La vitesse de cette réaction était maximale 21 ans après que la concentration en SO_4^{2-} dans la colonne d'eau eut atteint un sommet. Ce retard d'environ deux décennies représente en quelque sorte le temps de réponse, vis-à-vis du comportement biogéochimique de l'As, des sédiments du lac Tantaré à l'augmentation des précipitations acides dans ce milieu. En somme, les pluies acides favorisent la séquestration de l'As dans les sédiments du lac Tantaré.

3.4.2. Réponse de l'As sédimentaire aux changements environnementaux

La remobilisation de l'As depuis les sédiments a été prédite au cours de deux scénarios : un premier qui représente un lac dont la productivité biologique augmente lors de l'eutrophisation et un deuxième qui représente un lac ayant des concentrations naturelles en sulfate plus élevées, comme c'est le cas au lac Holland qui se trouve à moins de 40 km du golfe du fleuve Saint-Laurent. Ces scénarios se traduisent par des changements aux limites du modèle cinétique direct : i) dans le dépôt du C organique labile à l'interface eau-sédiment et ii) dans les concentrations en SO_4^{2-} dans la colonne d'eau. Les valeurs de départ pour les simulations, dont les résultats sont illustrés à la figure 3 de l'article 3, sont celles qui prévalent au bassin A du lac Tantaré.

Les prédictions du modèle sont que l'augmentation du flux de C organique stimule la dissolution réductive des oxyhydroxydes de Fe près de l'interface eau-sédiment et augmente la remobilisation de l'As vers la colonne d'eau. Ce résultat est conforme aux observations de Martin et Pedersen (2002; 2004). Ces auteurs ont montré que des efforts soutenus pour améliorer la qualité de l'eau d'un lac dans lequel avaient été déposés des déchets miniers ont eu pour conséquence de favoriser à terme un relarguage massif, vers la colonne d'eau, de l'As contenu dans les sédiments. À l'inverse, le modèle prédit qu'une diminution du flux de C organique favorise la formation d'une épaisse couche d'oxyhydroxydes de Fe et retarde ainsi la remobilisation de l'As vers l'hypolimnion.

Lorsque l'on fait varier SO_4^{2-} , le modèle prédit une diminution de la remobilisation de l'As des sédiments vers la colonne d'eau, et ce, peu importe la direction donnée à cette variation. L'inspection visuelle des vitesses des réactions montrées à la figure 3 de l'article 3, révèle que la remobilisation de l'As est limitée par son adsorption sur les sulfures de Fe lorsque SO_4^{2-} augmente et sur les d'oxyhydroxydes de Fe au voisinage de l'interface eau-sédiment lorsque SO_4^{2-} diminue. Ce résultat peut s'expliquer en considérant plutôt le rôle que joue $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$, lequel est produit principalement par la réduction de SO_4^{2-} , dans le modèle. Si $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ augmente, la vitesse de précipitation et la teneur en $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ du sédiment augmentent. Si toutefois $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ diminue, la vitesse de réduction de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ par $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ (réaction rédox secondaire #11, Tableau 1) diminue également, permettant ainsi la persistance d'une couche plus épaisse de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ sur laquelle l'As s'adsorbe. Cette simulation indique que la réduction du SO_4^{2-} au lac Tantaré ne produit pas assez de $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ pour favoriser la précipitation massive de sulfures de Fe, mais tout de même assez pour nuire au maintien d'une couche d'oxyhydroxydes de Fe assez épaisse pour capturer la majorité de l'As. La forte proportion d'As déposé à l'interface eau-sédiment qui est remobilisé vers l'hypolimnion (~75%) témoigne de l'incapacité du sédiment à enfouir l'As.

4. CONCLUSION

4.1. Avancement des connaissances

Ce travail sur la géochimie de l'As à l'interface eau-sédiment en milieu lacustre compte parmi les plus élaborés à ce jour. D'abord, il se distingue par l'étendue du jeu de données sur les eaux interstitielles et les sédiments, en particulier celles sur la spéciation du S dissous. La qualité des prédictions de la spéciation de l'As par calculs thermodynamiques présentés est tributaire du grand nombre de paramètres géochimiques mesurés dans chaque lac et de la sélection critique des constantes. De plus, des profils de concentration en As dans les eaux interstitielles et les sédiments n'avaient encore jamais été modélisés avec l'équation de la diagenèse. Cette approche nous a permis de quantifier objectivement les taux nets des réactions qui séquestrent ou remobilisent l'As dans les sédiments de cinq bassins lacustres.

Près de l'interface eau-sédiment des lacs dont l'hypolimnion est oxygéné en permanence, la mobilité de l'As est contrôlée par son adsorption sur les oxyhydroxydes de Fe. Cette réaction est fréquemment observée en milieu naturel, mais aucune constante de vitesse ($k_{\text{ads}}^{\text{As}}$) n'avait encore été calculée. En utilisant la modélisation cinétique inverse, nous estimons la valeur de $k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ à $0,12 \pm 0,03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette constante constitue, à ma connaissance, la seule estimation disponible pour prédire la mobilité de l'As dans les sédiments aquatiques où des oxyhydroxydes de Fe sont présents. Dans les sédiments sulfidiques de chacun des bassins étudiés, l'As serait retiré des eaux interstitielles par adsorption sur les sulfures de Fe. En nous appuyant sur des calculs thermodynamiques fondés sur des réactions et constantes proposées récemment, nous formulons l'hypothèse que la transformation de l'arsénite en oxythioarséniates favorise la séquestration de l'As.

Les résultats montrent que l'As présente une mobilité post-dépôt importante, en particulier dans les lacs dont l'hypolimnion est oxygéné en permanence, en raison du recyclage des oxyhydroxydes de Fe à l'interface eau-sédiment. La forte réactivité de l'As dans les sédiments rendait difficile leur utilisation comme archives environnementales pour évaluer l'évolution de la contamination de l'atmosphère par l'As. Nous avons cependant surmonté cette difficulté en nous servant des taux nets des réactions pour quantifier la redistribution

post-dépôt de l'As et reconstituer la chronologie du dépôt atmosphérique d'As d'origine anthropique au cours des 150 dernières années dans les deux régions étudiées.

Un modèle de transport-réaction a été développé afin de simuler l'évolution temporelle des flux benthiques et des réactions impliquant l'As dans les sédiments d'un lac oligotrophe dont l'hypolimnion est oxygéné en permanence. En particulier, ce modèle a permis de simuler l'effet de changements dans le dépôt du C organique à l'interface eau-sédiment et dans les concentrations en SO_4^{2-} de la colonne d'eau sur les teneurs en oxyhydroxydes et en sulfures de Fe des sédiments et sur la remobilisation de l'As. Les exemples discutés démontrent l'utilité de disposer d'outils capables de capturer les interactions complexes entre les sulfures et les oxyhydroxydes de Fe dans les sédiments.

Étant conçu pour la simulation de phénomènes transitoires, donc à l'état non stationnaire, le modèle proposé dans cette thèse a la capacité d'évaluer l'effet d'autres variations saisonnières, notamment celles des concentrations en oxygène dissous. Le modèle de transport-réaction développé ici est donc un nouvel outil polyvalent qui a le potentiel de contribuer au développement de meilleures stratégies pour la remédiation des sites contaminés. Ainsi, il pourrait servir, moyennant une nouvelle paramétrisation, à quantifier la mobilité de l'As dans les zones inondables où la présence naturelle d'As menace la qualité des récoltes (ex., Polya et Charlet, 2009; Roberts *et al.*, 2010).

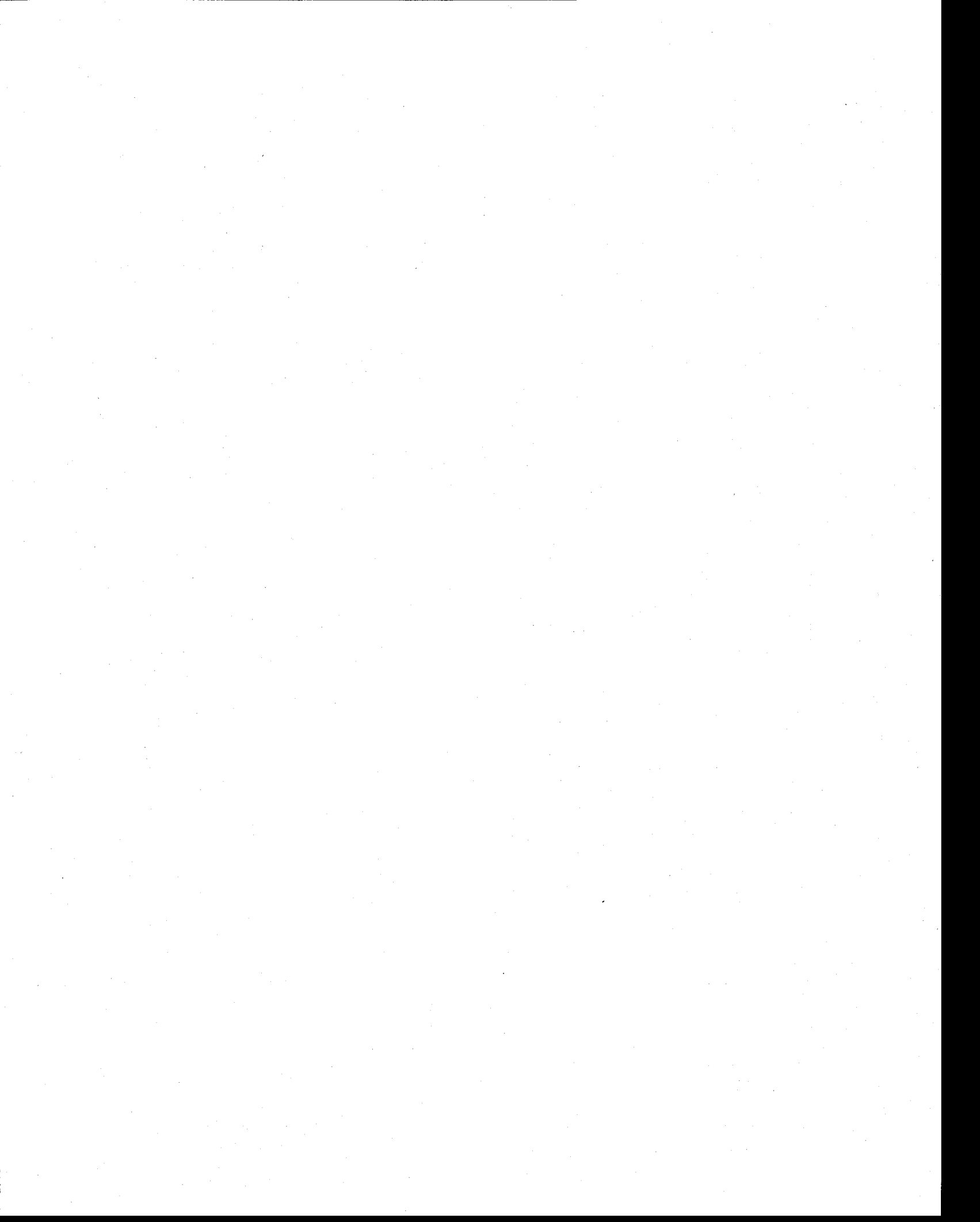
4.2. Nouvelles avenues de recherche

À la lumière des résultats de cette étude, les recherches futures sur la géochimie de l'As devraient avoir pour objectif de déterminer avec plus de précision la spéciation de l'As et la cinétique de ses réactions dans les eaux sulfidiques. La constante de vitesse que nous avons calculée pour la réaction de son adsorption sur les oxyhydroxydes de Fe est entachée d'incertitudes inhérentes à l'approche de modélisation inverse utilisée pour la déterminer, notamment celle concernant l'état stationnaire. Des travaux en laboratoire pourraient être menés pour déterminer les vitesses d'adsorption de l'As ($k_{\text{ads}}^{\text{As}}$) dans des conditions environnementales réalistes, c'est-à-dire à de basses concentrations en As dissous et en présence de matière organique (ex., Redman *et al.*, 2002; Bauer et Blodau, 2009). En outre, il serait important de clarifier le rôle que jouent la matière organique dissoute et le vieillissement des oxyhydroxydes de Fe sur la vitesse d'adsorption de l'As.

Par ailleurs, cette thèse n'informe pas sur les mécanismes de formation des oxythioarsénates et n'apporte pas une réponse définitive sur leur rôle vis-à-vis de la séquestration de l'As. Afin de préciser ces questions, une colonne de sédiments riche en Fe, dans laquelle serait maintenu un gradient de potentiel rédox, pourrait être préparée en laboratoire de façon à pouvoir y observer les réactions de l'As avec les minéraux de Fe ainsi qu'avec le soufre dissous. Les oxythioarsénates qui pourraient se former au cours de telles expériences seraient identifiables par chromatographie anionique et spectrométrie de masse (AEC-ICP-MS; ex., Planer-Friedrich et Wallschläger, 2009). La présence d'oxythioarsénates adsorbés sur les sulfures de Fe, pourrait être vérifiée en utilisant des techniques spectroscopiques à rayons-X, lesquelles permettent en outre de déterminer l'état d'oxydation (XANES) et la structure moléculaire des complexes (EXAFS) impliquant l'As (ex., Beak *et al.*, 2008). Ainsi, les prédictions des modèles pourraient être confrontées à des mesures. Toutefois, étant donné les faibles concentrations en As prévalant généralement dans l'eau et les sédiments, les mesures de sa spéciation vont demeurer un défi de taille pour un certain temps encore.



DEUXIÈME PARTIE : ARTICLES



ARTICLE 1

Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments

Publié en 2010 dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (4) : 1238–1255

DOI: 10.1016/j.gca.2009.11.028

Raoul-Marie Couture, Charles Gobeil et André Tessier¹

¹ Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, 490 de la Couronne, Québec (QC), G1A 9A9, Canada.

ABSTRACT

Profiles of porewater pH and dissolved As, Fe, Mn, sulfate, total sulfide (ΣS^{-II}), total zero-valent sulfur (ΣS^0), organic carbon and major ion concentrations, as well as those of solid As, acid-volatile sulfide (AVS), total S, Fe, Mn, Al, organic C, ^{210}Pb and ^{137}Cs were determined in the sediment of four lakes spanning a range of redox and geochemical conditions. An inverse modeling approach, based on a one-dimensional diffusive transport-reaction equation assuming steady-state, was applied to the porewater As profiles and used to constrain the net rates of reactions involving As ($R_{\text{net}}^{\text{As}}$). The model defines depth intervals where As is either released to (positive $R_{\text{net}}^{\text{As}}$) or removed from (negative $R_{\text{net}}^{\text{As}}$) the porewaters.

At two of the sites, whose bottom water were oxygenated at sampling time, a production zone ($R_{\text{net}}^{\text{As}} = 12 \times 10^{-18} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $71 \times 10^{-18} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) is inferred a few cm below the sediment-water interface, coincident with sharp porewater As and Fe peaks that indicate an intense coupled recycling of As and Fe. This process is confirmed by solid As and Fe maxima just below the sediment surface. In these two lakes a zone of As consumption ($R_{\text{net}}^{\text{As}} = -5 \times 10^{-18} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $-53 \times 10^{-18} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), attributed to the slow adsorption of As to authigenic Fe oxyhydroxides, occurs just above the production zone. A second-order rate constant $k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ of $0.12 \pm 0.03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ is estimated for this adsorption reaction.

Such features in the porewater and solid profiles were absent from the two other lakes that develop a seasonally anoxic hypolimnion. Thermodynamic calculations indicate that the porewaters of the four lakes, when sulfidic (i.e., $\Sigma S^{-II} \geq 0.1 \mu\text{M}$), were undersaturated with respect to all known solid As sulfides; the calculation also predicts the presence of As^{V} oxythioanions in the sulfidic waters, as suggested by a recent study. In the sulfidic waters, the removal of As ($R_{\text{net}}^{\text{As}} = -1 \times 10^{-18} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $-23 \times 10^{-18} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) consistently occurred when saturation, with respect to FeS, was reached and when As^{V} oxythioanions were predicted to be significant components of total dissolved As. This finding has potential implications for As transport in other anoxic waters and should be tested in a wider variety of natural environments.

1. INTRODUCTION

Sediment-bound arsenic represents a worldwide public health concern because it can contaminate water used for drinking and irrigation (Smedley and Kinniburgh, 2002; Polizzotto *et al.*, 2008). Although it is generally recognized that the biogeochemical cycling of arsenic (As) in aquatic sediments is closely coupled to that of iron (Fe), sulfur (S) and organic carbon (C_{ORG}) (e.g., Harvey *et al.*, 2002; O'Day *et al.*, 2004; Wilkin and Ford, 2006), the reactions driving arsenic release and sequestration by sediments are not fully characterized (e.g., Harvey *et al.*, 2002; Harvey *et al.*, 2003).

In aquatic environments where bottom water is oxygenated, it is well established that As is recycled with Fe oxyhydroxides during early diagenesis of sediments (e.g., Belzile and Tessier, 1990; Root *et al.*, 2007), but the kinetics of As-Fe interactions are not well known. In modeling adsorption of As onto authigenic Fe oxyhydroxides, it is commonly assumed that it is a fast process compared to transport processes such as diffusion (e.g., Raven *et al.*, 1998; Postma *et al.*, 2007). However, several field studies have reported that porewater As is able to diffuse through a thick layer of authigenic Fe oxyhydroxides in lake sediments (Martin and Pedersen, 2002; Senn *et al.*, 2007), suggesting that As adsorption may instead be a rate-limited process. This latter hypothesis is strengthened by laboratory experiments showing that dissolved natural organic matter can slow down or impede As adsorption onto synthetic Fe oxyhydroxides (Redman *et al.*, 2002; Bauer and Blodau, 2009).

Reducing conditions within the sediments, or at the sediment-water interface if anoxia has developed in the bottom waters, drive the dissolution of the Fe oxyhydroxides and the release of both As and Fe to the (pore)waters (e.g., Root *et al.*, 2007). As the Fe^{II} produced consumes the available aqueous S^{-II} (Morse and Rickard, 2004), dissolved As may be sequestered by co-precipitation with (Aggett and O'Brien, 1984), or adsorption onto authigenic Fe sulfide minerals (Farquhar *et al.*, 2002; Bostick and Fendorf, 2003; Bostick *et al.*, 2004; Wolthers *et al.*, 2005). If all of the Fe^{II} is fixed as solid Fe sulfides, the remaining aqueous S^{-II} becomes available to complex As (e.g., Wilkin *et al.*, 2003) and to form solid As sulfide minerals, provided that As concentrations are sufficiently high to exceed the solubility of such minerals (O'Day *et al.*, 2004; Hollibaugh *et al.*, 2005). However, a major difficulty in

interpreting As geochemistry in sulfidic waters is that there is no consensus in the literature on the thermodynamically stable species of As under these conditions. Until very recently, only reduced As^{III} was thought to be stable in sulfidic waters in the form of thioarsenites. However, laboratory experiments (Wallschläger and Stacey, 2007) and ab initio theoretical calculations (Helz and Tossell, 2008) have highlighted the existence of As^V species in sulfidic waters and the role of zero-valent sulfur (S⁰) in oxidizing As^{III}. The implication of these findings for As mobility in sediment have yet to be explored.

We report on the distribution of As and of a suite of geochemical parameters in porewaters and sediments of four lakes spanning a range of sedimentary and dissolved sulfur concentrations. Our extensive dataset is used to discuss the speciation of dissolved As in the porewaters as calculated using two relevant, yet contradictory, thermodynamic models. Using inverse transport-reaction modeling and surface complexation modeling we infer reactions involving As during early diagenesis and estimate their *in situ* rates. Lastly, we quantify the authigenic and anthropogenic contributions to sedimentary As enrichments at the study sites.

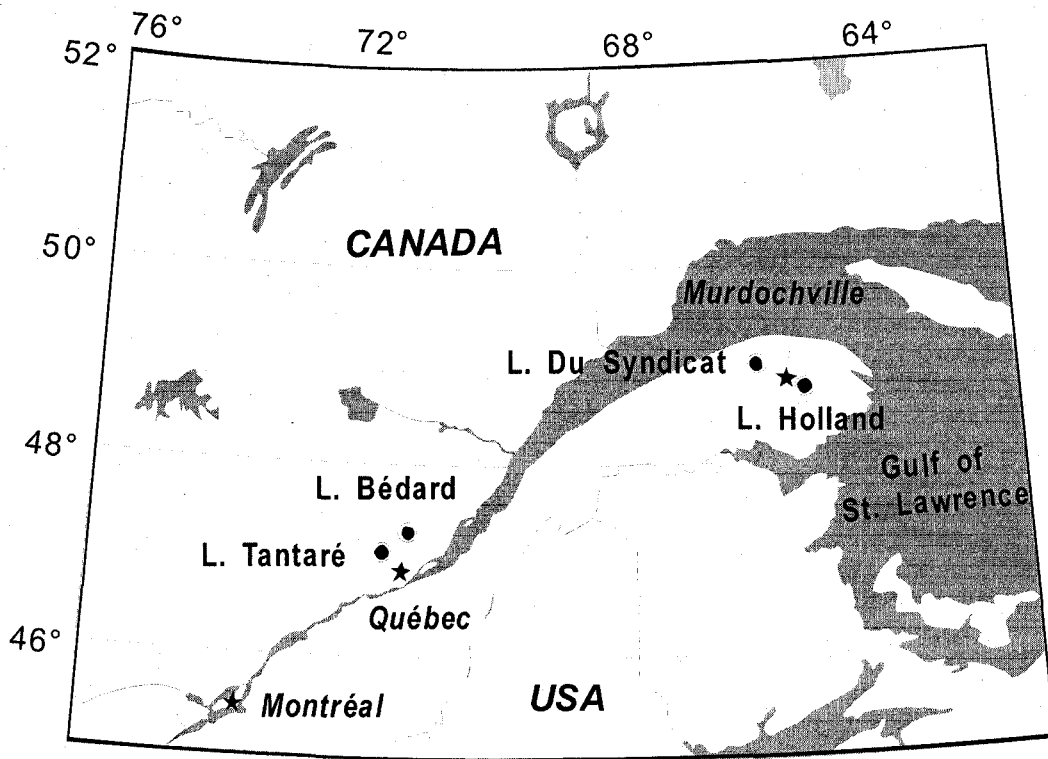


Figure 1. Map showing the location of Lakes Tantaré, Du Syndicat, Bédard, and Holland.

Table 1. Location and characteristics of the study sites.

	L. Tantaré*	L. Du Syndicat	L. Bédard	L. Holland
Location	47°04' N 71°33' W	49°05' N 65°57' W	47°16' N 71°07' W	48°56' N 65°23' W
Geological region	Can. Shield	Appalachian	Can. Shield	Appalachian
Altitude (m)	450	676	680	475
Sampling depth (m)	15	13	10	11
pH (water column)	5.4–6.0	7.2–7.6	6.9–7.0	7.5–7.6
Sediment mass accumulation rate [†] (ω ; mg cm ⁻² yr ⁻¹)	4.0–7.3		2.4–46.8	4.5–15.7
Sedimentation rate [†] (v_s ; mm yr ⁻¹)	0.9–1.3		0.5–2.6	0.5–4.4
Inventory of unsupported ²¹⁰ Pb [†] (²¹⁰ Pb _{I_{sed}} ; Bq cm ⁻²)	0.37	1.65	0.62	0.61
Hypolimnion at sampling time	Oxygenated	Oxygenated	Anoxic	Anoxic

*. Westernmost basin

†. Details on the calculations are given in the Electronic Annex.

2. METHODS

2.1. Study sites

This study took place in four oligotrophic headwater lakes located in the Province of Québec, Eastern Canada (Figure 1; Table 1). The Canadian Shield Lakes Tantaré and Bédard are located at 39 and 51 km, respectively, from Québec, a city of about 500,000 inhabitants; Lake Tantaré is acidic, whereas Lake Bédard is circumneutral. Lakes Du Syndicat and Holland belong to the Appalachian Region, have slightly alkaline waters, and are found 33 km and 8 km, respectively, from Murdochville, a small town on the Gaspé Peninsula where a copper smelter was in operation from 1951 to 2002. The uninhabited watersheds of these lakes have been negligibly impacted by wood harvesting (with the exception of Lake Bédard) or wildfires; thus, their As contamination arises from atmospheric transport only. Lake Tantaré was sampled in July 2003, September 2003 and August 2004, Lake Bédard in September 2004

and Lakes Du Syndicat and Holland in August 2005. At sampling time, the hypolimnetic waters were oxygenated ($>3.75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) in Lakes Tantaré and Du Syndicat and anoxic in Lakes Bédard and Holland ($<0.01 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). Sediment dating, sediment mass accumulation rates (ω ; $\text{mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) and sedimentation rates (v_s ; mm yr^{-1}) were obtained from the depth profiles of excess ^{210}Pb , according to Appleby, 2001); details on the procedure used are given in the Electronic Annex whereas the ranges of ω and v_s are shown in Table 1.

2.2. Sampling

Two sediment cores, collected at the deepest site of each lake (Table 1) by divers using butyrate tubes (internal diameter of 9.5 cm), were extruded within 2 h and sectioned at 0.5-cm intervals from the sediment surface to 15 cm depth and then at 1-cm intervals to 30 cm depth. Sediment samples from one core were stored in polyethylene containers, while those of the other core, dedicated to acid-volatile sulfide (AVS) measurements, were individually sealed in plastic bags that were put into a larger bag filled with anoxic sediment to prevent their oxidation.

Samples of water overlying the sediment and of porewater were collected using diffusion samplers (Plexiglas peepers with two columns of horizontal cells) at 1-cm intervals from 5 cm above the sediment–water interface to 10 cm below, or at 0.5-cm intervals from 2.5 cm above the sediment–water interface to 2.5 cm below, and then at 1-cm intervals down to 10 cm depth. Prior to their deployment, the peepers were immersed in an acidic solution for 7 d, rinsed thoroughly with ultrapure water ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and kept for 14 d under a N_2 atmosphere renewed daily. The peeper cells were then filled with ultrapure water, covered by a Gelman HT-200 polysulfone membrane ($0.2 \mu\text{m}$ nominal pore size), and by a thin Plexiglas sheet with holes fitting the cell apertures. The assembled peepers were stored again until their deployment (for at least 7 d) under N_2 to ensure complete removal of oxygen (Carignan *et al.*, 1994). At each sampling date and coring site, six peepers were inserted into the sediments by divers and left in place for 21 days. Upon retrieval, the peepers were sampled as described in Alfaro-De la Torre and Tessier (2002) in order to determine three independent profiles of pH

and of As, Fe, Mn, Ca, K, Mg, Na, total sulfide (ΣS^{-II}), total dissolved zero-valent sulfur (ΣS^0), sulfate, Cl^- , dissolved organic C (DOC) and dissolved inorganic C (DIC) concentrations.

Thin Teflon sheets (7×15 cm) that had been vertically inserted in the sediments by divers in October 1993, leaving 5 cm of the sheets above the sediment–water interface, were retrieved in August 2006, rinsed with lake water and stored in polyethylene containers. During this 13-year deployment, the sheets collected Fe oxyhydroxides precipitating close to the sediment surface (Belzile *et al.*, 1989). Fe oxyhydroxides particles previously collected in this lake by the same technique were identified as poorly crystalline ferrihydrite and lepidocrocite by Fortin *et al.* (1993), using electron microscopy and X-ray diffraction.

2.3. Analyses

Freeze-dried sediment aliquots were ground, homogenized and digested on a hot plate with ultrapure HNO_3 , $HClO_4$ and HF . After complete digestion, the acids were evaporated to near dryness and the residues were re-dissolved in 0.2 N HNO_3 (McLaren *et al.*, 1995). Arsenic concentrations in the final solutions were determined by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS, Perkin-Elmer 2100 spectrometer) according to Nielsen and Hansen (1997), using a volume-based flow injection procedure (FI, Perkin-Elmer Model FIAS 400 flow injection unit with a five port FI-valve): The detection limit (3 SD of blank solutions) was 0.18 nM. The analytical precision, determined from the replicate analysis ($n = 6$) of the reference sediments MESS-3 and PACS-2 (National Research Council of Canada), whose certified As concentrations (283 ± 15 and 349 ± 20 nmol g^{-1} , respectively) are of the same order of magnitude as those measured in our sediment samples (75 – 1100 nmol g^{-1}), was $\pm 2\%$ and $\pm 4\%$, respectively. Our average measured values were 5% and 2% larger than those certified for MESS-3 and PACS-2, respectively. The analytical protocols used to measure Mn, Fe and radio-isotopes (^{210}Pb , ^{214}Pb and ^{137}Cs) in the solid phase are given in Chappaz *et al.* (2008). Acid-volatile sulfide (AVS) was determined on wet samples according to the protocol described by Allen *et al.* (1993). A 6 N HCl solution was added to the sediments and the

resulting sulfide gas was trapped in a NaOH solution and measured by colorimetry (Cline, 1969). Sediment organic C (C_{ORG}) and total sulfur (S_{TOT}) were both determined using a CNS Carbo Erba analyzer. The dry bulk density (DBD; g cm^{-3} of whole sediment) was calculated from our measured sediment C_{ORG} and water content, as described by Couture *et al.* (2008).

Total porewater As concentrations were also determined by a flow injection HG-AAS system which involves the simultaneous addition of HCl and NaBH_4 in the reaction vessel (Nielsen and Hansen, 1997). According to Planer-Friedrich and Wallschläger (2009), this setup prevents the precipitation of arsenic sulfides when analyzing As in sulfidic waters. Furthermore, thermodynamic calculation indicates that our As samples, once acidified by HCl at the pH required for the analysis, were undersaturated by more than two orders of magnitude with respect to As sulfide solids. The relative analytical standard deviation (RSD), as determined from the replicate analysis ($n = 10$) of the reference solution SLRS-4 (National Research Council of Canada), whose certified As concentration ($9.1 \pm 0.8 \text{ nM}$) is of the same order of magnitude as those measured in porewaters (1–16 nM), was $\pm 2\%$. Our average measured As value of SLRS-4 was 3% lower than the certified value. We measured porewater $\Sigma S^{-\text{II}}$, major cations and anions, DIC and DOC as described by Laforte *et al.* (2005) and ΣS^0 by square-wave cathodic stripping voltammetry as described by Wang *et al.* (1998). It should be noted that $\Sigma S^{-\text{II}}$ and ΣS^0 are defined as (Wang and Tessier, 2009):

$$\Sigma S^{-\text{II}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + \Sigma[\text{H}_x\text{S}_n\text{S}^{x-2}] \quad (\text{Equation 1})$$

$$\Sigma S^0 = [\text{S}_{(\text{aq})}^0] + \Sigma n[\text{H}_x\text{S}_n\text{S}^{x-2}] \quad (\text{Equation 2})$$

where x (0–2) and n (1–7) are the numbers of H and zero-valent S atoms in the polysulfide species $\text{H}_x\text{S}_n\text{S}^{x-2}$, respectively, and $\text{S}_{(\text{aq})}^0$ is dissolved zero-valent sulfur.

Areas of the Teflon sheets showing diagenetic Fe-rich deposits were cut and the material was extracted with 5 mL of a 6 N HCl solution for 48 h at room temperature. The extracted solutions were diluted to 50 mL and filtered through 0.4 μm Teflon filters. Arsenic, Fe and C_{ORG} concentrations in the extracted solutions were measured as described above for porewaters.

2.4. Thermodynamic modeling

Porewater As speciation was calculated with the computer code MINEQL+ version 4.6 (Schecher and McAvoy, 1992) using pH, ΣS^0 , ΣS^{-II} , and total dissolved concentrations of SO_4^{2-} , CO_3 , Cl, Fe, Mn, Ca, Mg, Na and As as input parameters. The MINEQL+ thermodynamic database was updated with the equilibrium constants given in Table 2. It should be noted that in our calculations of As speciation, we used two sets of reactions involving As, hereafter called models. The two models use the same sub-set of reactions for the ionization of As oxyacids and for the complexation of cations with oxyarsenates (reactions 3–18 in Table 2), but they differ in their treatment of As^V/As^{III} redox transformation and of As behavior in sulfidic waters. Several studies demonstrated that As thioanions dominate As speciation in sulfidic waters (Webster, 1990; Eary, 1992; Wilkin *et al.*, 2003), but disagreements still remain on the oxidation state of As present in these thioanions (Wilkin *et al.*, 2003; Hollibaugh *et al.*, 2005; Stauder *et al.*, 2005; Wallschläger and Stadey, 2007).

The reactions describing the formation of thioanions in Model 1 (reactions 19–24 in Table 2) are derived from Wilkin *et al.* (2003); these authors assumed that As thioanions contain only As^{III} . Model 1 has been used in many studies to calculate As speciation in sulfidic waters and it is assumed in all of them that redox processes are controlled by the couple SO_4^{2-}/HS^- . (O'Day *et al.*, 2004; Bostick *et al.*, 2005; Haque and Johannesson, 2006; Lee *et al.*, 2006; Keimowitz *et al.*, 2007; Beak *et al.*, 2008b; Gallegos *et al.*, 2008). The sub-set of reactions describing As sulfidation in Model 2 (reactions 19–45) was provided by Helz and Tossell (2008); these authors critically reviewed As speciation in previous laboratory studies and used an *ab initio* quantum chemical method to derive a provisional model of As speciation in sulfidic waters. A main feature of Model 2 is that it allows for the formation of both As^{III} and As^V thioanions in sulfidic waters. In their study, Helz and Tossell (2008) provided two explanations for the production of As^V in sulfidic waters: (i) the redox disproportionation of As^{III} into As^V and As^0 or (ii) the oxidation of As^{III} by zero-valent sulfur. Since we measured porewater ΣS^0 , our study allows testing the latter hypothesis; dissolved elemental sulfur has been shown to be common in various sulfidic aquatic environments (Wang and Tessier, 2009).

In our calculations using Models 1 and 2, the redox state of As was allowed to vary (reaction 1 in Table 2). We assumed that the redox potential was controlled by the redox couples O_2/H_2O in the oxygenated overlying waters of Lakes Tantaré and Du Syndicat and $Fe(II)/Fe(OH)_{3(s)}$ in porewater samples with ΣS^{-II} concentrations $<0.1 \mu M$. In all sulfidic samples, hereafter defined as those with ΣS^{-II} concentrations $\geq 0.1 \mu M$, the redox potential was fixed by the redox couples SO_4^{2-}/HS^- and $S_{(aq)}^0/HS^-$ for Models 1 and 2, respectively. The two different redox couples were chosen for consistency with the proposed models. It has been shown by Berner (1963) that the polysulfide/sulfide couple can control redox processes in sulfidic sediments. The use of Model 2 required the description of the formation of polysulfide species ($H_xS_yS^{x-2}$; reactions 46–66 in Table 2). It should be noted that all reactions expressed in terms of solid rhombic sulfur ($S(\alpha)_{8(s)}$) in the literature were transformed and expressed in terms of $S_{(aq)}^0$, by adding the reaction $1/8 S(\alpha)_{8(s)} = S_{(aq)}^0$ (Wang and Tessier, 2009); this step is required for the treatment of these reactions by speciation codes.

Table 2. Reactions for the formation of the various As and polysulfide species and their corresponding equilibrium constants added to the MINEQL+ database to calculate As speciation. The left-hand side of the reactions is expressed in terms of the MINEQL+ components $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$, $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^{3-}$, $\text{S}_{(\text{aq})}^0$, H^+ and HS^- . When required, the reactions were expressed in terms of $\text{S}_{(\text{aq})}^0$ using $1/8 \text{S}(\alpha)_{8(\text{s})} = \text{S}_{(\text{aq})}^0$; $\log K = -6.68$ (Wang and Tessier, 2009).

#	Reactions	Model 1		Model 2	
		Log K	Ref.	Log K	Ref.
<i>Electron transfer</i>					
1	$\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	2.17	a	2.17	a
2	$\text{S}_{(\text{aq})}^0 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{HS}^-$			4.57	a
<i>Ionization</i>					
3	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_3^{2-}$	15.0	a	15.0	a
4	$\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	29.2	a	29.2	a
5	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3^0$	38.3	a	38.3	a
6	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$	11.80	a	11.80	a
7	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	18.79	a	18.79	a
8	$\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4^0$	21.09	a	21.09	a
<i>Complexation</i>					
9	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{FeH}_2\text{AsO}_4^+$	5.15	b	5.15	b
10	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{FeHAsO}_4^0$	6.1	b	6.1	b
11	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{FeAsO}_4^-$	-13.6	b	-13.6	b
12	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Mn}^{+2} \leftrightarrow \text{MnHAsO}_4^0$	15.54	b	15.54	b
13	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mn}^{+2} \leftrightarrow \text{MnAsO}_4^-$	6.1	b	6.1	b
14	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mg}^{+2} \leftrightarrow \text{MgAsO}_4^-$	6.3	b	6.3	b
15	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Mg}^{+2} \leftrightarrow \text{MgHAsO}_4^0$	14.7	b	14.7	b
16	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Ca}^{+2} \leftrightarrow \text{CaH}_2\text{AsO}_4^+$	20.09	c	20.09	c
17	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Ca}^{+2} \leftrightarrow \text{CaHAsO}_4^0$	14.46	c	14.46	c
18	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Ca}^{+2} \leftrightarrow \text{CaAsO}_4^-$	4.36	c	4.36	c
<i>Sulfidation</i>					
19	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{HS}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsSO}_2^0 + \text{H}_2\text{O}$	47.0	d	45.7	e
20	$\text{AsO}_3^{3-} + \text{HS}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsSO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	41.8	d	42.0	e
21	$\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{HS}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsS}_2\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	46.9	d	44.2	e
22	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{HS}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsS}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	58.7	d	56.7	e
23	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{HS}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{AsS}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$	50.8	d		
24	$\text{AsO}_3^{3-} + 4\text{HS}^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{As}(\text{SH})_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$	74.8	d		
25	$\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{HS}^- + 5\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsS}_2\text{O}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$			56.5	e
26	$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{HS}^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsS}_3^0 + 3\text{H}_2\text{O}$			69.0	e
27	$\text{AsO}_4^{3-} + \text{HS}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsSO}_3^0 + \text{H}_2\text{O}$			39.1	e
28	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{HS}^- + 5\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsS}_2\text{O}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$			46.2	e

Table 2. (Continued)

#	Reactions	Model 1		Model 2	
		Log K	Ref.	Log K	Ref.
29	$\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{HS}^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsS}_3\text{O}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$			56.7	e
30	$\text{AsO}_4^{-3} + 4\text{HS}^- + 7\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsS}_4^0 + 4\text{H}_2\text{O}$			66.3	e
31	$\text{AsO}_3^{-3} + \text{HS}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsSO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$			27.9	e
32	$\text{AsO}_3^{-3} + 2\text{HS}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}^- + 2\text{H}_2\text{O}$			52.8	e
33	$\text{AsO}_3^{-3} + 3\text{HS}^- + 5\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsS}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$			65.3	e
34	$\text{AsO}_4^{-3} + \text{HS}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$			35.8	e
35	$\text{AsO}_4^{-3} + \text{HS}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsSO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$			25.6	e
36	$\text{AsO}_4^{-3} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{AsSO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$			17.6	e
37	$\text{AsO}_4^{-3} + 2\text{HS}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$			48.6	e
38	$\text{AsO}_4^{-3} + 2\text{HS}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsS}_2\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$			41.5	e
39	$\text{AsO}_4^{-3} + 2\text{HS}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{AsS}_2\text{O}_2^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$			30.7	e
40	$\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{HS}^- + 5\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsS}_3\text{O}^- + 3\text{H}_2\text{O}$			58.3	e
41	$\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{HS}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsS}_3\text{O}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$			56.9	e
42	$\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{HS}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{AsS}_3\text{O}^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$			46.1	e
43	$\text{AsO}_4^{-3} + 4\text{HS}^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsS}_4^- + 4\text{H}_2\text{O}$			68.6	e
44	$\text{AsO}_4^{-3} + 4\text{HS}^- + 5\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsS}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$			67.1	e
45	$\text{AsO}_4^{-3} + 4\text{HS}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{AsS}_4^{3-} + 4\text{H}_2\text{O}$			61.9	e
<i>Formation of polysulfides species</i>					
46	$\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}_2^{2-} + \text{H}^+$			-4.78	f
47	$2\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}_3^{2-} + \text{H}^+$			2.92	f
48	$3\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}_4^{2-} + \text{H}^+$			10.34	f
49	$4\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}_5^{2-} + \text{H}^+$			17.25	f
50	$5\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}_6^{2-} + \text{H}^+$			23.74	f
51	$6\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}_7^{2-} + \text{H}^+$			29.84	f
52	$7\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}_8^{2-} + \text{H}^+$			35.97	f
53	$\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{HS}_2^-$			5.25	f
54	$2\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{HS}_3^-$			10.75	f
55	$3\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{HS}_4^-$			16.97	f
56	$4\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{HS}_5^-$			23.28	f
57	$5\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{HS}_6^-$			29.25	f
58	$6\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{HS}_7^-$			35.02	f
59	$7\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{HS}_8^-$			40.91	f
60	$\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_2^0$			10.36	f
61	$2\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_3^0$			15.06	f
62	$3\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_4^0$			20.88	f
63	$4\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_5^0$			26.89	f
64	$5\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_6^0$			32.89	f
65	$6\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_7^0$			38.50	f
66	$7\text{S}^0_{(\text{aq})} + \text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_8^0$			44.31	f

References: a. Nordstrom and Archer, 2003; b. Whiting, 1992; c. Bothe and Brown, 1999; d. Wilkin *et al.*, 2003; e. Helz and Tossell, 2008; f. Kamysny *et al.*, 2004

3. RESULTS

3.1. Solid phase

In lakes Tantaré and Du Syndicat, whose hypolimnion was oxygenated, sedimentary As concentrations ($\{As\}$) show a decrease from the sediment–water interface to 2–3 cm depth (Figure 2a and b). Below this horizon, $\{As\}$ increases with depth, reaches a maximum at 5.5 and 11.5 cm depth in Lake Tantaré and Du Syndicat, respectively, and then decreases to low and nearly constant values. Similarly to $\{As\}$, Fe concentration in the solid phase ($\{Fe\}$) falls sharply in the first 2 cm below the sediment surface in Lake Tantaré and the thickness of its enriched layer is similar to that of As (Figure 2e). A surface enrichment is not observed for Mn, because the low pH values close to the sediment–water interface (pH 5.4–6.0) preclude the formation of Mn oxyhydroxides in the sediments of this lake (Laforte *et al.*, 2005). Conversely, in the slightly alkaline Lake Du Syndicat (pH 7.2–7.9), the enriched As layer just below the sediment surface coincides with both a small Fe and a marked Mn enrichment (Figure 2f). The mean (\pm SD) $\{As\}:\{Fe\}$ and $\{C_{ORG}\}:\{Fe\}$ molar ratios for the Fe-rich deposits collected by the Teflon sheets in Lake Tantaré were $2.8 \pm 0.1 \times 10^{-4}$ ($n = 7$) and 2.6 ± 0.3 ($n = 7$), respectively. In Lake Du Syndicat, where diagenetic material was not collected, the $\{As\}:\{Fe\}$ ratio in surface sediments (0–1 cm) was 6.2×10^{-4} . Aluminum ($\{Al\}$) and organic C ($\{C_{ORG}\}$) concentrations vary little with depth in Lake Tantaré while $\{C_{ORG}\}$ increase slightly between 10 and 15 cm depth in Lake Du Syndicat.

In contrast to Lakes Tantaré and Du Syndicat, the two lakes whose hypolimnia were anoxic display no As, Fe or Mn enrichment close to the sediment surface (Figure 2c, d, g, and h) but show maxima of these elements at greater depths. In both lakes, the $\{Al\}$ and $\{C_{ORG}\}$ concentrations varied with depth.

Both lakes with oxic bottom water show a subsurface maximum in AVS concentrations at about 5 cm depth, with values much lower in Lake Tantaré than in Lake Du Syndicat (Figure 2i and j). The $\{S_{TOT}\}$ profiles also exhibit subsurface maxima in both lakes but the position of these maxima occur deeper than those of AVS.

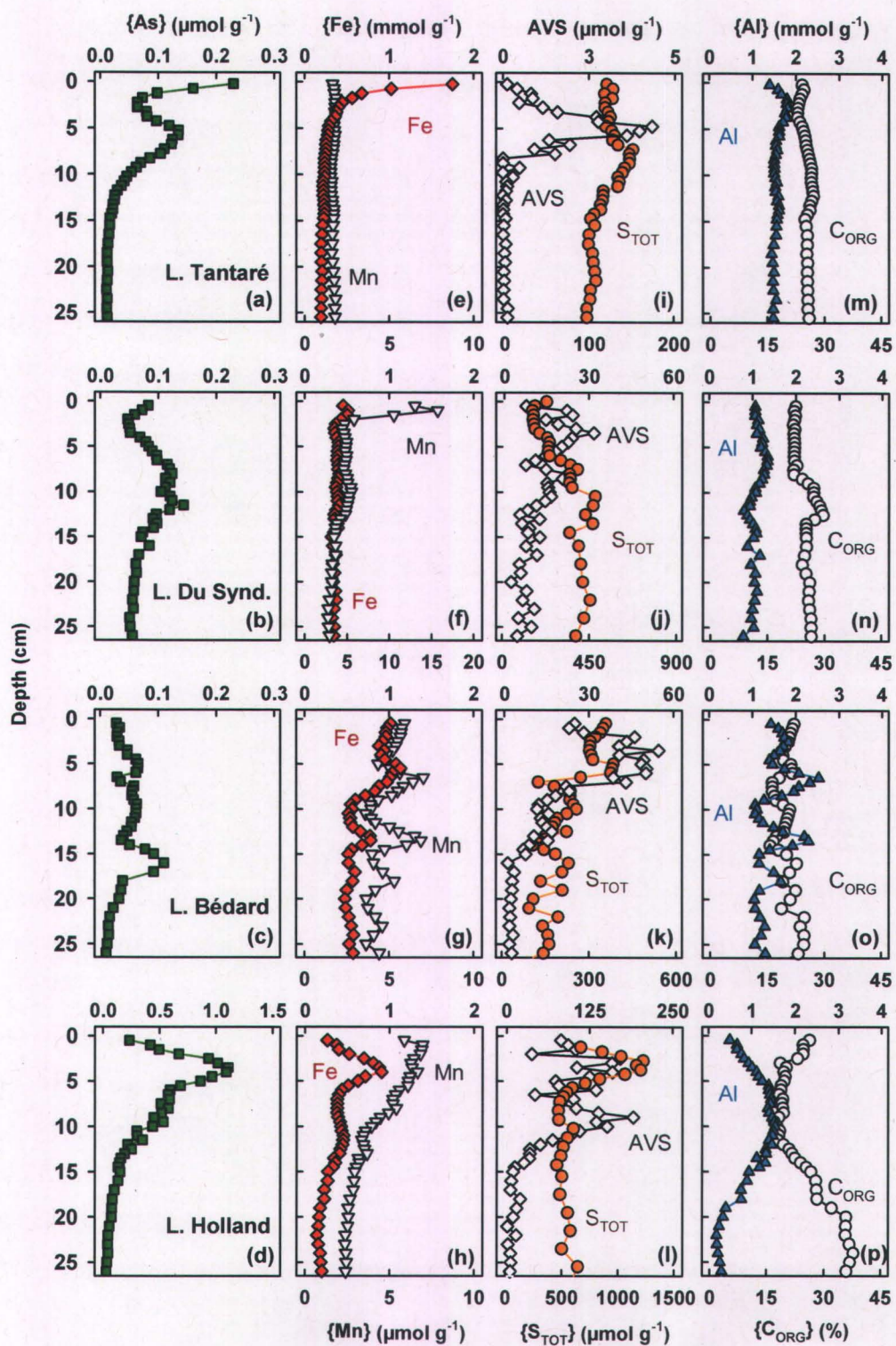


Figure 2. Depth profiles of sedimentary As (a–d), Fe and Mn (e–h), AVS and S_{TOT} (i–l), and Al and C_{ORG} (m–p).

In the two anoxic lakes, the highest AVS concentrations are found a few cm below the sediment–water interface, at the same depth as a $\{S_{TOT}\}$ maximum (Figure 2k and l). In Lake Holland, the AVS and $\{S_{TOT}\}$ subsurface concentration maximum found at 4-cm depth coincide with those of $\{As\}$ and $\{Fe\}$. For the sediment interval sampled, the inventories of AVS (^{AVS}I) in Lakes Tantaré, Bédard and Du Syndicat represent small proportions (0.5%, 3% and 7%, respectively) of those of S_{TOT} ($^{S_{TOT}}I$), whereas in Lake Holland, this proportion reaches 26%. The remaining fractions of $^{S_{TOT}}I$ could include organically-bound S (Luther, 2005; Russell and Werne, 2009) or inorganic sulfides that are refractory to the AVS extractions, such as pyrite (Morse and Rickard, 2004). It is likely that a large proportion of S_{TOT} occurs as organically-bound S in Lakes Tantaré, Bédard and Du Syndicat sediments, given their low $^{AVS}I : ^{S_{TOT}}I$ values and the fact that the $\{C\}:\{S\}$ ratios of their sediments (50–200) are typical of those of the organic matter in soils (~125; Buffle, 1988). In contrast, the larger $^{AVS}I : ^{S_{TOT}}I$ value, combined to lower $\{C\}:\{S\}$ ratios (5–20) found in Lake Holland suggest that inorganic S represents a larger proportion of $^{S_{TOT}}I$ in this lake.

3.2. Porewaters

Similarity among the triplicate porewater As profiles obtained at a given sampling date and site (Figures 3 and 4) suggests that they are not artifacts related to our sampling and handling procedures. In the two lakes whose hypolimnion was oxygenated, the lowest concentrations of dissolved As ($[As]$) and Fe ($[Fe]$) were found in the overlying water while both elements reached much higher concentrations below the sediment–water interface (Figure 3a–h). In Lake Tantaré, the featureless Mn concentration profiles ($[Mn]$; Figure 3e–g) are in agreement with the absence of Mn oxyhydroxide formation (Figure 2e). In contrast, $[Mn]$ profiles in Lake Du Syndicat display sharp peaks just below the sediment–water interface, at a slightly shallower depth than the $[Fe]$ peaks.

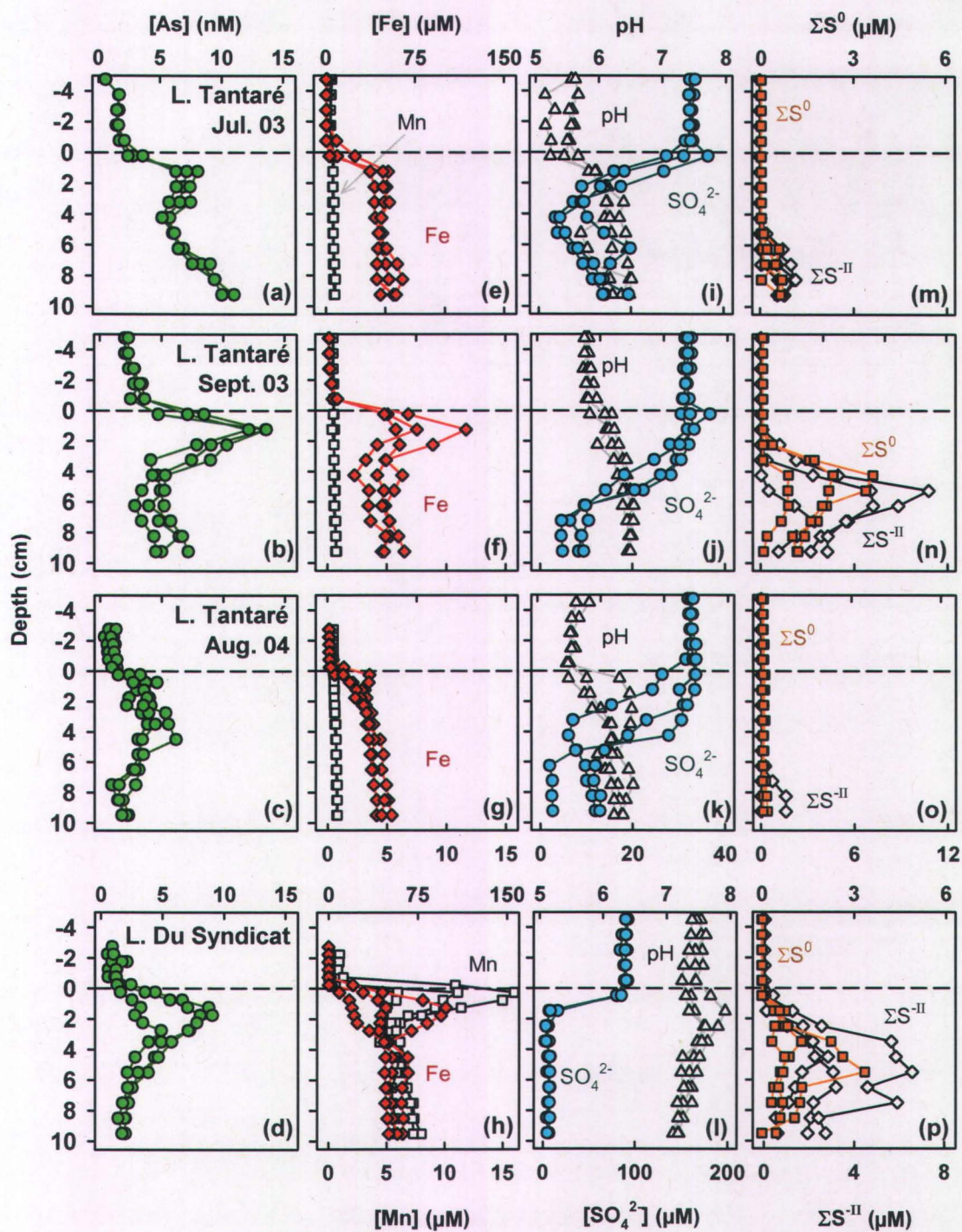


Figure 3. Triplicate porewater profiles of As (a–d), Fe and Mn (e–h), pH and SO_4^{2-} (i–l), and ΣS^0 and $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ (m–p) in the oxygenated Lakes Tantaré and Du Syndicat. The horizontal dashed lines indicate the sediment–water interface.

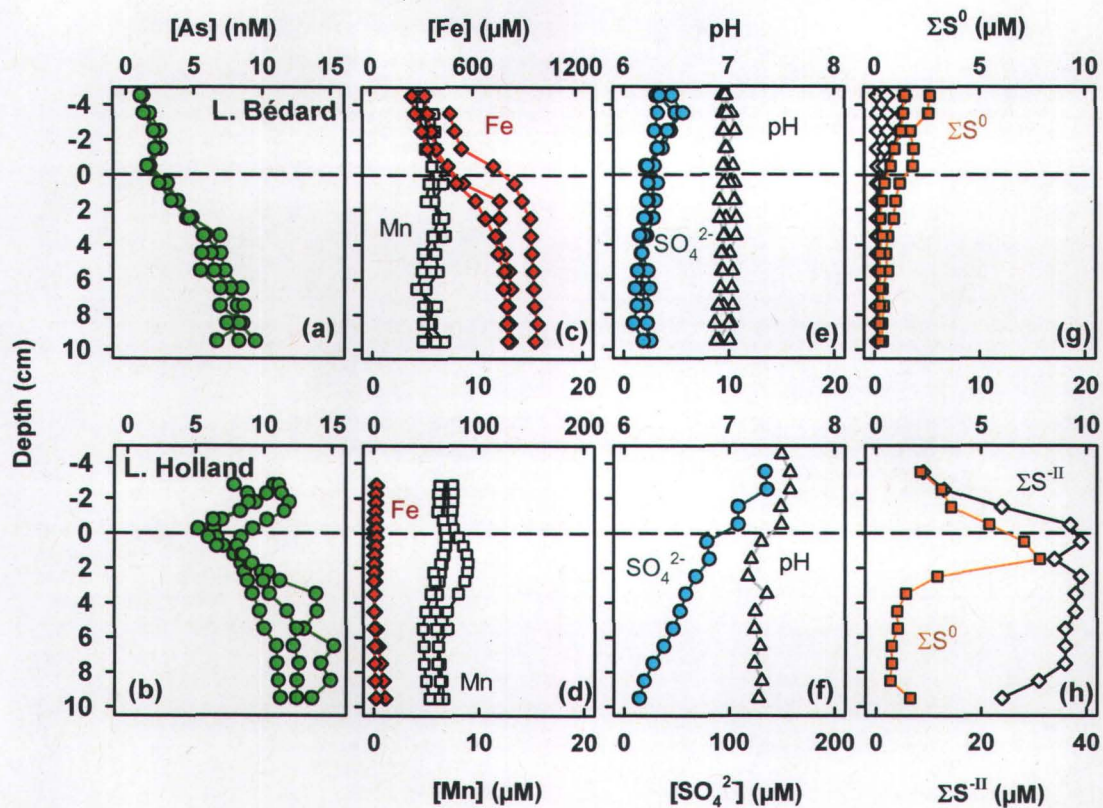


Figure 4. Triplicate porewater profiles of As (a, b), Fe and Mn (c, d), pH and SO_4^{2-} (e, f) and ΣS^0 and $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ (g, h) in the seasonally anoxic Lakes Bédard and Holland. The horizontal dashed lines indicate the sediment–water interface.

The simultaneous release of both As and Fe in the porewaters of Lake Du Syndicat (Figure 3d and h) suggests, consistently with observations from other studies (Peterson and Carpenter, 1986; Muller *et al.*, 2002), that Fe oxyhydroxides are more important than Mn oxyhydroxides in As cycling during the early stages of diagenesis. In both lakes, porewater SO_4^{2-} concentrations ($[\text{SO}_4^{2-}]$) decreased with depth below the sediment–water interface, whereas $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ and ΣS^0 , which were close to detection limits in the sediment overlying water, progressively increased below 2–6 cm sediment depth (Figure 3i–p).

The porewater concentration profiles in the lakes with anoxic hypolimnions differ somewhat among the two lakes and are, for some solutes, in sharp contrast to those of the perennially oxic lakes (Figures 3 and 4). Both Lakes Bédard and Holland show a consumption of dissolved As at or just below the sediment–water interface (Figure 4a and b) at approximately the same depth where a production of As was observed in the oxygenated lakes (Figure 3a–d). Judging from the intensity of the [As] gradients, removal of As appears to be more pronounced in Lake Holland than in Lake Bédard. Contrary to the oxic lakes, dissolved sulfide was detected at concentrations varying between 0.2 and 25 μM above the sediment–water interface of Lakes Bédard and Holland (Figure 4g and h), consistent with anoxic bottom waters. While [Fe] reached up to 970 μM in Lake Bédard, it remained $<10 \mu\text{M}$ in Lake Holland where no parallel between the [Fe] and [As] profiles exists. In Lake Bédard, $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ was undetectable in porewaters below 4 cm depth, likely due to the precipitation of Fe sulfide. In contrast, the concentration of $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ remained $>25 \mu\text{M}$ in the Fe-depleted porewaters of Lake Holland. In both lakes, the [Mn] profiles were featureless.

4. DISCUSSION

4.1. As speciation predicted by thermodynamic modeling

Both thermodynamic Model 1 and 2 predict that all As is in the form of arsenate species in the oxygenated overlying water of Lakes Tantaré and Du Syndicat (Figure 5a–h). Depending on pH, [Ca] and [Mg], various arsenate species can predominate. In the acidic Lake Tantaré, the species $\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^-$ is much more important ($>85\%$) than $\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$ (Figure 5a–c and e–g), whereas in the circumneutral Lake Du Syndicat, the species $\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$ is dominant ($>60\%$). Because [Ca] and [Mg] are elevated in this lake, the $\text{CaHAs}^{\text{V}}\text{O}_4^0$ ($<15\%$; Figure 6d and h) and $\text{MgHAs}^{\text{V}}\text{O}_4^0$ ($<10\%$; data not shown) species are present in relatively high proportions.

In sulfidic waters, predictions of As speciation by the two models disagree on many aspects (Figures 5a–h and 6a–d). According to Model 1, which considers only

oxythioarsenites (i.e., no oxythioarsenates), the arsenite species $\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^0$ dominates in the overlying water of Lake Bédard and in the sulfidic porewaters of all lakes, but Holland (Figures 5a–d and 6a), while oxythioarsenite species remain marginal (<5%). It is only when $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ reaches values above 25 μM that the concentrations of oxythioarsenite species can overcome those of arsenites. For example in Lake Holland, where $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ reaches up to 40 μM (Figure 4h), the $\text{HAS}^{\text{III}}\text{S}_3^{2-}$ species prevails over $\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^0$ (Figure 6b).

Model 2, derived from Helz and Tossell (2008), predicts the co-existence of As^{V} and As^{III} species in sulfidic waters. According to this model, the distribution of As species is much more intricate than that predicted by Model 1, and it should depend in a complex manner on the values of several geochemical parameters of the sulfidic waters (ΣS^0 , $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$, pH and [As]). Accordingly, Figure 7a shows that at a constant pH, and with [As] representative of those found in our lakes (5 nM), the proportion of As^{V} increases with the concentrations of $\text{S}_{(\text{aq})}^0$ and HS^- (which are related to ΣS^0 and $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$, respectively). Increasing $[\text{HS}^-]$ favors the formation of As^{V} thioanions, which are very stable complexes, whereas increasing $[\text{S}_{(\text{aq})}^0]$ for a given $[\text{HS}^-]$ drives the pE towards more positive values. Figure 7b shows that at given $[\text{S}_{(\text{aq})}^0]$ and $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ (10 nM and 10 μM , respectively), the proportion of As^{V} increases with pH. Raising the pH above 6 increases the proportion of $[\text{HS}^-]$ and allows As^{V} species to dominate, provided that $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ is greater than [As].

Comparison of Figures 3m–p and 5e–h shows that As^{V} oxythioanions (e.g., $\text{HAS}^{\text{V}}\text{S}_3\text{O}_2^-$) become dominant over arsenite (e.g., $\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^0$) only at depths where $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ and ΣS^0 reach μM concentrations in Lake Tantaré and Du Syndicat. Similarly, in Lake Bédard, the prevalence of the As^{V} oxythioanions (mainly $\text{HAS}^{\text{V}}\text{S}_3\text{O}_2^-$) over the arsenite species ($\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^0$) occurs only in the overlying water and in the top 3 cm of porewaters (Figure 6c), i.e., at depths where $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ and ΣS^0 reach the μM level (Figure 4g). When $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$ and ΣS^0 increase, as in Lake Holland (Figure 4h), As^{V} oxythioanions (e.g., $\text{HAS}^{\text{V}}\text{S}_3\text{O}_2^-$) and thioanions (e.g., $\text{As}^{\text{V}}\text{S}_4^{3-}$) are present in greater proportion than the As^{III} species (Figure 6d).

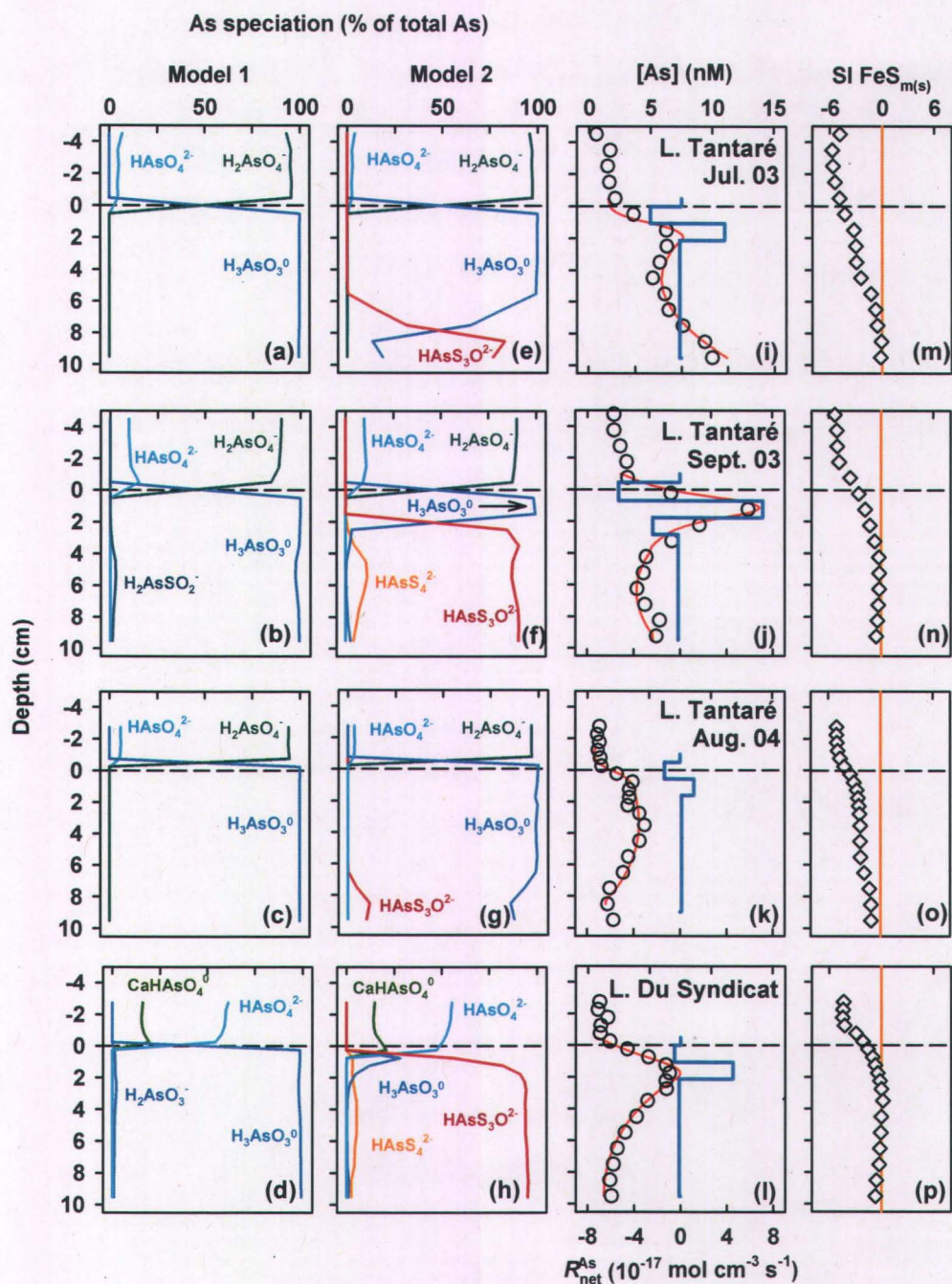


Figure 5. Arsenic speciation in the oxygenated lakes as calculated using thermodynamic Model 1 (a–d) and Model 2 (e–h), as well as comparison of modeled and measured average ($n = 3$) porewater As concentrations (i–l) and saturation index of porewaters (m–p) with respect to FeS_{m(s)}. The horizontal dashed lines indicate the sediment–water interface. In panels i–l the thin solid line is the PROFILE model fit and the thick solid line is the net As consumption/production rate.

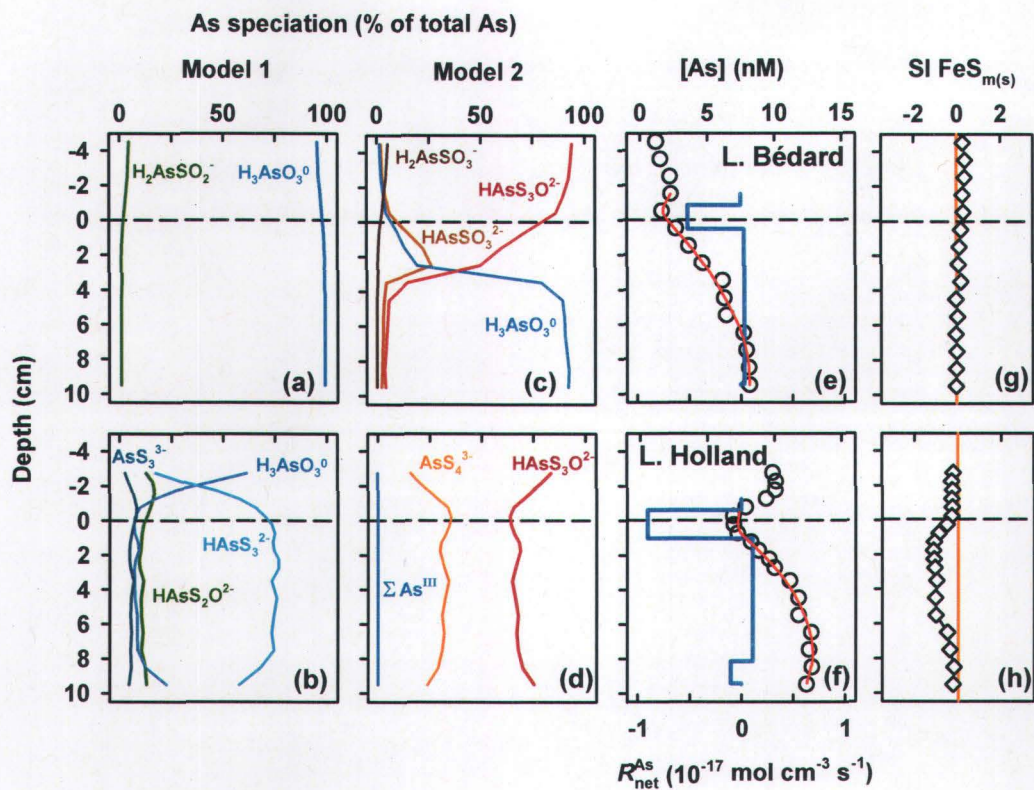


Figure 6. Arsenic speciation in the seasonally anoxic lakes as calculated using thermodynamic Model 1 (a, b) and Model 2 (c, d), as well as comparison of modeled and measured average ($n = 3$) porewater As concentrations (e, f) and saturation index of porewaters (g, h) with respect to FeS_{m(s)}. The horizontal dashed lines indicate the sediment–water interface. In panels e and f the thin solid line is the PROFILE model fit and the thick solid line is the net As consumption/production rate.

4.2. Net reaction rates of porewater As production or consumption

Visual inspection of porewater As distribution (Figures 3a–d and 4a, b) indicates depth intervals (hereafter called zones) where As is either remobilized to or removed from porewaters. Inverse diagenetic modeling can be used to objectively define these zones and constrain the net rate of the reactions involved in As consumption or production. Porewater As profiles were modeled assuming the absence of significant advective flux and the quasi steady-state (i.e., $\partial[\text{As}]/\partial t \approx 0$) of the system. Although the steady-state assumption may not be strictly valid for an environment subject to variations in dissolved O_2 and temperature, it has been useful to explore the parameters that cause either the sequestration or the mobilization of trace elements (Gallon *et al.*, 2004; Chappaz *et al.*, 2008; Merritt and Amirbahman, 2008) and the quantification of As post-depositional mobility (Couture *et al.*, 2008). For this modeling exercise, the one-dimensional mass conservation equation provided by Boudreau (1997) at steady-state :

$$\left(\frac{\partial \phi[\text{As}]}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi(D_S + D_B) \frac{\partial[\text{As}]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([\text{As}]_{\text{burrow}} - [\text{As}]) + \phi R_{\text{net}}^{\text{As}} = 0 \quad (\text{Equation 3})$$

was solved numerically for the net rate of As production or consumption per unit volume ($R_{\text{net}}^{\text{As}}$, mol cm^{-3} of whole sediment s^{-1}) using the computer code PROFILE (Berg *et al.*, 1998). In Eq. (3), $[\text{As}]$ and $[\text{As}]_{\text{burrow}}$ (mol cm^{-3}) are the As concentrations in porewaters and overlying waters, respectively, x is depth (positive downward from the sediment–water interface), t (s) is time, ϕ is sediment porosity, D_S ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) is the effective diffusion coefficient, D_B ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) is the biodiffusion coefficient, which represents the random physical mixing of sediment by benthic fauna and α (s^{-1}) is the bioirrigation rate coefficient. Values of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ inferred by diagenetic modeling may range from positive (As production to porewaters) to negative values (As consumption from porewaters) and vary as a function of sediment depth. Equation (3) does not take into account advective flux due to sediment compaction during burial. To verify if the latter process can be neglected, we calculated the Peclet number as follows: $Pe = lv_s/D_S$ (where l is the thickness of sediment column considered, i.e., 10 cm). This leads to values of Pe smaller than 0.02 in all lakes, indicating that advection resulting

from sediment compaction during burial can be neglected compared to diffusion (Boudreau, 1997).

For Lake Tantaré, we used the D_B value ($2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) determined by Gallon *et al.* (2004) considering a sparse benthic community of 1690 ± 180 animals m^{-2} at the sampling site, with the chironomid *Sergentia coracina* being the major taxon (Hare *et al.*, 1994), and the biodiffusion coefficients for chironomids provided by Matisoff and Wang (2000). Since this benthic organism is generally not found below 10 cm, we assumed that the bioirrigation coefficient (α) decreased linearly from α^0 at the sediment–water interface to zero at 10 cm depth. The value of α^0 was set to $4.58 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ according to equations presented by Boudreau (1984) and animal densities at the sampling site (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002). We assumed negligible bioturbation and bioirrigation (i.e., $D_B = \alpha = 0$ in Eq. 3) for the seasonally anoxic Lakes Bédard and Holland, as well as for the oxic Lake Du Syndicat for which no data on the population of benthic animal is available.

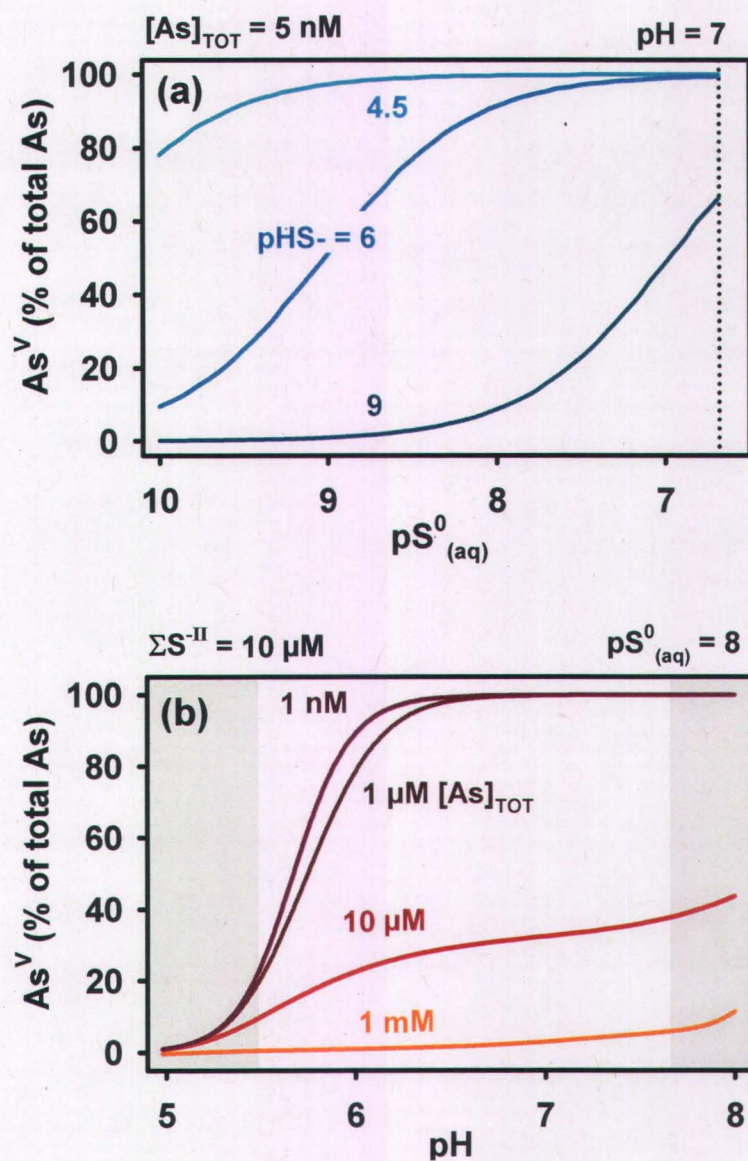


Figure 7. Relative abundance of As^{V} predicted by the speciation code MINEQL+ using Model 2 when $\text{S}^0_{(\text{aq})}$ varies from 10^{-10} M to $10^{-6.68} \text{ M}$ at three different pHS^- values (a) and when pH varies from 5 to 8 at four different As concentrations (b). In panel a, the vertical dotted line indicates saturation with respect to $\text{S}(\alpha)_{8(\text{s})}$. Shaded areas correspond to pH values outside of the range found in the sulfidic porewaters of our lakes. Invariant parameters are indicated at the top of each panel.

In Lakes Tantaré and Du Syndicat, whose hypolimnion was oxygenated at the time of sampling, PROFILE consistently defined two zones where reactions are relatively fast: one close to the sediment–water interface where porewater As is consumed and the other, just below, where porewater As is produced; at greater depths, As is slowly consumed, except in August 2004 at Lake Tantaré where it is slowly produced (Figure 5i–l; zones are numbered downward from the sediment–water interface in Table 3). In Lakes Bédard and Holland, whose hypolimnion was anoxic, PROFILE consistently determined zones of As consumption at the sediment–water interface (Figure 6e and f) and zones of slow As production over large sediment intervals (0.5–10 cm and 1–8 cm depth for Lakes Bédard and Holland, respectively). In Lake Holland, an additional consumption zone is defined between 8 and 10 cm depth (Figure 6f).

A sensitivity analysis has been conducted to determine the variability in $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ when the density of *S. coracina* in Lake Tantaré, and the average porewater As concentrations in all lakes are varied by ± 1 SD. For Lake Tantaré, variations in either [As] or the density of benthic animals (which influences the bioirrigation and bioturbation coefficients) had a small effect on the value of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ ($< 6\%$), whereas simultaneous variations in both parameters modified the value of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ by a maximum of 15%. In the other lakes, the highest observed change in the value of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ due to variations in [As] was 15%. Calculations of the dimensionless Damköhler number Da_D , to evaluate the importance of diffusion compared to that of the reaction rates, also provides a relative scale of the uncertainty on the values of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$. Da_D is equal to τ_D/τ_R , where τ_D is the characteristic time for diffusion ($\tau_D = l^2/D_S$, l being the thickness of a consumption/production zone given in Table 3) and τ_R the characteristic time for reaction ($\tau_R = [\text{As}]/R_{\text{net}}^{\text{As}}$); values of Da_D larger than 1 imply that reaction dominates over diffusion. It follows that the uncertainty on the reaction rates obtained by the code PROFILE decreases with increasing values Da_D . In all cases but two, our values of Da_D ranged between 2 and 25 (Table EA1), indicating that reactions dominated over diffusion. For zones #3 of Lakes Holland and Du Syndicat, Da_D values are 0.5 and 1, respectively. Although reactions do not dominate over diffusion in these two zones, they nevertheless contribute significantly to shape the profiles of As in the porewaters since Da_D is equal or only slightly lower than 1.

Table 3. Values of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ as a function of depth inferred by inverse diagenetic modeling for each lake and sampling date along with rate constant for As adsorption ($k_{\text{ads}}^{\text{As}}$) onto Fe oxyhydroxides and observed K_D for As adsorption onto $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$.

Sampling Site	Zone No	Depth interval (cm)	$R_{\text{net}}^{\text{As}}$ ($10^{-18} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	$k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	K_D (L g^{-1})
L. Tantaré Jul. 2003	1	0–1.1	–27	$0.15 \pm 0.02^*$	24 ± 6
	2	1.1–2.1	+37		
	3	2.1–9.5	–1.5		
L. Tantaré Sept. 2003	1	–0.5–0.3	–53	$0.10 \pm 0.02^*$	32 ± 2
	2	0.3–1.4	+71		
	3	1.3–2.4	–23		
	4	2.4–9.5	–1.5		
L. Tantaré Aug. 2004	1	–0.5–0.6	–13	$0.11 \pm 0.02^*$	25 ± 8
	2	0.6–1.6	+12		
	3	1.6–9.5	+1.0		
L. Du Syndicat	1	0–1.1	–5		10 ± 1
	2	1.1–2.1	+45		
	3	2.1–9.5	–1.5		
L. Bédard	1	–0.7–0.5	–5.1		5 ± 2
	2	0.5–9.5	+0.5		
L. Holland	1	–0.5–1.1	–9.0		10 ± 6
	2	1.1–8.3	+1.0		
	3	8.3–9.5	–1.0		

* Uncertainty was calculated by error propagation based on uncertainties on the analytical concentrations of Fe oxyhydroxides ($\pm 2\%$) and [As] ($\pm 2\%$), and on the $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ values ($\pm 15\%$)

The [As] profiles obtained at Lake Tantaré show differences among sampling dates (see Figure 3a-c), indicating seasonal changes in lake conditions. To evaluate if the reactions are fast enough so that the steady-state treatment can lead to reasonable estimates of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$, we compared the characteristic time of As reactions ($\tau_{\text{R}} = [\text{As}]/R_{\text{net}}^{\text{As}}$) with that of a seasonal change in lakes (τ_{S}) occurring over a 75-days period ($\tau_{\text{S}} \sim 6.5 \times 10^6$ s). Table EA1 in the Electronic Annex shows that the $\tau_{\text{S}}/\tau_{\text{R}}$ ratio ranged between 2 and 180 with only one exception (zone #2 in Lake Bédard where $\tau_{\text{S}}/\tau_{\text{R}} = 0.9$). We can therefore conclude that characteristic times of reactions are smaller than the time-scale of a seasonal change and that our assumption of quasi steady-state is reasonable.

In the following two sections, we use our porewater and sediment concentration profiles in combination with the As concentration in the Fe-rich diagenetic material collected on Teflon sheets to constrain reactions involving As.

4.3. Reactions controlling As mobility under oxic conditions

As a first step in investigating the mechanisms responsible for As removal in Zone 1 of Lakes Tantaré and Du Syndicat (Table 3), we calculated the saturation index ($\text{SI} = \log \text{IAP}/K_{\text{sp}}$, where IAP is the ion activity product and K_{sp} is the solubility product) of porewaters with respect to solid arsenates (reactions 1–10 in Table 4). This calculation indicates that porewaters were undersaturated ($\text{SI} \leq -10.3$) with respect to solid arsenates.

In the absence of As precipitation, its adsorption to freshly formed Fe oxyhydroxides is the most likely mechanism to explain its removal from porewaters. Similarities in the [As] and [Fe] profiles (Figure 3a–h) and in the {As} and {Fe} enrichment layers (Figure 2a, b, e, and f), as well as the presence of As in the Fe-rich diagenetic material collected on Teflon sheets in Lake Tantaré, all support this adsorption mechanism. Moreover, a large number of field (Belzile and Tessier, 1990; Martin and Pedersen, 2002; Root *et al.*, 2007; Senn *et al.*, 2007) and laboratory (Pierce and Moore, 1982; Fuller *et al.*, 1993; Raven *et al.*, 1998; Dixit and Hering, 2003; Banerjee *et al.*, 2008) measurements have demonstrated the importance of As adsorption onto Fe oxyhydroxides.

Table 4. Selected surface complexation and precipitation reactions, and their corresponding equilibrium constants. The surface complexation constants are intrinsic constants.

#	Reactions	Log K	Ref.
<i>Precipitation reactions</i>			
1	$2\text{AsO}_4^{-3} + 6\text{H}^+ = \text{As}_2\text{O}_5(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	61.95	a
2	$2\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{Fe}^{+2} = \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$	34.41	b
3	$2\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{Mn}^{+2} = \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$	31.39	b
4	$2\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{Mn}^{+2} + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29.02	b
5	$2\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{Mg}^{+2} = \text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$	30.02	b
6	$2\text{AsO}_4^{-3} + 3\text{Ca}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21.15	c
7	$3\text{AsO}_4^{-3} + 5\text{Ca}^{+2} + \text{OH}^- = \text{Ca}_5(\text{OH})(\text{AsO}_4)_3(\text{s})$	38.3	c
8	$\text{AsO}_4^{-3} + \text{Ca}^{+2} + \text{H}^+ = \text{CaHAsO}_4(\text{s})$	16.34	c
9	$4\text{AsO}_4^{-3} + 5\text{Ca}^{+2} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$ (ferrarisite)	56.61	c
10	$4\text{AsO}_4^{-3} + 5\text{Ca}^{+2} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$ (guerinite)	55.81	c
11	$2\text{AsO}_3^{-3} + 6\text{H}^+ = \text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$ (arsenolite) + $3\text{H}_2\text{O}$	77.92	a
12	$2\text{AsO}_3^{-3} + 6\text{H}^+ = \text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$ (claudetite) + $3\text{H}_2\text{O}$	77.95	a
13	$2\text{AsO}_3^{-3} + 9\text{H}^+ + 3\text{HS}^- = \text{As}_2\text{S}_3(\text{s})$ (orpiment) + $6\text{H}_2\text{O}$	122.8	a
14	$2\text{AsO}_3^{-3} + 9\text{H}^+ + 3\text{HS}^- = \text{As}_2\text{S}_3(\text{s})$ (orpiment, amorphous) + $6\text{H}_2\text{O}$	121.4	a
15	$\text{AsO}_3^{-3} + 4\text{H}^+ + \text{HS}^- - 0.25\text{O}_2 = \text{AsS}(\text{s})$ (realgar) + $2.5\text{H}_2\text{O}$	36.9	a
16	$\text{Fe}^{+2} - \text{H}^+ + \text{HS}^- = \text{FeS}_m(\text{s})$ (mackinawite, disordered)	3.5	d
17	$3\text{Fe}^{+2} - 3\text{H}^+ + 3\text{HS}^- + \text{S}^0 = \text{Fe}_3\text{S}_4(\text{s})$ (greigite)	13.2	e
18	$\text{Fe}^{+2} - 2\text{H}^+ + 2\text{HS}^- - 2\text{e}^- = \text{FeS}_2(\text{s})$ (pyrite)	16.40	e
<i>Adsorption reactions</i>			
19	$\equiv\text{FeOH}(\text{am.}) + 3\text{H}^+ + \text{AsO}_4^{-3} = \equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	29.88	f
20	$\equiv\text{FeOH}(\text{am.}) + 2\text{H}^+ + \text{AsO}_4^{-3} = \equiv\text{FeHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	24.43	f
21	$\equiv\text{FeOH}(\text{am.}) + \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{-3} = \equiv\text{FeAsO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	18.10	f
22	$\equiv\text{FeOH}(\text{am.}) + \text{H}^+ = \equiv\text{FeOH}_2^+$	7.29	g
23	$\equiv\text{FeOH}(\text{am.}) = \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93	g

References: a. Nordstrom and Archer, 2003; b. Essington, 1988; c. Bothe and Brown, 1999; d. Rickard and Luther, 2006; e. Davison, 1991; f. Dixit and Hering, 2003; g. Dzombak and Morel, 1990

Surface complexation models comprising consistent sets of intrinsic adsorption constants have been developed to study As adsorption onto Fe oxyhydroxides (Dzombak and Morel, 1990; Dixit and Hering, 2003). We used the model provided by Dixit and Hering (2003) (reactions 19–23 in Table 4) to test if it could predict the {As}:{Fe} molar ratio measured in the Fe-rich diagenetic material collected on Teflon sheets in Lake Tantaré. In this calculation, performed with the code MINEQL+, we used our geochemical measurements in the overlying waters of Lake Tantaré as input parameters and the intrinsic constants for adsorption of $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-}$ and H^+ onto amorphous Fe oxyhydroxides (Table 4) as well as the specific surface area of $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the concentration of adsorption sites of 0.205 mol per mol of amorphous Fe oxyhydroxides used by Dixit and Hering (2003) to extract their adsorption constants.

The {As}:{Fe} molar ratio ($8.1 \pm 5.9 \times 10^{-4}$; $n = 9$) predicted by MINEQL+ is 2.5-fold higher than the ratio that we measured ($2.8 \pm 0.1 \times 10^{-4}$; $n = 7$). This slight over prediction of the {As}:{Fe} ratio, as well as the presence of [As] peaks at depths (~ 1 cm; Figure 3a, b, and d) where Fe oxyhydroxides are abundant in the sediments (Figure 2e), can be ascribed to slow kinetics of *in situ* adsorption of As onto natural Fe oxyhydroxides. This latter hypothesis is supported by recent work (Redman *et al.*, 2002), which showed that the presence of dissolved natural organic matter (NOM) in As adsorption experiments greatly reduces the rate of As adsorption onto Fe oxyhydroxides. Because the Fe-rich diagenetic material collected from Lake Tantaré had a {C_{ORG}}:{Fe} molar ratio of 2.6 ± 0.3 , it is thus conceivable that NOM associated with the Fe-rich diagenetic material slowed down the reaction of As with Fe oxyhydroxides in Lake Tantaré sediments.

Given that our results indicate that As adsorption onto Fe oxyhydroxides in the sediments is slow, the value $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ inferred via Eq. (3) for Lake Tantaré can provide information on the *in situ* kinetics of this reaction. Since $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ in the zone of As removal is the net result of As production and consumption, it can be written that:

$$R_{\text{net}}^{\text{As}} = (N_{\text{av}} R_{\text{red}}^{\text{Fe}}) - k_{\text{ads}}^{\text{As}} \left([\text{As}] \frac{\text{DBD} \{ \text{Fe-ox} \}_{\text{av}}}{\phi} \right) \quad (\text{Equation 4})$$

where DBD (g cm^{-3} of whole sediment) is the dry bulk density, and the two terms on the right-hand side represent As release from the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides and adsorption of As onto Fe oxyhydroxides, respectively.

In Eq. (4), $R_{\text{red}}^{\text{Fe}}$ (mol cm^{-3} of whole sediment s^{-1}) is the rate of reductive dissolution of Fe oxyhydroxides, $k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ (cm^3 of porewater $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) is the apparent second-order rate constant for the adsorption of As onto Fe oxyhydroxides, $\{\text{Fe-ox}\}$ (mol g^{-1}) is the concentration of authigenic Fe oxyhydroxides and N_{av} is the $\{\text{As}\}:\{\text{Fe}\}$ molar ratio in the Fe-rich diagenetic material. The value of $\{\text{Fe-ox}\}$ was taken as the excess $\{\text{Fe}\}$ over the constant background Fe concentration below 15.5 cm depth in the sediments (Figure 2e). The subscript “av” indicates that we have considered the average value over the thickness of consumption zone 1, because R values are piece-wise constants. The net reaction rate of porewater Fe production or consumption ($R_{\text{red}}^{\text{Fe}}$) was estimated by fitting the $[\text{Fe}]$ profiles (Figure 3e–g) using the inverse modeling approach described for As in section 4.2, i.e., As was replaced by Fe in Eq. (3) (see Chappaz *et al.*, 2008 for details). Values of $R_{\text{red}}^{\text{Fe}}$, calculated for the depths of As removal in zone 1 of Lake Tantaré sediments (see Table 3) were always <0 (data not shown). Therefore, we assumed that As release by the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides contributed negligibly to $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ in the zone where As was removed from porewaters, and we neglected the term $N_{\text{av}} R_{\text{red}}^{\text{Fe}}$ in Eq (4).

The mean value of $k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ obtained with Eq (4) for all three sampling dates in Lake Tantaré is $0.12 \pm 0.03 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Table 3). To our knowledge, no other values of $k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ for the adsorption of As onto Fe oxyhydroxides have been reported for sediments. However, several laboratory studies of As adsorption onto Fe oxyhydroxides, in which the concentrations of Fe oxyhydroxides were in large excess compared to those of As, provide curves of $[\text{As}]$ removal versus reaction time (Fuller *et al.*, 1993; Raven *et al.*, 1998; Redman *et al.*, 2002; Banerjee *et al.*, 2008). Assuming that As consumption in these experiments is first-order with respect to both As and Fe oxyhydroxides concentrations, we graphically estimated laboratory-derived $k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ values. For simple systems where only As was incubated with Fe

oxyhydroxides, values of $k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ obtained (35–375 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) are 2–3 orders of magnitudes larger than our field-derived value of $0.12 \pm 0.03 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. On the other hand, we estimate from the work of Redman *et al.* (2002) that the addition of 10 mg C L^{-1} of NOM to hematite suspensions decreased $k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ from 360 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ to 3.4 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, which is only 30-fold higher than our *in situ* measured value. The low $k_{\text{ads}}^{\text{As}}$ value derived from Redman *et al.* (2002) cannot be compared directly with our *in situ* value because the hematite (Fe_2O_3) they studied should have a different reactivity towards NOM than the ferrihydrite found in the Fe-rich diagenetic material from Lake Tantaré (Tipping, 1981). Moreover, the temperature in their experiments (22 °C) was higher than in Lake Tantaré's bottom water (~4 °C), which would increase the value of the rate constant. The important point, however, is that the presence of NOM strongly reduces the rate of As adsorption onto Fe oxyhydroxides. According to Redman *et al.* (2002), this slowing down of the As adsorption rate could be due: (i) to a reduction in available surface adsorption sites resulting from coagulation of the Fe oxyhydroxides by NOM or simply from occupation of these sites by NOM, and (ii) to its dependence on NOM desorption from the Fe oxyhydroxides. Therefore, we propose that diagenetic coupled transport-reaction models should not take for granted that adsorption reactions involving As in aquatic systems have fast kinetics, i.e., that they are at equilibrium (e.g., Postma *et al.*, 2007). Instead, they should consider the possibility of slow kinetics of adsorption and use field-derived rate constants.

4.4. Reactions controlling As mobility under sulfidic conditions

Diagenetic modeling of the porewater As profiles reveals zones of As removal when $\Sigma\text{S}^{\text{II}}$ concentrations are $\geq 0.1 \mu\text{M}$ (Figures 5 and 6). To test if the precipitation of pure As phases such as arsenolite or claudelite ($\text{As}_2\text{O}_3(\text{s})$), orpiment ($\text{As}_2\text{S}_3(\text{s})$), realgar ($\text{AsS}(\text{s})$) or amorphous As sulfide ($\text{As}_2\text{S}_{3\text{am}}(\text{s})$) could explain As removal, as reported in other studies (McCreadie *et al.*, 2000; O'Day *et al.*, 2004), we calculated the SI of porewaters with respect to these solids (reactions 11 to 15 in Table 4). We found that the overlying waters and

porewaters of all of our lakes were always undersaturated by several orders of magnitude with respect to all As oxide or sulfide phases ($SI \leq -6.2$).

Another As sequestration mechanism that has been examined in the literature is its adsorption onto $FeS_{(s)}$ (Farquhar *et al.*, 2002; Bostick and Fendorf, 2003; Bostick *et al.*, 2004; Wolthers *et al.*, 2005; Wilkin and Ford, 2006). To our knowledge, the only study that provides usable equilibrium constants is that of Wolthers *et al.* (2005); they reported that for pH values ranging between 5.5 and 8.5, the adsorption of As onto disordered mackinawite ($FeS_{m(s)}$) was best predicted by linear adsorption isotherms with K_D values of 2 and 9 L g^{-1} for As^{III} and As^V , respectively ($K_D = [As]/\{As-FeS\}$, where $\{As-FeS\}$ is the concentration of As adsorbed onto $FeS_{m(s)}$). We verified the saturation state of our porewaters with respect to disordered mackinawite (reaction 16 in Table 4) using the K_{sp} value of $10^{-3.5}$ provided by Rickard (2006); results indicate that porewaters reach saturation ($SI = 0$) with respect to disordered mackinawite in each lake over certain depth intervals (Figures 5m-p and 6g and h). It should be noted that at these depths, porewaters remain undersaturated with respect to greigite ($Fe_3S_4_{(s)}$; $SI \leq -3$) and supersaturated by several orders of magnitude with respect to pyrite ($FeS_2_{(s)}$; $SI \geq 11$). We thus assume that the equilibrium of porewaters was occurring with respect to mackinawite and not to the other two iron sulfides, as previously suggested by Davison (1991) for freshwaters. The equilibrium of porewaters with respect to poorly crystallized iron sulfides, such as amorphous $FeS_{(s)}$ or disordered mackinawite, is consistent with AVS being found at the same depths in the sediments (Figure 2i-l). We estimated K_D values for our sediments, using the values of $\{As\}$ in excess of the background concentration deeper in the cores (mol per g of sediments) divided by the AVS concentration (g FeS per g of sediment) as an estimation of $\{As-Fe\}$; the average K_D values ($\pm SD$) over the zones of As removal are given in Table 3.

To examine if adsorption of As onto $FeS_{m(s)}$ is a plausible mechanism for As removal from sulfidic porewaters, the profiles of As consumption/production were compared to those of As speciation using Models 1 and 2 and of saturation index with respect to $FeS_{m(s)}$ (Figure 5e-p and Figure 6c-h). If allowance is made for errors in the calculations of SI and As speciation and in the depth definition of the As removal zones, we observe that for all the

lakes and sampling dates, the removal of As from sulfidic porewaters occurs over depth intervals where: (i) porewater is saturated with respect to disordered mackinawite and (ii) As^{V} oxythioanions dominate As speciation predicted by Model 2.

Indeed, As removal from the sulfidic porewaters of Lake Tantaré in July 2003 and September 2003 and from those of Lake Du Syndicat (Figure 5i, j, and l) occurred over depth intervals where the $\text{HAs}^{\text{V}}\text{S}_3\text{O}_2^-$ species dominated predicted As speciation (Figure 5e, f and h) and where porewater was saturated with respect to $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ (Figure 5m, n and p). Consistent with this interpretation, no As removal zones were found for Lake Tantaré between 0.5 and 9.5 cm in August 2004 (Figure 5k) because porewaters remained undersaturated with respect to $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ (Figure 5o) and As speciation was predicted to be dominated by $\text{As}^{\text{III}}(\text{OH})_3^0$ (Figure 5g).

In Lake Bédard, As was removed from porewaters only over the depth interval where an As^{V} oxythioanion prevailed over arsenite species (−0.7 to 0.5 cm; Fig 6e and Table 3), even if porewaters were saturated or slightly supersaturated with respect to $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ (Figure 6g) over the whole sampling depth. In other words, we infer that between 0.5 cm and 9.5 cm, As removal did not occur because arsenite dominated As speciation. In Lake Holland, As was removed from the sulfidic porewaters in zone 1 located close to the sediment–water interface (−0.5 to 1.1 cm; Figure 6f and Table 3) and in zone 3 at 8.3–9.5 cm depth. Over these two zones, porewaters were saturated or close to saturation with respect to $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ (Figure 6h) and the species $\text{HAs}^{\text{V}}\text{S}_3\text{O}_2^-$ and $\text{As}^{\text{V}}\text{S}_4^{3-}$ were predicted to be prevalent. Between these two zones, $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ dissolved as shown by porewaters undersaturation in Figure 6h and As was released to porewaters as evidenced by a zone of slightly positive $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ values.

It should be stressed that Model 1 does not offer such a consistent interpretation of all our datasets as does Model 2. For example, it would fail to explain why As removal occurs only close to the sediment–water interface in Lake Bédard, while porewaters are saturated with respect to $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ over the whole sampling interval. The above interpretation of the various profiles points to adsorption of As^{V} species to $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ as a plausible mechanism for As removal from sulfidic porewaters. The K_{D} values that we calculated at depths corresponding to As removal vary between $5 \pm 2 \text{ L g}^{-1}$ and $32 \pm 2 \text{ L g}^{-1}$ (Table 3); these values are of the same

order of magnitude as the value of 9 L g^{-1} reported by Wolthers *et al.* (2005) for the adsorption of As^{V} onto disordered mackinawite and provide additional support to our proposed mechanism for As removal from porewaters. However, the inferred mechanism of As adsorption onto $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ needs to be validated by further measurements in a variety of natural environments and by laboratory experiments with well characterized $\text{FeS}_{\text{(s)}}$ sorbent and As sorbate.

4.5. Anthropogenic imprint on the sedimentary record

For Lakes Tantaré, Bédard and Holland, where sediment mixing was negligible, the $\{\text{As}\}$ depth profiles (Figure 2a, c, and d) represent the sum of: (i) $\{\text{As}\}$ at the time of deposition and (ii) As released from or added to the sediment due to diagenesis during burial (hereafter called $\{\text{As}\}_{\text{diag}}$). Even though As undergoes significant post-depositional redistribution during early diagenesis, $\{\text{As}\}_{\text{diag}}$ can be estimated as (Couture *et al.*, 2008):

$$\{\text{As}\}_{\text{diag}} = - \int_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{\text{net}}^{\text{As}}}{\text{DBD} \times v_s} dx \approx - \sum_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{\text{net}}^{\text{As}}}{\text{DBD} \times v_s} \Delta x \quad (\text{Equation 5})$$

where v_s is the sedimentation rate (mm yr^{-1}), x_i is depth of the sediment layer, the maximum depth being 10 cm. We therefore assumed that sizeable As remobilisation and redistribution only take place above 10 cm depth, given that most important primary early diagenetic reactions, including sulfate reduction, were already completed above that horizon. As concentration in the sediment particles at the time of deposition ($\{\text{As}\}_{\text{hist}}$) is then obtained by subtracting $\{\text{As}\}_{\text{diag}}$ from measured $\{\text{As}\}$, and the flux of atmospheric As (J_{As}) from anthropogenic sources delivered to the lake surface can be estimated as:

$$J_{\text{As}} = \left(\{\text{As}\}_{\text{hist}} - \{\text{As}\}_{1850} \right) \times \omega \times \frac{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{atm}}}{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}} \quad (\text{Equation 6})$$

where ω is the sediment mass accumulation rate ($\text{mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), $\{\text{As}\}_{1850}$ is the average pre-1850 $\{\text{As}\}_{\text{hist}}$ at the sampling site, ${}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}$ is the inventory of unsupported ${}^{210}\text{Pb}$ in the

sediment cores (Table 1) and $^{210}\text{Pb}I_{\text{atm}}$ is the cumulative atmospheric input of ^{210}Pb , which was assumed to be identical to the average inventory of $^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ in soils on the Precambrian Shield in Eastern Ontario (0.44 Bq cm^{-2} ; Cornett *et al.*, 1984). The ratio $^{210}\text{Pb}I_{\text{atm}}/^{210}\text{Pb}I_{\text{sed}}$ in Eq. (6) allows correcting for lake-specific processes such as sediment focusing and loss of As by lake outflow (Kada and Heit, 1992); such a correction implies that As and ^{210}Pb react similarly with particles. Values of J_{As} were not calculated for Lake Du Syndicat because sediment mixing occurred in this lake (see Electronic Annex).

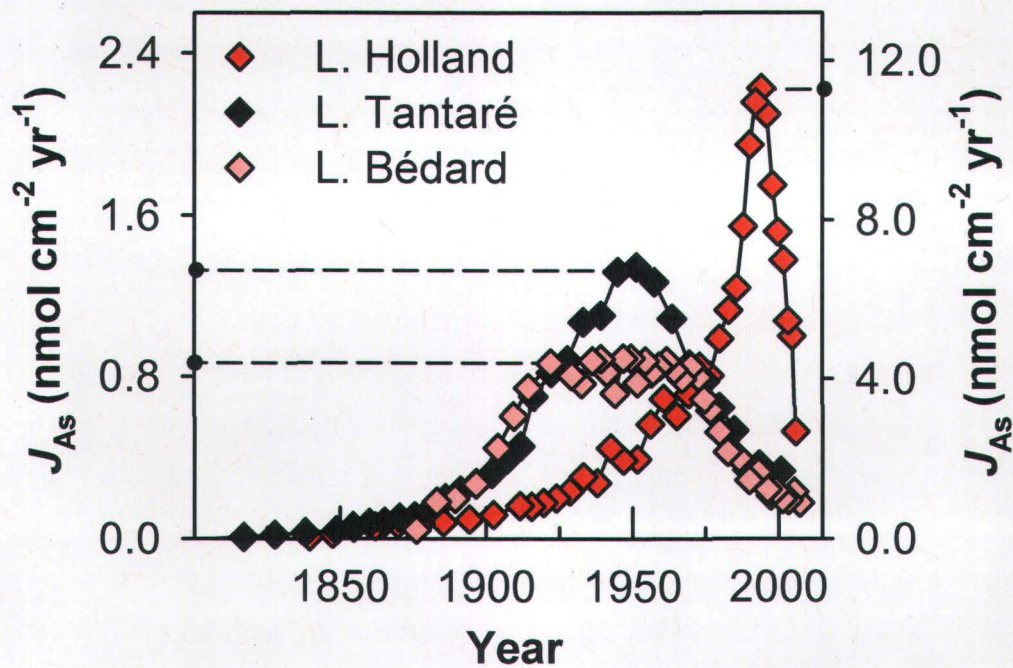


Figure 8. Chronological records of anthropogenic As fluxes (J_{As}) to the surface of Lakes Tantaré, Bédard and Holland.

Temporal trends of J_{As} were very similar in Lakes Tantaré and Bédard although the maximum value was 34% lower in Lake Bédard than in Lake Tantaré (Figure 8). In both lakes, which are located only 40 km apart, J_{As} increased from ~1850, peaked in the 1950s and then decreased by almost 90% to the present time value. Based on a positive correlation between J_{As} and the depositional flux of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lake Tantaré sediments, the maximum value in the 1950s was previously attributed to coal burning for house heating and industrial purposes, which peaked in mid-20th century in Eastern Canada (Couture *et al.*, 2008). In Lake Holland, which is located only 8 km from Murdochville where a non-ferrous metal smelter was operated during several decades, much higher As depositional fluxes were recorded (Figure 8). Production at the smelter began in 1950 and reached its maximum just before the plant was temporally shut down in the 1980s. When production restarted in 1989, metal emissions into the atmosphere were reduced as a result of new technology implementation. Consistently, the depositional flux of As in Lake Holland increased significantly after the mid-20th century, reached a maximum during the 1980s and diminished markedly after that, indicating that the smelter was the main source of the As contamination.

5. CONCLUSIONS

Adsorption of As onto diagenetic Fe oxyhydroxides controls As mobility at the vicinity of the sediment–water interface of the two lakes with an oxygenated hypolimnion. Recycling of As due to its release to the porewaters by the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides upon sediment burial, followed by its upward migration and its adsorption onto the freshly formed Fe oxyhydroxides is responsible for the As enrichment observed in the surface sediments of these lakes. Peaks in [As] porewater profiles and inverse diagenetic modeling suggest that As adsorption onto the authigenic Fe oxyhydroxides is relatively slow, in contrast with laboratory adsorption experiments carried out with pure As solutions. We infer, based on the report that NOM greatly decreases the rate of As adsorption onto hematite (Redman *et al.*, 2002), that the presence of natural organic matter in our lake sediments is responsible for the

slow adsorption of As onto authigenic Fe oxyhydroxides. In line with the work of Redman *et al.* (2002), further experiments should be performed to evaluate the importance of natural organic matter in slowing down As adsorption onto Fe oxyhydroxides representative of the authigenic forms present in lake sediments (e.g., ferrihydrite, lepidocrocite). We suggest that kinetic treatment of As adsorption onto Fe oxyhydroxides be considered in the development of coupled reaction-transport models to describe As behavior in sediments.

In contrast to the other previously published models, the thermodynamic model proposed by Helz and Tossell (2008), identified as Model 2 in this study, allows for the formation of As^V thioanions in sulfidic waters. Our field-derived observations are that As removal in sulfidic waters occurred only when As^V oxythioanions were (according to Model 2) an important fraction of total dissolved As and when saturation with respect to FeS_{m(s)} was reached. Based on these findings, we infer that adsorption of As^V onto poorly crystalline Fe sulfide stands as a plausible mechanism for As removal from the sulfidic waters of all the lakes studied. This inference has potential implications for As transport in anoxic waters and should be tested in a wider variety of natural environments. It should also be supported by measurements of dissolved As speciation and by characterization of the nature of the sorbent and of the redox state of solid As in sulfidic environments.

Acknowledgments—We thank R. Rodrigue, L. Rancourt, M.G. Bordeleau and P. Fournier for research assistance, three anonymous reviewers and C. Paniconi for critical comments and K. Mueller for editing the manuscript. This work was supported by grants to C.G. and A.T. from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies. Permission from the Québec Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs to work in the Tantaré Ecological Reserve is gratefully acknowledged.

6. ELECTRONIC ANNEX

6.1. Sediment dating

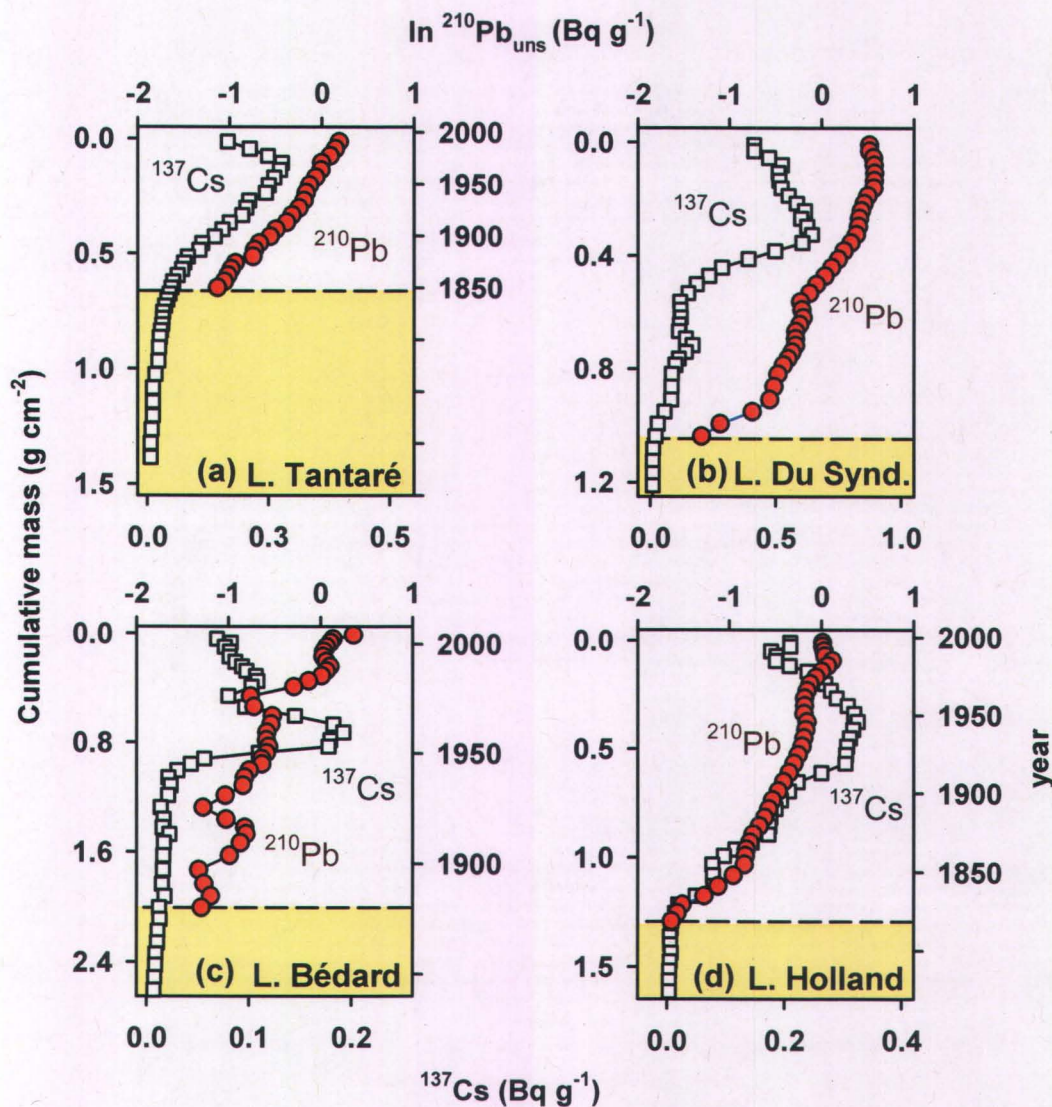


Figure EA1. Plots of \ln unsupported ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$) and of ^{137}Cs as a function of cumulative mass of sediments for lakes Tantaré (a), Du Syndicat (b), Bédard (c) and Holland (d). Dates are derived from ^{210}Pb geochronology. The dashed line represents the depth below which unsupported ^{210}Pb activity is undistinguishable from that of ^{214}Pb .

6.1.1. Methods

Aliquots of dried sediment were placed in sealed vials at least 1 month before the measurements in order to achieve secular equilibration of ^{222}Rn and ^{214}Pb with ^{226}Ra . The activities of ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^{214}Pb were measured by gamma spectrometry (Appleby *et al.*, 1986; Schelske *et al.*, 1994) and corrected for sample geometry and self-absorption (Appleby *et al.*, 1992; Appleby and Piliposian, 2004). Unsupported ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$) activity was obtained by subtracting ^{214}Pb activity from that of ^{210}Pb . Figure EA1 displays the distribution of ^{137}Cs and $^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ as a function of cumulative mass (m_c) of sediments. The dry bulk density (DBD; g cm^{-3} of whole sediment), required to obtain m_c , was calculated from our measured sediment C_{ORG} and water content, as described by Avnimelech *et al.* (2001); for this calculation, we assumed that the content of organic matter was twice that of C_{ORG} (Buffle, 1988) and that the densities of the mineral and organic matter components of the sediments were 2.65 and 1.25 g cm^{-3} , respectively. Sediment dating and sediment mass accumulation rates (ω ; $\text{mg cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$) were obtained as described below.

6.1.2. Lake Tantaré

The linear decrease of $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ vs m_c suggests that bioturbation has a negligible impact on the sedimentary records in this lake; the negligible impact of bioturbation is discussed in details by Laforte *et al.* (2005). The plot of $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ vs m_c in Lake Tantaré shows two linear segments, which indicate that ω varied at some point in time. For this basin we used the Constant Initial Concentration (CIC) model (Appleby, 2001) model to interpret the $^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ data; this model assumes that the sediments had a constant initial $^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ concentration, but allows ω to vary over time. The ^{137}Cs profile in Lake Tantaré sediments does not exhibit a sharp peak suggesting, as often found in other lakes, that ^{137}Cs was redistributed subsequent to its deposition (e.g., Crusius and Anderson, 1995). The range found for ω was 4.0–7.3 $\text{mg cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$.

6.1.3. Lake Bédard and Holland

Likely due to the seasonally anoxic condition of the bottom water of Lake Bédard and Holland, we did not observe the presence of benthic animals, tubes, or burrows when we subsampled our cores from these lakes. Assuming negligible sediment mixing, the $^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$

profiles were interpreted with the Constant Rate of Supply (CRS) model (Appleby, 2001). According to the ^{210}Pb geochronology, the sharp ^{137}Cs peak in Lake Bédard sediments (Figure EA1c) occurs in 1964 (± 3), consistently with the maximum fallout of this artificial radionuclide in 1963. In contrast, the ^{137}Cs profile for Lake Holland (Figure EA1d) shows evidence of some post-depositional redistribution (wider peak, shallower than predicted from the ^{210}Pb geochronology; Crusius and Anderson, 1995). Ranges found for ω were 2.4–46.8 $\text{mg cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$ and 4.5–15.7 $\text{mg cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$ for Lake Bédard and Holland, respectively.

6.1.4. Lake Du Syndicat

In the perennially oxygenated Lake Du Syndicat, the relatively constant activity of $^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ down to 4 cm (0.188 mg cm^{-2}) suggests that sediment mixing is not negligible (Figure EA1b). In the absence of data on benthic organisms for these sediments, we have not attempted to reconstruct the historical As sedimentary profiles from the values of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ (see Section 4.5). Consequently ω was not calculated for this lake, because it is not needed for the interpretation of our data.

6.2. Characteristic times

The characteristic times can be defined as follows:

$\tau_A = l/v_s$, where l is the thickness (cm) of the zone considered and v_s is the sedimentation rate (cm s^{-1}).

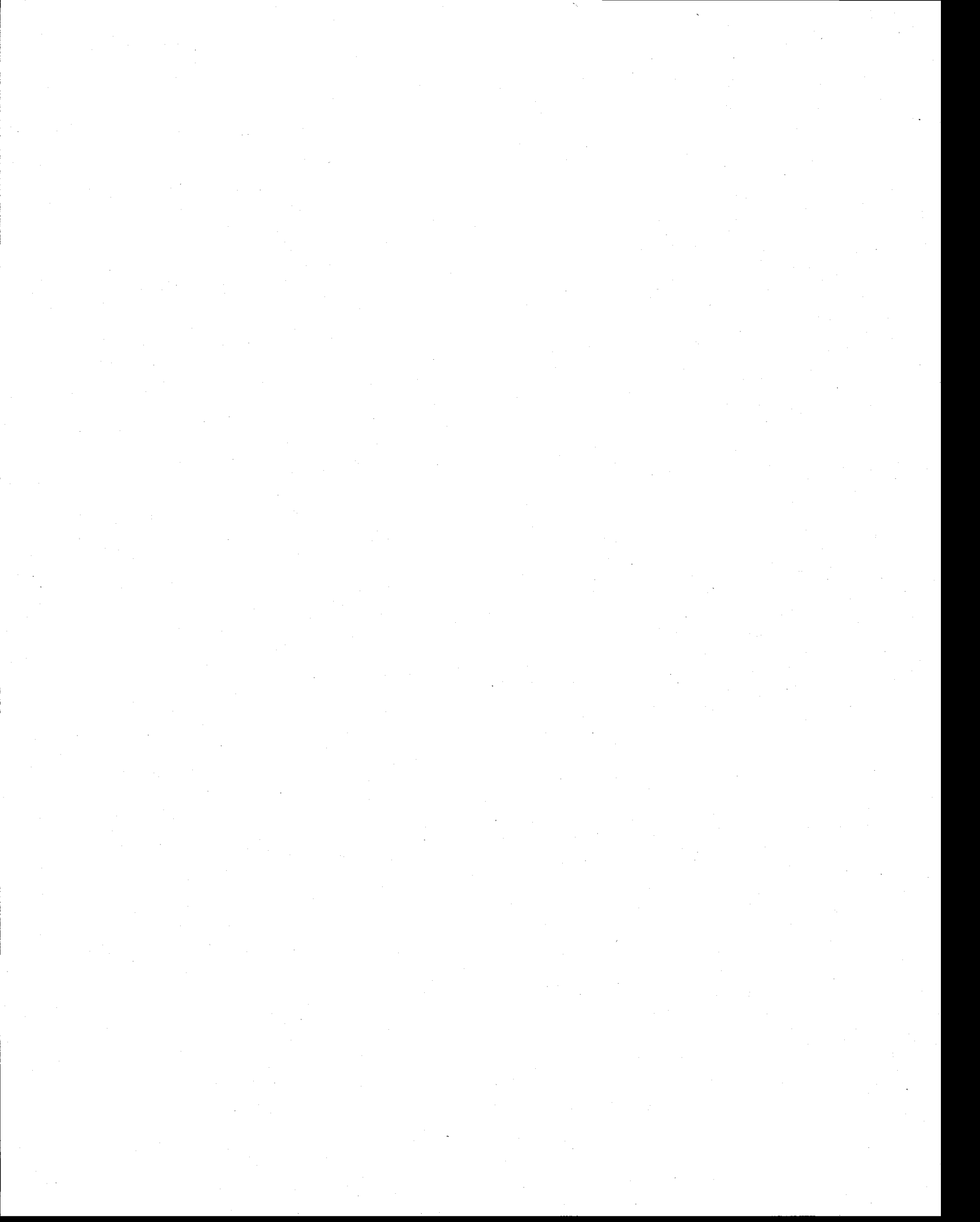
$\tau_D = l^2/D_s$, where D_s is the effective diffusion coefficient.

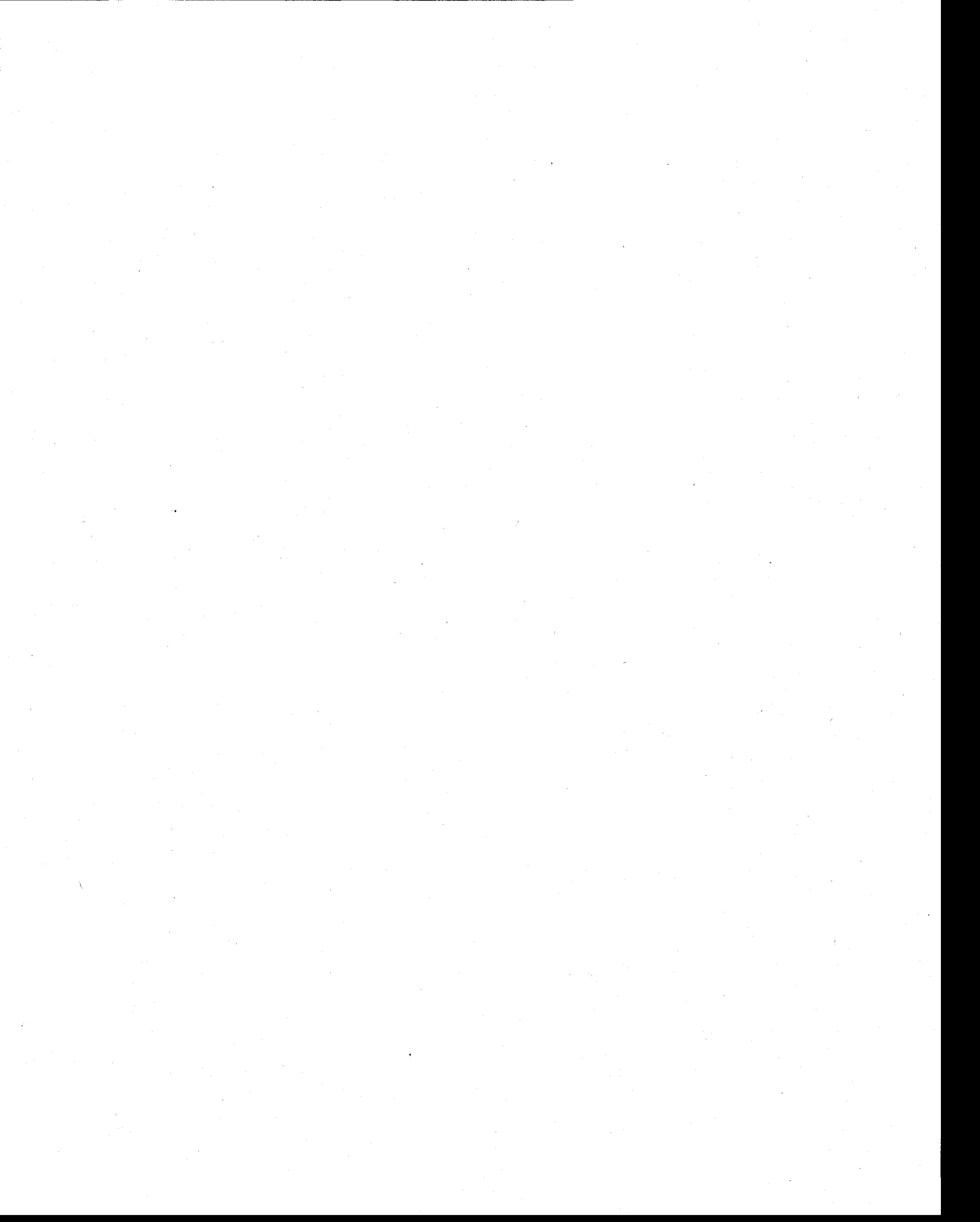
$\tau_R = [\text{As}]/R_{\text{net}}^{\text{As}}$, where $[\text{As}]$ is the dissolved As concentration and $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ is the net rate of porewater As production/consumption.

$\tau_S \sim 6.5 \times 10^6 \text{ s}$

Table EA1. Ratios of the characteristic times of a seasonal change (τ_S), diffusion (τ_D) and sedimentation (τ_A) over the characteristic times of reaction rates (τ_R) for each lake calculated over the depth of the zones defined by the diagenetic model.

Sampling Site	Zone No.	τ_S/τ_R	τ_D/τ_R	τ_A/τ_R
Tan. July 03	1	93	11	5 700
	2	40	5	2 500
	3	5	5	700
Tan. Sept. 03	1	180	20	11 200
	2	50	6	3 000
	3	55	6	3 400
	4	15	25	3 200
Tan. Aug. 04	1	100	11	6 000
	2	20	3	1 200
	3	6	7	400
Du Syndicat	1	35	4	1 300
	2	65	8	2 500
	3	4	0.5	200
Bédard	1	40	4	1 900
	2	0.9	2	200
Holland	1	15	2	500
	2	2	2	200
	3	15	1	400





ARTICLE 2

Chronology of Atmospheric Deposition of Arsenic Inferred from Reconstructed Sedimentary Records

Publié en 2008 dans *Environmental Science & Technology* 42 (17): 6508–6513.

DOI: 10.1021/es800818j

Raoul-Marie Couture, Charles Gobeil et André Tessier²

² Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, 490 de la Couronne, Québec (QC), G1A 9A9, Canada.

ABSTRACT

Vertical distributions of As, Fe and organic C were determined in dated (^{210}Pb and ^{137}Cs) sediment cores obtained from two adjacent basins (one perennially oxic and the other seasonally anoxic) of an oligotrophic headwater lake where atmospheric deposition is the only input of anthropogenic As. Despite similar sources in the two basins, the As profiles in the sediments differed markedly. Differences include: i) As concentrations increased sharply upward close to the sediment surface in the perennially oxic basin due to scavenging of upward diffusing As by Fe oxyhydroxides, whereas they decreased in the seasonally anoxic basin where As scavenging by Fe oxyhydroxides did not occur, and ii) the magnitude and position of major sub-surface As maxima differed between the two basins. We applied a one-dimensional transport-reaction equation to porewater As concentration profiles obtained at the two sites to estimate sedimentary As concentrations at the time of deposition as well as subsequent addition or removal of As at various sediment depths. By multiplying As concentrations at the time of deposition by sediment mass accumulation rates, we were able to estimate variations in As fluxes at the sediment surface over the last two centuries. These fluxes were then transformed into atmospheric As deposition fluxes by applying a correction for basin-specific processes using the ratio of expected atmospheric deposition to measured unsupported ^{210}Pb inventories at the sampling sites. The resulting chronological profiles of atmospheric fluxes of As deposition are similar in both basins, and are consistent with both the history of specific markers for coal combustion and direct historical measurements of As in dry and wet atmospheric deposition in rural areas of North America. We conclude that the history of As inputs can be reconstructed from As sedimentary records using appropriate corrections for diagenesis and basin-specific processes.

1. INTRODUCTION

Sediments from lacustrine environments are among the most commonly used archives to assess contemporary changes in trace element inputs at the earth's surface (e.g., Biester *et al.*, 2007; Yang and Rose, 2005; Grahn *et al.*, 2006). However, interpreting an element's sedimentary record in terms of temporal variations in its atmospheric deposition is complex because several processes other than deposition contribute to shaping the measured record (Boudreau, 1999). Temporal changes in sediment mass accumulation rate, in scavenging by settling particles and in sediment focusing (Kada and Heit, 1992), as well as post-depositional mobility of the element due to particle mixing and to transport of its dissolved species by diffusion, biodiffusion and bioirrigation can influence sediment profiles (e.g., Carignan and Nriagu, 1985; Boudreau, 1997). The accurate reading of sedimentary records therefore depends on our ability to take into account these processes.

In this study, we corrected for the above mentioned processes the sedimentary records of two adjacent lake basins, one perennially oxygenated and the other seasonally anoxic, which allowed us to reconstruct chronological variations in the atmospheric deposition of arsenic (As). Even though this mobile and redox-sensitive metalloid (Edenborn *et al.*, 1986; Belzile and Tessier, 1990; Smedley and Kinniburgh, 2002) has been identified as a global pollutant (Pacyna and Pacyna, 2001), temporal trends in its fluxes at a regional scale are not well defined.

2. METHODS

2.1. Study site

This study took place in Lake Tantaré ($47^{\circ}04'15''$ N, $71^{\circ}33'42''$ W), a headwater oligotrophic lake located in an ecological reserve, 38 km Northwest of Québec, a city of about 500,000 inhabitants in the Province of Québec, Canada (Figure 1). Atmospheric deposition is the only input of anthropogenic As to this lake, whose uninhabited watershed has been negligibly impacted by wood harvesting or wildfires. Lake Tantaré has four basins separated by shallow sills. The two westernmost basins were sampled at their deepest site: Basin A (max. depth 15 m) is perennially oxic and Basin B (max. depth 21 m) exhibits marked seasonal redox variations.

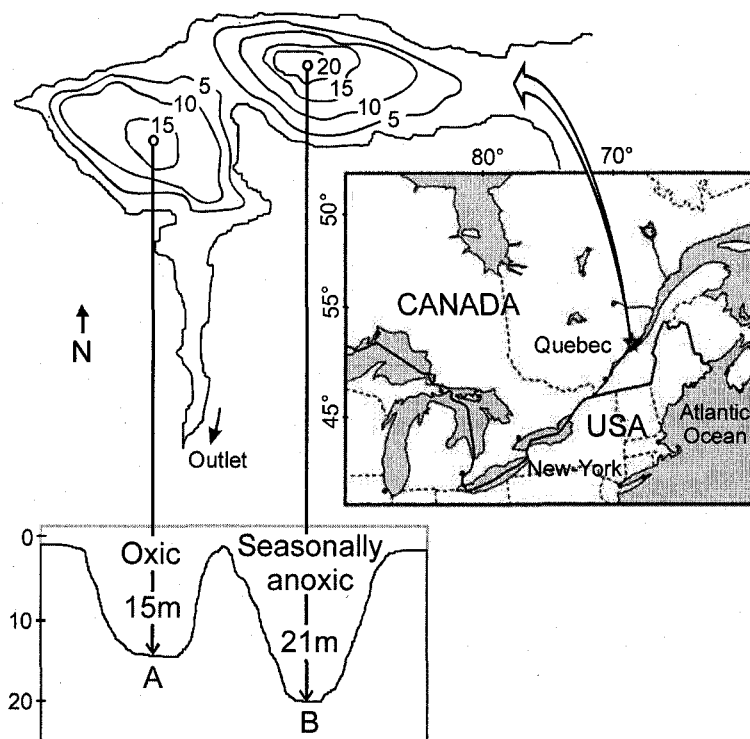


Figure 1. Location of Lake Tantaré and bathymetry of the two sampled basins. The sampling sites are indicated by open circles.

2.2. Sampling

Sediment porewater was collected by *in situ* dialysis at 1-cm intervals from 5 cm above the sediment-water interface to 10 cm below as described by Carignan *et al.* (1994) and Alfaro-De La Torre and Tessier (2002). Porewater sampling occurred in July 2003, September 2003 and August 2004 in Basin A and in September 2006 and July 2007 in Basin B. Near bottom O₂ concentrations, measured using an YSI Model 58 dissolved O₂ meter, were >3.8 mg L⁻¹ at all sampling date in Basin A, whereas they were <0.01 mg L⁻¹ in September 2006 and >4.0 mg L⁻¹ in July 2007 in Basin B. At each of the sampling sites and dates, six dialysis samplers (peepers) were inserted in sediments by divers and left to equilibrate for 21 days. Upon retrieval, the peepers were sampled as described by Alfaro-De la Torre and Tessier (2002) in order to determine three independent profiles of pH and As, Fe, Mn, Ca, K, Mg, Na, sulfide ($\Sigma S(-II)$), SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, dissolved organic carbon and dissolved inorganic carbon concentrations. Sediment cores were collected at the porewater sampling sites by divers using butyrate tubes with an internal diameter of 9.5 cm in July 2003 and September 2006 in Basins A and B, respectively. They were extruded within 2 hours and sectioned at 0.5-cm intervals to a depth of 15 cm and then at 1-cm intervals to a depth of 25 cm. These sediment samples were freeze-dried and stored in polyethylene containers.

Chemical analyses. Total porewater As concentrations were determined by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS, Perkin-Elmer 2100 spectrometer) according to Nielsen and Hansen (1997), using a volume-based flow injection procedure (FI, Perkin-Elmer Model FIAS 400 flow injection unit with a five port FI-valve). The detection limit (3 SD of blank solutions) was 0.18 nM. Analytical relative standard deviation (RSD), as determined from replicate analysis ($n = 10$) of the reference material solution SLRS-4 (National Research Council of Canada), whose certified As concentration (9.1 ± 0.8 nM) is of the same order of magnitude as those measured in porewater (1–14 nM), was $\pm 2\%$. The mean of our measured values was 3% lower than the certified value. Analytical protocols used to measure sulfide, major cations and anions, dissolved organic and inorganic carbon in porewater are given by Laforte *et al.* (2005).

Freeze-dried sediment aliquots were ground, homogenized and digested on a hot plate with ultra-pure HNO₃, HClO₄ and HF. After complete digestion, the acids were evaporated to near dryness and the residues were re-dissolved in 0.2 N HNO₃ (McLaren *et al.*, 1995). Arsenic concentrations in the final solutions were also determined by FI-HG-AAS. The analytical precision, determined from replicate analysis ($n = 6$) of the reference sediments MESS-3 and PACS-2 (National Research Council of Canada), whose certified As concentrations (283 ± 15 and 349 ± 20 nmol g⁻¹, respectively) are of the same order of magnitude as those measured in Lake Tantaré sediments ($75\text{--}230$ nmol g⁻¹), was $\pm 2\%$ and $\pm 4\%$, respectively. The means of our measured values were 5% and 2% larger than the certified values for MESS-3 and PACS-2, respectively. The analytical protocols used to measure the other elements and isotopes (Al, Mn, Fe, organic carbon (C_{org}), ²¹⁰Pb, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi and ¹³⁷Cs) in the solid phase are given by Chappaz *et al.* (2008).

Sediment dating. Figure 2(a and b) displays the plots of ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb unsupported by the radioactive decay of ²²⁶Ra (²¹⁰Pb_{uns}) as a function of cumulative mass (m_c). The dry bulk density (DBD; g cm⁻³ of whole sediment), required to obtain m_c , was calculated from our measured sediment C_{org} and water content, as described by Avnimelech *et al.* (2001); for this calculation, we assumed that the content of organic matter was twice that of C_{org} (Buffle, 1988) and that the densities (ρ , g cm⁻³) of the mineral and organic matter components of the sediments were 2.65 and 1.25 g cm⁻³, respectively. For Basin B, the plot of \ln ²¹⁰Pb_{uns} vs m_c is linear (Figure 2b), indicating that we can use the CF-CS (Constant Flux-Constant Sedimentation; ref Robbins, 1978) model to date the sediments and determine the sediment mass accumulation rate (ω ; mg cm⁻² yr⁻¹). The date it provides for the sharp ¹³⁷Cs peak in Basin B sediments (1961 ± 3) is in good agreement with the known occurrence of the maximum atmospheric fallout of this radionuclide from nuclear weapon tests (1963 ± 2). In contrast, the plot of \ln ²¹⁰Pb_{uns} vs m_c in Basin A (Figure 2a) is not linear, which indicates that ω varied with time, thus precluding the use of the CF-CS model. Instead, for this basin we used the CIC (Constant Initial Concentration; Appleby, 2001) model to interpret the ²¹⁰Pb_{uns} data; this model assumes that the sediments had a constant initial ²¹⁰Pb_{uns} concentration, but allows ω to vary over time. The ¹³⁷Cs profile in Basin A sediments does not exhibit the sharp

peak observed in Basin B suggesting, as often found in other lakes, that ^{137}Cs was redistributed subsequent to its deposition (e.g., Crusius and Anderson, 1995). The sediment mass accumulation rate was $10.8 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in Basin B and varied between 4.0 and $7.3 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in Basin A. These rates were used throughout this study.

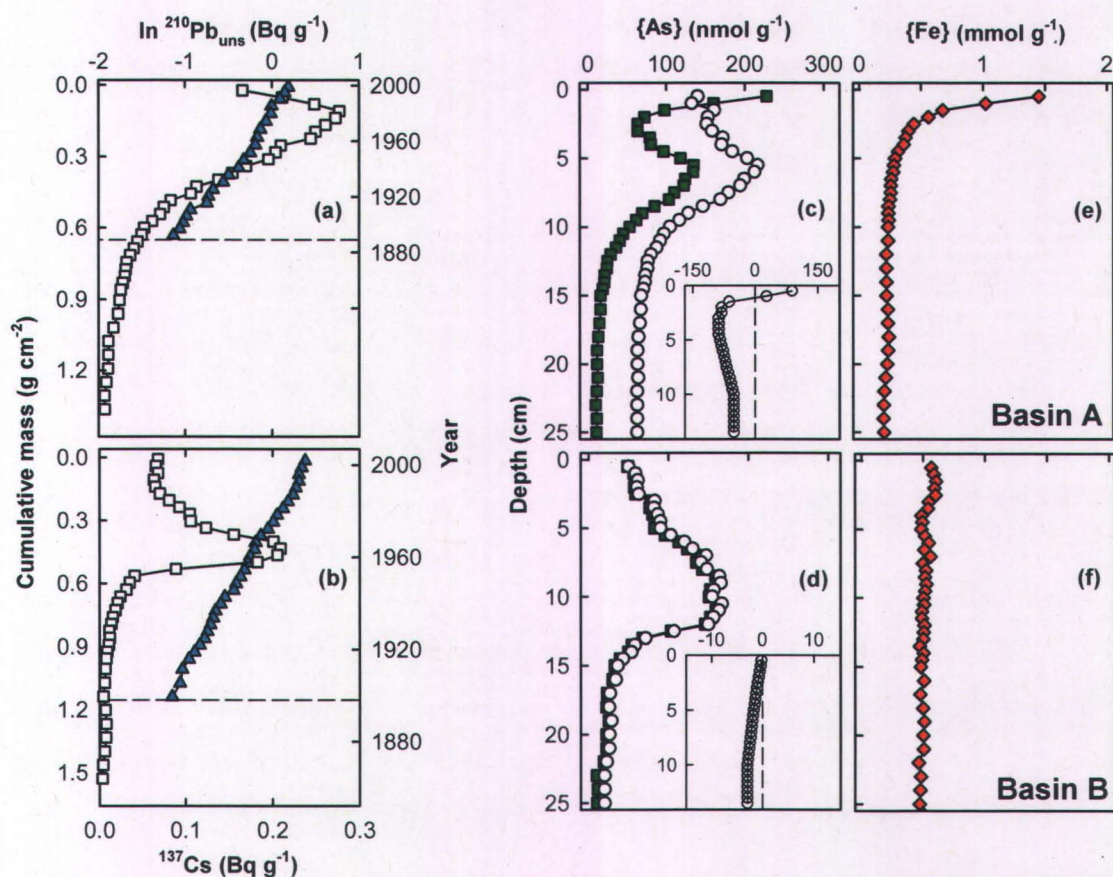


Figure 2. Panels a and b show the profiles of ^{137}Cs (open squares) and of unsupported ^{210}Pb (filled triangles) activities as a function of cumulative mass, panels c and d the depth profiles of measured (filled squares), reconstructed (open circles) and diagenetic (insets, open circles) As concentrations, and panel e and f the measured Fe concentrations (filled diamonds) in Basin A and B sediments. Dates are derived from ^{210}Pb geochronology. The dotted line represents the depth below which unsupported ^{210}Pb activity is undistinguishable from that of ^{214}Pb .

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Contrasts in the sedimentary records.

The depth profiles of measured sediment As concentration ($\{As\}_{meas}$) in Basins A and B exhibit striking differences (filled squares in Figure 2c, d). In Basin A, $\{As\}_{meas}$ increased from an average (\pm SD) background value of 11 ± 2 nmol g⁻¹ below 18 cm to a sub-surface maximum of 135 nmol g⁻¹ at 5.5 cm depth, decreased to a minimum at 2.5 cm and then increased again to reach an uppermost value of 230 nmol g⁻¹ at the sediment surface. Note that the increase in $\{As\}_{meas}$ near the sediment surface closely parallels that of measured sediment Fe concentration, $\{Fe\}_{meas}$ (Figure 2c, e). In Basin B, $\{As\}_{meas}$ increased from a background value of 19 ± 4 nmol g⁻¹ at the bottom of the core to a sub-surface maximum of 163 nmol g⁻¹ at a depth of 11 cm and then decreased progressively to 50 nmol g⁻¹ at the sediment surface. In contrast to Basin A, there were no As or Fe enrichments near the sediment surface in Basin B, which is likely due to the fact that fluctuation in redox conditions of the hypolimnion prevents the formation, near the sediment surface, of authigenic Fe oxyhydroxides to which As becomes associated. The comparison of $\{As\}_{meas}$ (Figure 2c, d) and $\{Fe\}_{meas}$ (Figure 2e, f) profiles in the upper 2 cm supports the close association of As with Fe oxyhydroxides in sediments (Devitre *et al.*, 1991; Kneebone *et al.*, 2002). The significant differences in the $\{As\}_{meas}$ profiles among the two adjacent basins subjected to identical anthropogenic inputs, but exposed to different oxygen regimes, indicate that post-depositional diagenetic redistribution of As is highly sensitive to redox conditions. These differences also illustrate that interpreting As sedimentary records in terms of historical variations of its atmospheric inputs without properly taking into account sediment diagenesis is hazardous.

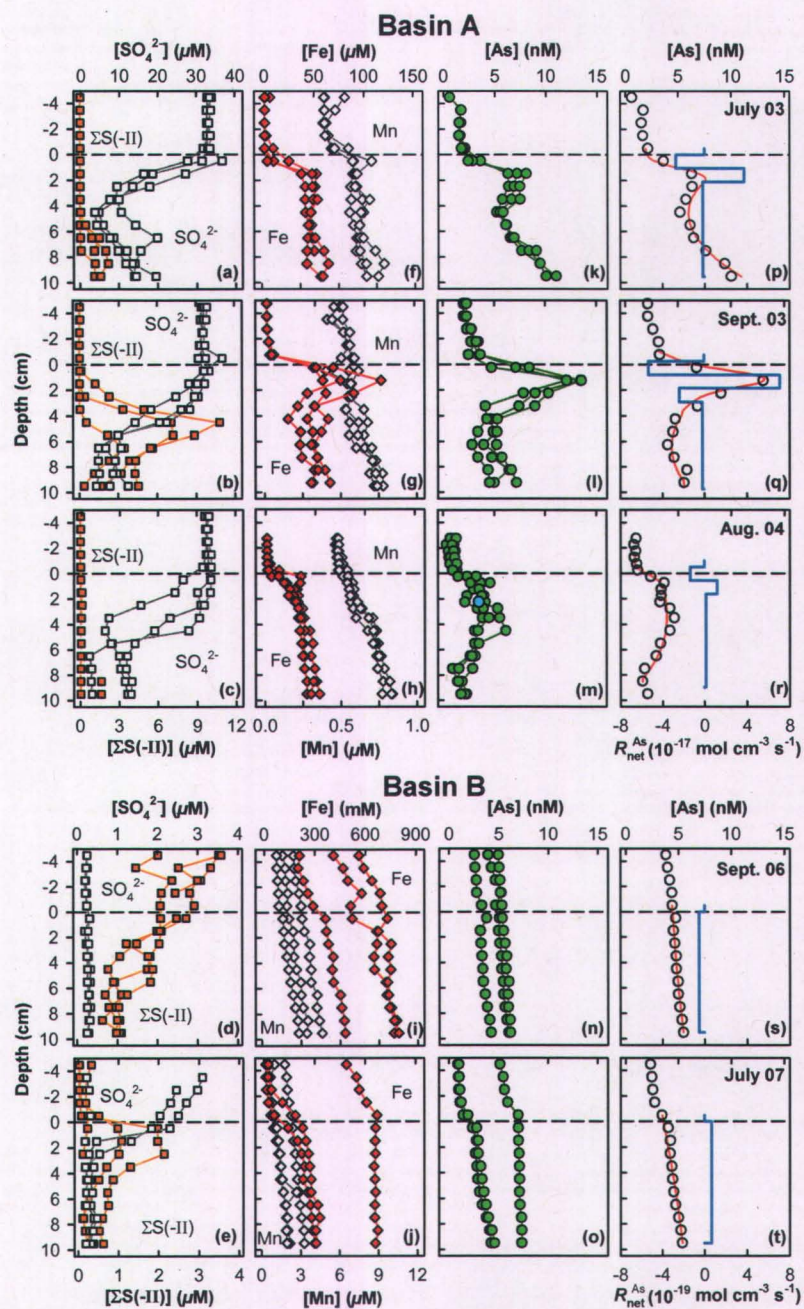


Figure 3. Triplicate porewater profiles of SO_4^{2-} and $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ (a–e), Fe and Mn (f–j) and As (k–o) concentrations, as well as the comparison of modeled and measured average ($n = 3$) porewater As concentrations (p–t) for Basin A in July 2003, September 2003 and August 2004 and for Basin B in September 2006 and July 2007. The horizontal dotted lines indicate the sediment-water interface. For the modeled profiles, the thin solid line is the PROFILE model fit and the thick solid line is the net As consumption/production rate (note the 100 fold difference in scale between Basins A and B).

3.2. Modeling porewater As profiles.

All of the nine dissolved As and Fe concentration ([As] and [Fe]) profiles measured in Basin A in July 2003, September 2003 and August 2004 show low concentrations of As (2.0 ± 0.2 nM) and Fe (1.6 ± 0.1 μ M) in the oxic overlying water and much higher values at or below the sediment-water interface, where they reach up to 13 nM and 115 μ M, respectively (Figure 3f–h; 3k–m). Parallelism between [Fe] and [As] profiles reflects their closely interrelated redox chemistry in aquatic systems. The profiles of dissolved manganese ([Mn]) are relatively featureless, in agreement with the absence of Mn oxyhydroxide formation in the acidic water of Lake Tantaré (Laforte *et al.*, 2005). The depth distributions of SO_4^{2-} and $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ in Basin A (Figure 3a–c) are consistent with the oxic hypolimnion; SO_4^{2-} decreased with depth below the sediment-water interface whereas $\Sigma\text{S}(-\text{II})$, which was close to the detection limit in the sediment overlying water, progressively increased below 2–6 cm depth in the sediments, depending on the sampling date.

Some of the porewater concentration profiles obtained in Basin B in September 2006, when bottom water was anoxic, differed somewhat from those obtained when the hypolimnion was oxic, in July 2007. For example, in the sediment overlying water, concentrations of $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ were at the μ M level in September 2006 and close to the detection limit in July 2007, whereas $[\text{SO}_4^{2-}]$ was low in September 2006 and higher in July 2007 (Figure 3d, e); both cases are consistent with changes in bottom water redox conditions. However, apart the fact that they show some lateral heterogeneity, the profiles of [As] and [Fe] display only subtle differences in vertical trends, if any, among the sampling dates (Figure 3i, j, n, and o). All of the profiles suggest a weak remobilization of As and Fe in the sediments and small diffusive fluxes of both elements across the sediment-water interface. This lack of marked differences in [As] and [Fe] profiles among the two sampling dates, even if redox conditions differed, is ascribed to the absence of significant amount of reducible Fe close to the sediment-water interface in Basin B (Figure 2f).

The measured [As] profiles shown in Figure 3k–o are the net result of: i) the reactions that release As to porewater (e.g., evidenced by a sharp peak in Figure 3l) or remove it from porewater and ii) As transport by processes such as diffusion (e.g. evidenced by an [As] gradient across the sediment-water interface in Figure 3l), bioirrigation and biodiffusion. In order to objectively define the depth intervals (hereafter called zones), where As is either released to or consumed from porewater and to quantify the net rates ($R_{\text{net}}^{\text{As}}$) of these As production/consumption reactions, we modeled our As porewater profiles with the diagenetic transport-reaction equation given by Boudreau (1997). This equation, which takes into account transport by diffusion, bioirrigation and biodiffusion, was solved numerically for $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ with the code PROFILE (Berg *et al.*, 1998b). Such an approach has been successfully applied to model porewater profiles of Pb (Gallon *et al.*, 2004), Tl (Laforte *et al.*, 2005) and Mo (Chappaz *et al.*, 2008) in the sediments of Basin A, using biodiffusion and bioirrigation coefficients constrained from field studies (Hare *et al.*, 1994; see Supporting Information). The modeling exercise, performed for the average ($n = 3$) As porewater profile at each sampling date in Basin A and B is described in the Supporting Information. The modeled [As] profiles and the zones, where As is consumed (negative $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ values) or produced (positive $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ values), are given in Table 1 and shown in Figure 3p–t. In Basin A, the code PROFILE defined a consumption zone close to the sediment-water interface, above a production zone located between 1 and 3.5 cm depth (Figure 3p–r and Table 1). This picture is consistent with the mechanism of As cycling documented for oxic lacustrine sediments (e.g., Belzile and Tessier, 1990), whereby As released to the interstitial water diffuses upwards to be scavenged by authigenic Fe oxyhydroxides. However, all upward migrating As was not fixed by authigenic Fe oxyhydroxides. Flux calculations reveal that 38%, 91% and 46% of As deposited with settling particles was returned to the overlying water of Basin A in July 2003, September 2003 and August 2004, respectively (Table 1). The seasonal differences in the As transfer from the sediment to the overlying water are related to the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides, whose intensity is presumably the highest at the end of the active biological production season, when the input of labile organic matter to the sediments is at its maximum. A portion of As

released to the porewater in the production zone also diffused downward towards another consumption zone where it likely reacted with sulfide (O'Day *et al.*, 2004).

It should be noted that in Basin B, $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ values were two orders of magnitude lower than in Basin A (Figure 3p-t and Table 1). The transport of As across the sediment-water interface accounted for a negligible fraction of the As deposited with settling particles (3%) during the seasonal anoxia of Basin B in September 2006; under oxic conditions in July 2007, it was 10%.

Table 1. $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ as a function of depth calculated by the code PROFILE for each basin and sampling date along with estimated present-day fluxes of As due to particle settling (J_S) and to the transport of dissolved As across the sediment-water interface by molecular diffusion (J_D), bioirrigation (J_I) and biodiffusion (J_B), and net As accumulation fluxes (J_{ACC})*.

Sampling date	Depth interval (cm)	$R_{\text{net}}^{\text{As}}$	J_S	J_D	J_I	J_B	J_{ACC}
		(10^{-18} mol cm $^{-3}$ s $^{-1}$)					
Basin A July 03	0-1.06	-26.9	23.7	-1.6	-7.3	-3.1×10^{-4}	14.8
	1.06-2.11	37.4					
	2.11-9.50	-1.5					
Basin A Sept. 03	-0.50-0.31	-52.9	23.7	-14.1	-7.5	-2.8×10^{-3}	2.1
	0.31-1.36	51.3					
	1.36-2.41	-23.3					
Basin A Aug. 04	-0.50-0.56	-13.3	23.7	-7.3	-3.7	-1.4×10^{-3}	12.7
	0.56-1.61	12.0					
	1.61-9.50	1.0					
Basin B Sept. 06	0-9.50	-0.05	20.3	-0.7	0	0	19.6
Basin B July 07	0-9.50	0.07	20.3	-2.0	0	0	18.3

* $J_{\text{ACC}} = J_S + J_D + J_I + J_B$. J_S values for each basin were calculated by multiplying ω by the reconstructed As concentration ($\{\text{As}\}_{\text{hist}}$ in the text) at the sediment surface. J_D , J_I and J_B values were outputs of the code PROFILE.

3.3. Quantifying post-depositional redistribution

Laforte *et al.* (2005) have shown that sediment mixing at our sampling site in Basin A is insignificant. As expected, due to the seasonally anoxic condition of the bottom water of Basin B, we did not detect the presence of benthic animals, tubes or burrows when we sub-sampled our core from this basin. This observation combined with the presence of a sharp sub-surface ^{137}Cs peak and the linear decrease of $\ln \text{}^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ vs m_c (Figure 2b) suggests that sediment perturbation at our sampling site in Basin B is improbable. Thus, assuming negligible mixing, the measured As sedimentary records (filled squares in Figure 2c, d) result only from: i) the temporal variation in As inputs to the sediment and ii) the diagenetic reactions that release As from or add it to sediments. We calculated the contribution of diagenesis to the $\{\text{As}\}_{\text{meas}}$ profiles as follows (Chappaz *et al.*, 2008):

$$\{\text{As}\}_{\text{diag}} = - \int_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{\text{net}}^{\text{As}}}{\text{DBD} \times v_s} dx = - \sum_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{\text{net}}^{\text{As}}}{\text{DBD} \times v_s} \Delta x \quad (\text{Equation 1})$$

where $\{\text{As}\}_{\text{diag}}$ is the concentration of solid As gained or lost by a layer of sediment during its burial through each of the production/consumption zones defined by the model, x is depth (positive downward), x_i is the depth of a sediment layer, and v_s is the burial rate of sediment (cm s^{-1}). To calculate $\{\text{As}\}_{\text{diag}}$ from Equation 1, we assigned to every sediment layer the average value of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ calculated from those obtained at the different sampling dates (see Table 1).

In Basin A, $\{\text{As}\}_{\text{diag}}$ reached a maximum value of 88.5 nmol g^{-1} at the sediment-water interface (inset in Figure 2c), which represented 39% of $\{\text{As}\}_{\text{meas}}$. In Basin B, the maximum value of $\{\text{As}\}_{\text{diag}}$ (-2.9 nmol g^{-1}), which was found at 10 cm depth, represents only 2% of $\{\text{As}\}_{\text{meas}}$ (inset in Figure 2d). By subtracting $\{\text{As}\}_{\text{diag}}$ from $\{\text{As}\}_{\text{meas}}$, we then reconstructed the profiles of $\{\text{As}\}$ at the time of sediment deposition (hereafter referred to as $\{\text{As}\}_{\text{hist}}$). It is obvious from the profiles of $\{\text{As}\}_{\text{hist}}$ shown in Figure 2(c, d) that the correction for the influence of diagenesis is absolutely essential in the perennially oxic basin.

3.4. Reconciling As stratigraphy in Basin A and B sediments

Following the correction for diagenesis, the reconstructed $\{As\}_{\text{hist}}$ profiles from both basins are similar in shape, but they still retain important differences in the magnitude and position of their maximum $\{As\}_{\text{hist}}$, i.e. 216 nmol g^{-1} at 6.0 cm depth in Basin A and 166 nmol g^{-1} at 12 cm depth in Basin B (open circles in Figure 2c, d). We assumed that these differences among the two basins were mainly due to different sediment mass accumulation rates and to basin-specific processes (e.g. sediment focusing and loss of As by basin outflow). To correct for the different ω values among basins, for the variations of ω with time in Basin A and for different background $\{As\}_{\text{hist}}$ values among basins, we expressed our data in the form of fluxes of anthropogenic As (J_A^{As}) delivered to the sediment surface:

$$J_A^{\text{As}} = (\{As\}_{\text{hist}} - \{As\}_{1850}) \omega \quad (\text{Equation 2})$$

where $\{As\}_{1850}$ ($64 \pm 1 \text{ nmol g}^{-1}$ and $24 \pm 3 \text{ nmol g}^{-1}$ in Basin A and B sediments, respectively) is the average (\pm SD) pre-1850 $\{As\}_{\text{hist}}$; in this equation $\{As\}_{\text{hist}} - \{As\}_{1850}$ is assumed to represent the anthropogenic As concentration. To estimate atmospheric As fluxes of anthropogenic origin ($J_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$) we took into account basin-specific processes as follows (Kada and Heit, 1992):

$$J_{\text{atm-A}}^{\text{As}} = J_A^{\text{As}} \times \frac{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{atm}}}{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}} \quad (\text{Equation 3})$$

where ${}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}$ is the inventory of ${}^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ in the sediment cores (0.365 Bq cm^{-2} for Basin A and 0.584 Bq cm^{-2} for Basin B) and ${}^{210}\text{Pb} I_{\text{atm}}$ is the cumulative atmospheric input of ${}^{210}\text{Pb}$. This latter value was assumed to be identical to the average inventory of ${}^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ in soils on the Precambrian Shield in Eastern Ontario (0.44 Bq cm^{-2}) as reported by Cornett *et al.* (1984).

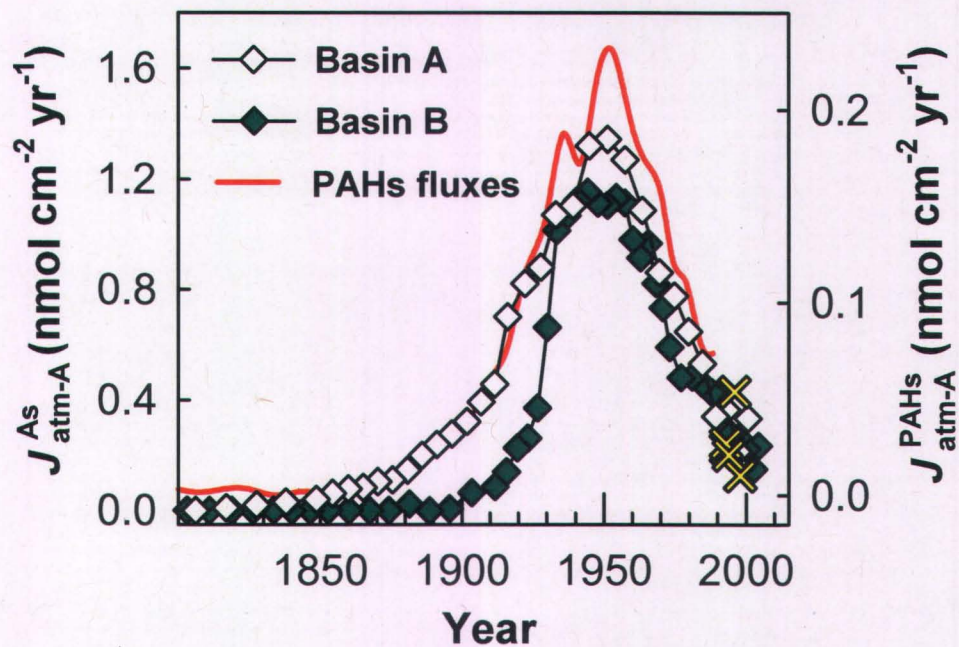


Figure 4. Modeled historical records of anthropogenic atmospheric As deposition flux ($J_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$) in the sediments of Basins A and B, along with that of PAHs ($J_{\text{atm-A}}^{\text{PAHs}}$) as determined in Basin A sediments (Gallon *et al.*, 2005) and atmospheric As fluxes (X) measured directly in rural areas of North America (Gélinas and Schmit, 1998; Sweet *et al.*, 1998; Pike and Moran, 2001).

Figure 4 shows that the amplitude and chronology of $J_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$ are reasonably similar for the two basins despite the crude assumptions made in processing the data (e.g. steady-state for the diagenetic correction and similar deposition behavior for ^{210}Pb and As); discrepancies between the two flux chronologies are likely due to errors in dating (± 20 yr around 1900), to incomplete fulfillment of dating model assumptions as well as to imperfect corrections for the diagenetic profiles (see sensitivity analysis in Supporting Information) and for basin specific processes. The chronology of $J_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$ in the two basins follows closely that of the flux of polycyclic aromatic hydrocarbons ($J_{\text{atm-A}}^{\text{HAPs}}$) in Basin A which have been shown to originate mainly from coal combustion (Gallon *et al.*, 2005). The chronologies of $J_{\text{atm-A}}^{\text{HAPs}}$ and $J_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$ are coherent with the history of coal usage for house heating and industrial purposes in North America (Gallon *et al.*, 2005), and with the fact that coal burning is known to be an important source of atmospheric As (Pacyna and Pacyna, 2001). Figure 4 shows that direct measurements of atmospheric As deposition fluxes (wet and dry) in Southern Québec ($0.20 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in 1994; Gélinas and Schmit, 1998), in the Great Lakes area, USA ($0.23 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in 1993; Sweet *et al.*, 1998) and over the Gulf of Maine, USA ($0.4 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in 1996; Pike and Moran, 2001) all fall close to our estimated values of $J_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$ at the corresponding dates; these direct measurements occurred in urban areas, where atmospheric As inputs were presumably dominated by coal burning. Lastly, the inventories of atmospheric As from anthropogenic sources ($I_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$), calculated as follows:

$$I_{\text{atm-A}}^{\text{As}} = (I_{\text{hist}}^{\text{As}} - I_{1850}^{\text{As}}) \times \frac{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{atm}}}{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}} \quad (\text{Equation 4})$$

where I_{1850}^{As} is the inventory of $\{\text{As}\}_{1850}$, are very similar in Basin A (65 nmol cm^{-2}) and Basin B (61 nmol cm^{-2}) sediments.

Collectively, the similarity in the temporal variation of $J_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$ and in the values of $I_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$ among Basins A and B, the agreement between $J_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$ and direct measurements of atmospheric As fluxes in other urban areas of Eastern North America and the consistency of

the temporal variation of $J_{\text{atm-A}}^{\text{As}}$ with the history of specific markers of coal combustion, all indicate that the chronology of As deposition can be adequately reconstructed from {As} sedimentary records if appropriate corrections are made to allow for diagenesis and basin-specific processes.

Acknowledgments—We thank R. Rodrigue, L. Rancourt, M. G. Bordeleau and P. Fournier for research assistance, L. Hare, K. Mueller and three anonymous reviewers for their comments and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies for grants to C.G. and A.T. Permission from the Québec Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs to work in the Tantaré Ecological Reserve is gratefully acknowledged.

4. SUPPORTING INFORMATION (SI)

4.1. Diagenetic modeling of arsenic

The dissolution/fixation of solid phase arsenic (As) is tightly coupled to the As production to or consumption from the porewater. Since most of the As in the whole sediment (i.e. comprising solid and porewater) is present in the solid phase, porewater As is more sensitive to reactions than solid As, and thus the rate of reactions of solid As is best measured by the rate of As reaction in solution.

The observed dissolved As concentration ($[As]$) profiles (Figure 3k-o) are shaped by both (i) As transport in porewater, namely by diffusion, biodiffusion, and bioirrigation, and (ii) reactions that release As to or remove it from porewater. To estimate the net rates (R_{net}^{As} , mol $cm^{-3} s^{-1}$) of As production to ($R_{net}^{As} > 0$) or consumption from ($R_{net}^{As} < 0$) porewater by chemical reactions, the vertical distribution of porewater $[As]$ obtained at each sampling date in Basin A was modeled via a one-dimensional mass conservation equation (Boudreau, 1997):

$$\left(\frac{\partial \phi [As]}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_s + D_B) \frac{\partial [As]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([As]_{burrow} - [As]) + \phi R_{net}^{As} \quad (\text{Equation S1})$$

where $[As]$ (mol cm^{-3}) is the porewater As concentration, $[As]_{burrow}$ (mol cm^{-3}) is the As concentration in the burrows, assumed to be identical to that in the overlying water, x is depth (positive downward from the sediment-water interface), t (s) is time, ϕ is sediment porosity, D_B ($cm^2 s^{-1}$) is the biodiffusion coefficient, D_s ($cm^2 s^{-1}$) is the effective diffusion coefficient in sediments, α (s^{-1}) is the sediment bioirrigation rate coefficient and R_{net}^{As} (mol cm^{-3} of whole sediment s^{-1}) is the net rate of As production or consumption.

For Basin B (seasonally anoxic), we assumed negligible biodiffusion and bioirrigation, and therefore Equation S1 was reduced to:

$$\left(\frac{\partial \phi[\text{As}]}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_s \frac{\partial [\text{As}]}{\partial x} \right) + \phi R_{\text{net}}^{\text{As}} \quad (\text{Equation S2})$$

Equations S1 and S2 do not take into account advective fluxes due to sediment burial, compaction or groundwater flow; the low values of the Peclet number (≤ 0.007) indicate that advection due to sediment burial and compaction was negligible compared to molecular diffusion (Boudreau, 1997). The values of D_s required in Equations S1 and S2 and D_B and α required in Equation S1 were estimated as follows.

D_s , the effective diffusion coefficient in sediments, was calculated as (Berg *et al.*, 1998b):

$$D_s = \phi^2 D_w \quad (\text{Equation S3})$$

where D_w ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) is the compound-specific tracer diffusion coefficient of the major As species in the porewater. To account for As speciation in the determination of D_w , thermodynamic equilibrium modeling was conducted with MINEQL+ (Schecher and Mcavoy, 1992) using pH and total concentrations of dissolved $\Sigma\text{S}(-\text{II})$, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , Fe, Mn, Ca, Mg, Na and As as input parameters. The thermodynamic database of MINEQL+ was updated for the reactions given in Table S1. In the calculation of As speciation, we assumed that the redox potential was determined by the following couples: $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ in the overlying water of Basin A and in that of Basin B in July 07, $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ when $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ concentrations were $<0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$, and $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ when $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ concentrations were $>0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$. According to thermodynamic modeling, the dominant As species in the porewater of both basins was $\text{As}(\text{III})(\text{OH})_3^0$ ($> 99\%$), which leads to a D_w value of $5.84 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 4°C (ref S4) once corrected for temperature with the Stokes-Einstein equation (Boudreau, 1997).

D_B represents the random physical mixing of porewater (and sediment) by benthic fauna. For Basin A, we used the biodiffusion coefficient ($D_B = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) calculated by Gallon *et al.* (2004), considering the sparse benthic community of 1690 ± 180 animals m^{-2} , where the major taxon was the chironomid *Sergentia coracina* (Hare *et al.*, 1994), and the biodiffusion coefficient for chironomids determined by Matisoff and Wang (2000). For the bioirrigation coefficient (α), we assumed that it decreased linearly from α^0 at the sediment-water interface to zero at 10 cm depth since chironomids are generally not found below 10 cm (Matisoff and Wang, 1998). The value of α^0 was set to $4.58 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ in Basin A considering the benthic community in this basin (Hare *et al.*, 1994) and according to the equation presented by Boudreau, 1984:

$$\alpha^0 = \frac{D_s r_1}{(r_2^2 - r_1^2)(r_a - r_1)} \quad (\text{Equation S4})$$

where r_1 is the radius of an animal's tube (0.1 cm); r_2 is half the distance between the tubes of adjacent animals (1.5 cm), and $r_a = r_2 / 2$ (0.75 cm).

Assuming steady-state ($(\partial[\text{As}] / \partial t)_x = 0$), the computer code PROFILE (Berg *et al.*, 1998b) was used to numerically solve Equations S1 and S2 for $R_{\text{net}}^{\text{As}}$. PROFILE first determines the minimum number of equally spaced depth intervals, or zones, needed to fit a measured [As] profile with parabola sections, based on the least squares criterion. Statistical F-testing then determines if combining adjacent zones with closest values of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ can be done without reducing the quality of the fit. This procedure allows an objective selection, among all the possible solutions, of the one that gives the simplest $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ profile while providing a good explanation of the measured [As] profile. The fitted curve is used to estimate the depth derivatives in Equations S1 and S2 and to solve them for $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ as a function of depth, which appears as a piecewise constant.

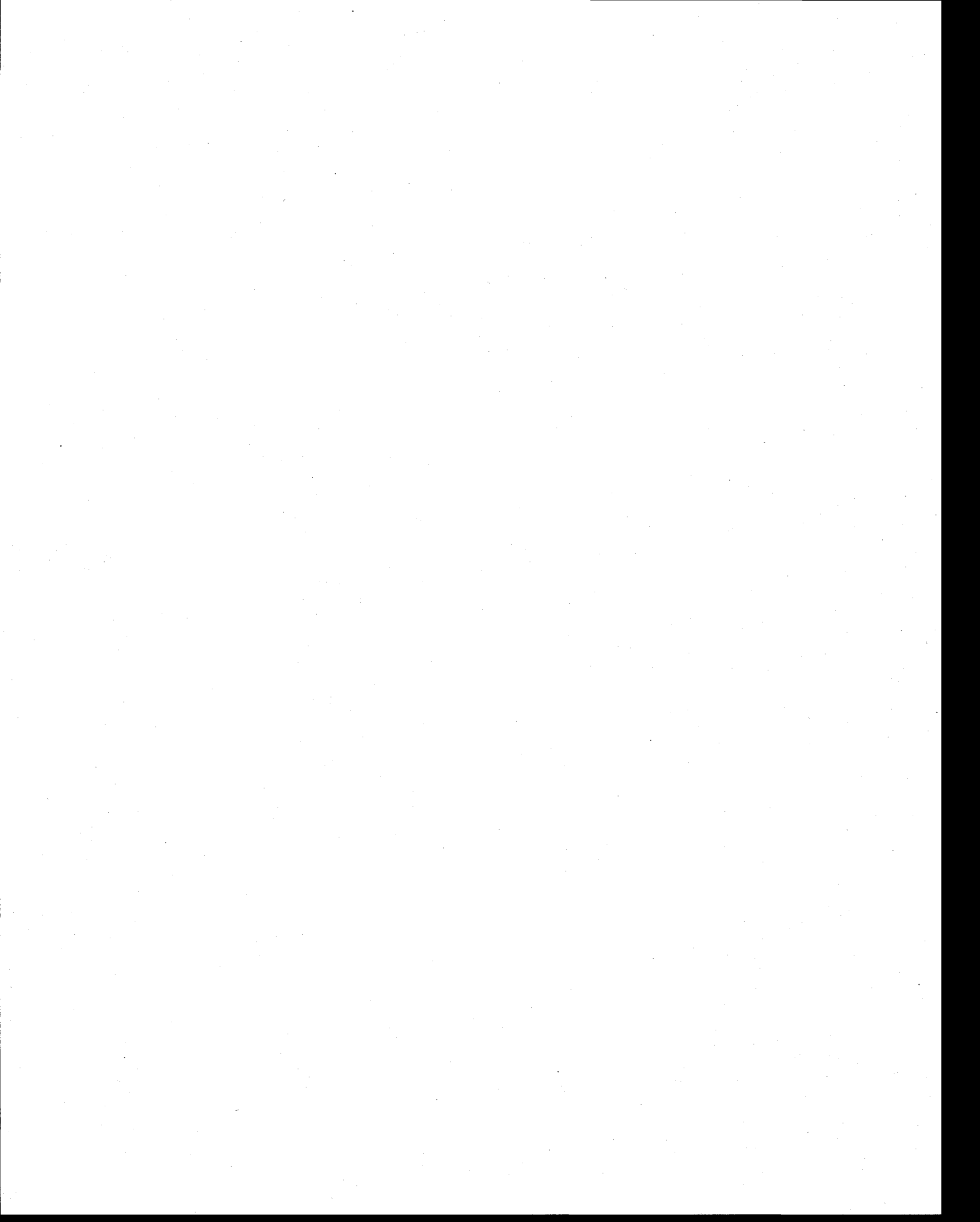
4.2. Sensitivity analysis

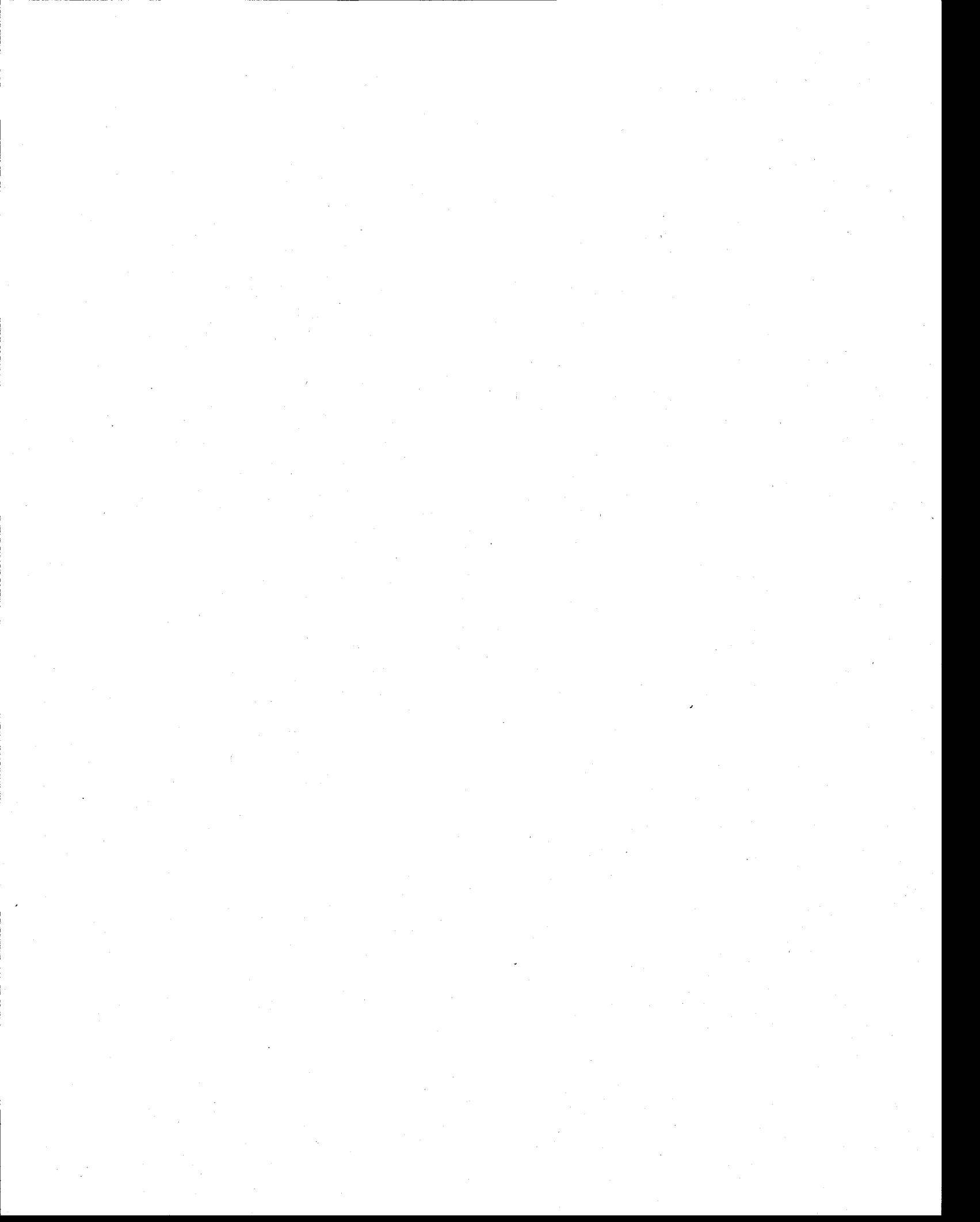
A sensitivity analysis has been conducted to determine the variability in $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ and in the reconstructed $\{\text{As}\}_{\text{hist}}$ profiles when the density of *S. coracina* (D_S) in Basin A and average porewater As concentrations in both basins were varied by $\pm 1\text{SD}$. Varying D_B had a negligible effect, given that its value is very small in comparison to that of D_S in equation S1. For Basin A, variations in either $[\text{As}]$ or in the density of animals (influencing α^0) had a small effect on $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ (<6%), whereas simultaneous variations in both parameters modified $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ by a maximum of 15%. Values of $\{\text{As}\}_{\text{hist}}$ remained within 15% of our reported values when changing either $[\text{As}]$ or α^0 and within 20% when varying simultaneously both parameters. The shape of the $\{\text{As}\}_{\text{hist}}$ profile, however, was not altered. In Basin B, the highest observed change in $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ due to variations in $[\text{As}]$ was 60% of our reported values, but given that our reported values of $R_{\text{net}}^{\text{As}}$ for this basin are very small, it had no influence on the $\{\text{As}\}_{\text{hist}}$.

Table S1. Selected complexes added to the MINEQL+ database and corresponding thermodynamic formation constants

Reactions	Log K_{eq}	Ref.
$AsO_3^{3-} + H^+ \leftrightarrow HAsO_3^{2-}$	13.41	a
$AsO_3^{3-} + 2 H^+ \leftrightarrow H_2AsO_3^-$	25.52	a
$AsO_3^{3-} + 3 H^+ \leftrightarrow H_3AsO_3^0$	34.74	a
$AsO_4^{3-} + H^+ \leftrightarrow HAsO_4^{2-}$	11.60	a
$AsO_4^{3-} + 2 H^+ \leftrightarrow H_2AsO_4^-$	18.35	a
$AsO_4^{3-} + 3 H^+ \leftrightarrow H_3AsO_4^0$	20.60	a
$AsO_4^{3-} + 2 H^+ + Fe^{+2} \leftrightarrow FeH_2AsO_4^+$	20.73	b
$AsO_4^{3-} + H^+ + Fe^{+2} \leftrightarrow FeHAsO_4^0$	18.68	b
$AsO_4^{3-} + Fe^{+2} \leftrightarrow FeAsO_4^-$	7.06	b
$AsO_4^{3-} + H^+ + Mn^{+2} \leftrightarrow MnHAsO_4^+$	15.34	b
$AsO_4^{3-} + Mn^{+2} \leftrightarrow MnAsO_4^-$	6.13	b
$AsO_4^{3-} + Mg^{+2} \leftrightarrow MgAsO_4^-$	6.34	b
$AsO_4^{3-} + H^+ + Mg^{+2} \leftrightarrow MgHAsO_4^0$	14.46	b
$AsO_4^{3-} + 2 H^+ + Mg^{+2} \leftrightarrow MgH_2AsO_4^+$	19.87	c
$AsO_4^{3-} + 2 H^+ + Ca^{+2} \leftrightarrow CaH_2AsO_4^0$	19.66	c
$AsO_4^{3-} + H^+ + Ca^{+2} \leftrightarrow CaHAsO_4^-$	14.26	c
$AsO_4^{3-} + Ca^{+2} \leftrightarrow CaAsO_4^-$	4.36	c
$AsO_3^{3-} + 4 H^+ + HS^- \leftrightarrow As(OH)_2(SH)^0 + H_2O$	43.45	d
$AsO_3^{3-} + 3 H^+ + HS^- \leftrightarrow As(OH)_2S^- + H_2O$	38.30	d
$AsO_3^{3-} + 3 H^+ + 2HS^- \leftrightarrow As(OH)S_2^{2-} + 2 H_2O$	43.46	d
$AsO_3^{3-} + 4 H^+ + 3HS^- \leftrightarrow AsS_3H^{2-} + 3 H_2O$	55.24	d
$AsO_3^{3-} + 3 H^+ + 3HS^- \leftrightarrow AsS_3^{3-} + 3 H_2O$	47.35	d
$AsO_3^{3-} + 6 H^+ + 4HS^- \leftrightarrow As(SH)_4^- + 3 H_2O$	71.4	d

References: a. Dixit and Hering, 2003; b. Whiting, 1992; c. Bothe and Brown, 1999; d. Wilkin *et al.*, 2003.





ARTICLE 3**Non-steady state modeling of arsenic diagenesis in lake sediments**

Publié en 2010 dans *Environmental Science & Technology* 44 (1): 197–203.

DOI: 10.1021/es902077q

Raoul-Marie Couture³, Babak Shafei⁴, Philippe Van Cappellen⁴, André Tessier³ et

Charles Gobeil³

³ Institut national de la recherche scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, 490 de la Couronne, Québec (QC), G1A 9A9, Canada.

⁴ School of Earth and Atmospheric Sciences, Georgia Institute of Technology, 311 Ferst Drive, Atlanta, États-Unis

ABSTRACT

A one-dimensional reactive transport model describing the coupled biogeochemical cycling of As, C, O, Fe and S was used to interpret an extensive geochemical sediment (As, Fe, S, ^{210}Pb , ^{137}Cs , C_{org}) and porewater (As, Fe, SO_4^{2-} , $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ and pH) data set collected in the perennially oxygenated basin of an oligotrophic lake. Historical variations in atmospheric deposition of As and SO_4^{2-} , were explicitly included as upper boundary conditions in the model calculations. The results show that the depth profile of sediment-bound As reflects both the past changes in As deposition and the diagenetic redistribution of As among the Fe(III) oxyhydroxide and Fe(II) sulfide pools. The model-predicted benthic release of dissolved As to the water column peaks 26 years after the maximum anthropogenic As input to the lake, which occurred around 1950. Two major environmental forcings of the benthic recycling of As are the organic matter degradation in the sediment and the atmospheric sulfate deposition to the lake. More oxidizing conditions associated with lower organic matter degradation rates yield a greater abundance of Fe(III) oxyhydroxides in the topmost sediment, which act as a barrier to porewater As. Variations in sulfate availability have more complex effects on benthic As remobilization, since sulfide produced by sulfate reduction may enhance both the uptake of dissolved As through the precipitation of Fe(II) sulfides and the release of dissolved As through the reductive dissolution of Fe(III) oxyhydroxides.

1. INTRODUCTION

The sedimentary cycle of arsenic (As), a trace metalloid that represents a worldwide public health threat (Smedley and Kinniburgh, 2002; Polizzotto *et al.*, 2008), is closely related to the cycles of other elements, in particular iron (Fe) and sulfur (S) (e.g., O'Day *et al.*, 2004). Ferric iron oxyhydroxides are major sorbents of As in oxygenated aquatic environments. Reducing conditions in sediments, however, may cause the dissolution of the Fe(III) oxyhydroxides, thereby releasing As to the porewater (e.g., Root *et al.*, 2007). Retention of As within the sediment occurs when upward migrating dissolved As is scavenged by authigenic Fe(III) oxyhydroxides (e.g., Belzile and Tessier, 1990). Dissolved As may also migrate downwards into more reducing zones, where it is immobilized, either via the formation of As-sulfide minerals (O'Day *et al.*, 2004) or As binding to authigenic Fe sulfide minerals (Bostick *et al.*, 2004).

Reactive transport models, which simulate the interactions between the physical, geochemical and biological processes affecting the fate and transport of As in aquatic sediments, can help delineate the time scales at which As-contaminated sediments respond to external forcings such as variations in organic matter (OM) supply, water column oxygenation, As deposition, or sulfate availability. They may also be used to assess the potential outcomes of remediation efforts. While many geochemical models have been designed to capture selected aspects of As transport (Polizzotto *et al.*, 2008) and reaction (e.g., Lengke and Tempel, 2005; Sracek *et al.*, 2004) in porous media, there have been few attempts to fully integrate both types of processes (Polizzotto *et al.*, 2008; Lim *et al.*, 2007; Radu *et al.*, 2008; Jung *et al.*, 2009). Even fewer models account for the coupling of As to the cycling of the major redox-active elements, in particular, carbon, oxygen, nitrogen, sulfur and iron (Postma *et al.*, 2007). Furthermore, it is commonly assumed that the spatial distributions of the various forms of As are at steady state. The validity of this assumption is questionable in highly dynamic lacustrine environments.

In this paper, we develop a reactive transport model capable of predicting As release from and sequestration in lake sediments under non-steady state conditions, and apply it to a

site that has experienced variations in atmospheric deposition of As and SO_4^{2-} over the last century. Deposition of As peaked in the early 1950s as a result of the domestic use of coal (Couture *et al.*, 2008), while sulfate deposition, mainly due to SO_2 emissions from coal-fired power plants and base metal smelters in eastern North America, reached its peak value in the mid-1980s (Shannon, 1999). The historical variations in the deposition fluxes of the two contaminants are explicitly accounted for in the model by imposing time-dependent boundary conditions at the sediment–water interface (SWI). The model is used both as a diagnostic tool to interpret present-day porewater and solid sediment profiles, and as a prognostic tool to analyze As remobilization from the sediment under variable environmental scenarios.

2. METHODS AND MODEL DEVELOPMENT

2.1. Study site

Lake Tantaré (47°04'15"N, 71°33'42"W) is a headwater oligotrophic lake located in an ecological reserve, 38 km northwest of Québec, a city of about 500,000 inhabitants in the Province of Québec, Canada. Atmospheric deposition is the only input of anthropogenic As to this lake, whose small, uninhabited watershed has been negligibly impacted by wood harvesting and wildfires. Lake Tantaré has four basins separated by shallow sills; the data presented here are from the westernmost basin, which is acidic (pH 5.3–6.0), oligotrophic (Chl *a* 0.2–0.9 nM; Carignan *et al.*, 1994) and perennially oxygenated.

2.2. Sampling and analyses

Water samples were obtained by *in situ* dialysis from 5 cm above the SWI to 10 cm below, using acrylic peepers designed to collect samples at 1-cm intervals; the peepers were deployed by divers at the deepest point of the basin (15 m) and left to equilibrate for 21 days. Peeper preparation and sampling procedures are described elsewhere (Carignan *et al.*, 1994). Porewater sampling occurred in July 2003, September 2003 and August 2004; near-bottom O_2

concentration was always $>3.8 \text{ mg L}^{-1}$. Three sediment cores were also collected by divers at the porewater sampling site using 9.5-cm internal diameter butyrate tubes and were extruded and sectioned within 2 hours. One core, collected in July 2003, was analyzed for radionuclides, organic C, Fe and As, while another core collected at the same time was analyzed for acid volatile sulfides (AVS). To minimize oxidation, sediment samples dedicated to AVS measurements were individually sealed in plastic bags and buried into a larger bag filled with anoxic sediment. The third core, collected in September 2007, was used to determine a vertical oxygen concentration profile across the SWI. The measurements were done within 30 minutes of core retrieval with an oxygen micro-electrode (Unisense OX-100), which had a built-in reference electrode and a silver guard cathode (Revsbech, 1989). A two-point calibration was made between air-saturated water and anoxic sediment. The electrode position was controlled in two dimensions by a micro-manipulator, and sensor currents were converted to voltages by a picoampere-millivolt converter (Unisense PA2000). After the measurements, the core was sectioned and the samples were stored in amber glass bottles and kept at $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ until their use in slurry incubations to measure the rates of OM mineralization.

Methods used for porewater (pH, As, Fe, sulfide ($\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$), and SO_4^{2-}) and solid phase (As, Fe, total organic carbon (C_{org}), ^{210}Pb , ^{137}Cs , and ^{214}Pb) analyses are described elsewhere (Couture *et al.*, 2008). Sedimentary AVS concentrations were determined by acidifying wet sediment samples with 6 N HCl (Allen *et al.*, 1993); the evolving sulfide gas was trapped in a NaOH solution and analyzed by colorimetry (Cline, 1969).

Rates of carbon mineralization were derived from the measured CO_2 accumulation during oxic incubation of sediment slurries (Dauwe *et al.*, 2001) containing approximately 20 mL of wet sediment and 10 mL of filtered lake water that were placed in 100 mL glass vials sealed with rubber septa. The vials were shaken and their headspace was purged with air three times for 10 min. CO_2 concentration in the headspace was measured by gas chromatography (Perkin-Elmer Sigma 300; Porapak-Q column) at day 2, 4, 7, 14, 21, 28, 35 and 40. Note that, hereafter, [X] and {X} correspond to the concentration of species X in the aqueous and solid phases, respectively.

2.3. Model formulation

Model development followed the general approach outlined by Van Cappellen and Wang (1996). Mathematically, a set of partial differential equations (PDEs) defined a coupled transport-reaction system in which all the reactions were described by kinetic expressions; 13 reaction pathways and 11 chemical species are considered (Table 1). A detailed description of the transport-reaction model can be found in the Supporting Information (SI).

Briefly, the reaction network included three primary redox reactions describing the degradation of OM via oxic respiration (R1), dissimilatory iron reduction (R2), and sulfate reduction (R3) (Table 1). Nitrate reduction was not considered, because of the low values and poor precision of the NO_3^- concentration measurements. Manganese (Mn) oxyhydroxides were similarly excluded as potential electron acceptor, because neither the solid-phase nor the porewater Mn profiles showed evidence for significant Mn redox cycling in Lake Tantaré (Laforte *et al.*, 2005). Possibly, authigenic Mn oxyhydroxides do not form due to the acidic conditions near the SWI (pH 5.3–6.0). An exponential decay function was imposed to describe the depth-dependent rate of total OM degradation, based on the mineralization rates measured in the sediment slurries (SI, Figure S2). Consumption of a given terminal electron acceptor (TEA = O_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ and SO_4^{2-}) is coupled to the rate of OM oxidation through a Monod kinetic dependency on the TEA concentration, and an inhibition term limiting the rate of a respiratory pathway in the presence of stronger oxidants (SI). The vertical overlap between OM degradation pathways in lacustrine sediments has been successfully reproduced using this approach (Canavan *et al.*, 2006).

The secondary redox reactions considered were the oxidation of porewater Fe(II) by O_2 , and of H_2S by O_2 and $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (R4, R5 and R6, respectively; Table 1). Bimolecular reaction rate laws were used for these reactions, thereby restricting their occurrence to depth intervals where both oxidant and reductant were present at non-zero concentrations. The rates of precipitation and dissolution of $\text{FeS}_{(s)}$ (R7 and R-7, respectively) were explicitly dependent on the corresponding porewater saturation state. The rate of $\text{FeS}_{2(s)}$ precipitation (R8) was assumed to be proportional to the concentrations of porewater H_2S and of solid phase $\text{FeS}_{(s)}$,

and the rate of diagenetic sulfidization of sediment OM (R9) was assumed to depend on the concentrations of OM and porewater H_2S (Dale *et al.*, 2009).

Sorption of As to $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (R10) and $\text{FeS}_{(s)}$ (R11) were treated as irreversible processes. Remobilization of sorbed As required the dissolution of $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ (R12) and $\text{FeS}_{(s)}$ (R13), whereby stoichiometric release of the solid-bound As was assumed (Table 1). Formation of pure As oxides, As sulfides and metal arsenates were not considered, because the porewaters remained undersaturated with respect to these mineral phases by several orders of magnitude (saturation index ≤ -10 ; SI). The model did not explicitly account for depth variations in [As] speciation; according to thermodynamic calculations >99% of [As] should be in the form of $\text{As}(\text{OH})_3^0$ (SI).

The transport processes included in the one-dimensional conservation equations were molecular diffusion, bioirrigation, bioturbation and sediment accumulation. The molecular diffusion coefficient for [As] was $5.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (SI). Bioirrigation (α) and bioturbation (D_B) coefficients were constrained independently from biological field surveys (Hare *et al.*, 1994). α was assumed to decrease exponentially from a fixed boundary value at the SWI ($\alpha_0 = 4.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) to zero at 10 cm depth, since no benthic animals were found below this depth in the sediments. The low value of D_B ($2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) reflected the sparse benthic community ($1690 \pm 180 \text{ animals m}^{-2}$; mostly chironomids) at the sampling site. The measured near-constant porosity, from the SWI to 30 cm depth, of 0.970 ± 0.002 was used in the calculations. Two average sedimentation rates ($v = 0.095 \text{ cm yr}^{-1}$ until 1962 and then 0.131 cm yr^{-1}) were derived from the sediment mass accumulation rates given in Couture *et al.* (2008).

Table 1. Reaction network and kinetic formulations used in the model. See SI for further details.

Description	Reaction	Kinetic formulation	I.D.
Aerobic respiration	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$Rc f_{\text{O}_2} \text{ accel}$	R1
Fe oxide reduction	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 7\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{II}) + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$Rc f_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$	R2
Sulfate reduction	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	$Rc f_{\text{SO}_4}$	R3
Fe(II) oxidation by O_2	$\text{Fe}(\text{II}) + 0.25\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 2\text{CO}_2$	$k_{\text{feox}} [\text{Fe}(\text{II})] [\text{O}_2]$	R4
H_2S oxidation by O_2	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{sox}} \Sigma\text{S}^{-\text{II} \text{ a}} [\text{O}_2]$	R5
H_2S oxidation by Fe oxide	$\text{H}_2\text{S} + 14\text{CO}_2 + 8\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} \rightarrow 8\text{Fe}(\text{II}) + \text{SO}_4^{2-} + 14\text{HCO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	$k_{\text{isfe}} \Sigma\text{S}^{-\text{II}} \{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$	R6
$\text{FeS}_{(\text{s})}$ dissolution ^b	$\text{FeS}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{II}) + \text{H}_2\text{S}$	$k_{\text{FeSdis}} \{\text{FeS}\} (1 - \Omega_{\text{FeS}})$	R-7
$\text{FeS}_{(\text{s})}$ precipitation	$\text{Fe}(\text{II}) + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+$	$k_{\text{FeSpre}} (\Omega_{\text{FeS}} - 1)$	R7
Pyrite precipitation	$\text{FeS}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_{2(\text{s})} + \text{H}_2$	$k_{\text{pyrpre}} \{\text{FeS}\} \Sigma\text{S}^{-\text{II}}$	R8
OM sulfidization	$\text{OM} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{“OM-H}_2\text{S”}$	$k_{\text{Sorg}} \{\text{OM}\} \Sigma\text{S}^{-\text{II}}$	R9
As sorption to $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$	$\text{As} + \text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} \rightarrow \text{“Fe}(\text{OH})_3\text{-As”}$	$k_{\text{adsFeOH}} [\text{As}] \{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$	R10
As sorption to $\text{FeS}_{(\text{s})}$	$\text{As} + \text{FeS}_{(\text{s})} \rightarrow \text{“FeS-As”}$	$k_{\text{adsFeS}} [\text{As}] \{\text{FeS}\}$	R11
As release during dissolution of $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$		$\{\text{As}\} : \{\text{Fe}(\text{OH})_3\} \times (4 \times R2 + 8 \times R6)$	R12
As release during dissolution of $\text{FeS}_{(\text{s})}$		$\{\text{As}\} : \{\text{FeS}\} (R-7)$	R13

$$\text{a } \Sigma(\text{S-II}) = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]$$

$$\text{b } \Omega_{\text{FeS}} = [\text{Fe}(\text{II})] \times [\text{H}_2\text{S}] / [(\text{H}^+)]^2 K_{\text{FeS}}$$

2.4. Boundary conditions

Zero concentration gradients were used as lower boundary condition for all solutes and solids. An average deposition flux of reactive Fe oxyhydroxides ($J^{\text{Fe(OH)}_3} = 6.7 \mu\text{mol cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$) was imposed as upper boundary value at the SWI. This value was obtained using particulate matter accumulation data from eight sediment traps deployments in the hypolimnion of the lake basin between 1997 and 1999 (SI); the trap material was extracted with a reducing agent (NH_2OH) to estimate the Fe(III) oxyhydroxides content. The measured bottom water concentrations of solutes, except that of $[\text{SO}_4^{2-}]$, were also imposed as upper boundary values at the SWI (SI, Table S1). Time-dependent variation in bottom water $[\text{SO}_4^{2-}]$ was assumed to parallel the increasing sulfate deposition from 1940 until the mid 1980's and the subsequent drop since then, which has been reported for lakes from eastern North America (Shannon, 1999). Accordingly, the variation over time (t) in $[\text{SO}_4^{2-}]$ at the SWI (y^{SO_4}) was described by the following bell function (Matisoff and Holdren, 1995):

$$y^{\text{SO}_4} = y_0^{\text{SO}_4} + a \cdot e^{\left[-0.5 \left(\frac{t-t_{\text{max}}}{b}\right)^2\right]} \quad (\text{Equation 1})$$

where $y_0^{\text{SO}_4}$ ($10 \mu\text{M}$) is the pre-industrial lake water $[\text{SO}_4^{2-}]$, t_{max} (1985) is the year of peak SO_4^{2-} atmospheric deposition, a ($60 \mu\text{M}$) defines the maximum $[\text{SO}_4^{2-}]$ at t_{max} and b (6 yr) defines the width of the peak. The variation in particulate As deposition flux at the SWI ($J_{\text{dep}}^{\text{As}}$) was also described by Equation 1, replacing y^{SO_4} and $y_0^{\text{SO}_4}$ by $J_{\text{dep}}^{\text{As}}$ and $J_{\text{dep},0}^{\text{As}}$, respectively. The values of t_{max} (1950), a ($2.5 \text{ nmol cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$) and b (8 yr) were calculated by assuming that $J_{\text{dep}}^{\text{As}}$ parallels the historical trend in atmospheric As during the last century, as reconstructed by Couture *et al.* (2008) through inverse modeling of {As} and [As] profiles measured in an adjacent, seasonally anoxic basin of Lake Tantaré. The value of $J_{\text{dep},0}^{\text{As}}$ ($2.1 \text{ nmol cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$) is the estimated background flux of As deposited at the SWI of our study site (Couture *et al.*, 2008). It should be noted that $J_{\text{dep}}^{\text{As}}$ comprises both the As deposited from the atmosphere and As recycled in the water column, i.e., As that escapes the bottom sediments and is redeposited.

with settling particles. The transient boundary conditions for $[\text{SO}_4^{2-}]$ and As deposition are shown in Figures 1g and h.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Depth profiles of key geochemical variables

The rate of OM mineralization decreased exponentially from $465 \mu\text{mol C cm}^{-3} \text{ yr}^{-1}$ in the upper 0.5 cm of sediment to $< 60 \mu\text{mol C cm}^{-3} \text{ yr}^{-1}$ at 10 cm depth (SI, Figure S2). Porewater O_2 was depleted within the uppermost 0.5 cm of sediment (Figure 1a). Porewater concentrations of dissolved Fe(II) and As were higher than those in the overlying water (Figures 1b and e). Porewater SO_4^{2-} concentrations decreased with depth below the SWI, whereas $\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$, which were near or below detection in the overlying water, increased below 2–6 cm sediment depth (Figures 1c and d). The porewater data showed significant variability from one sampling time to another (Figures 1b–e), illustrating the sensitivity of porewater profiles to seasonal variations in biogeochemical activity due to, for example, the seasonality of the deposition flux and reactivity of OM at the SWI. The observed sub-annual fluctuations in the porewater distributions, as well as the likely fluctuation in O_2 penetration and in the deposition flux of OM, however, are beyond the scope of the model simulations, which focus on the effects of historical changes in atmospheric deposition of As and SO_4^{2-} at a yearly resolution.

Solid-phase As concentration decreased with depth in the upper 2 cm of the sediment, then increased to reach a local maximum at a depth of about 5.5 cm, and decreased again (Figure 1h). The concentrations of reactive Fe(III) oxyhydroxides concentration were estimated as the excess Fe concentration over the constant Fe concentration ($200 \mu\text{mol g}^{-1}$) measured below 15.5 cm. Concentrations of $\text{FeS}_{(\text{s})}$ (assuming that $\text{AVS} \sim \text{FeS}_{(\text{s})}$; Figure 1g) were too low to contribute significantly to the excess Fe, while the porewaters were highly undersaturated with respect to other Fe(II) solids, such as $\text{FeCO}_{3(\text{s})}$ and $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

Fortin *et al.* (1993) further provided direct evidence for the presence of poorly crystalline ferrihydrite and lepidocrocite near the SWI at the sampling site, which is consistent with the observation that the major part of Fe settling to the sediments could be extracted with the mild reagent hydroxylamine hydrochloride (SI). Figure 1f shows that $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$ dropped sharply in the top 2 cm and then decreased more gently below this horizon. The $\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$ depth profile closely matched those measured at the same site in earlier studies (Gallon *et al.*, 2004; Laforte *et al.*, 2005; Figure S1). A distinctive sub-surface maximum in $\{\text{FeS}\}$ was observed at about 5 cm depth (Figure 1g).

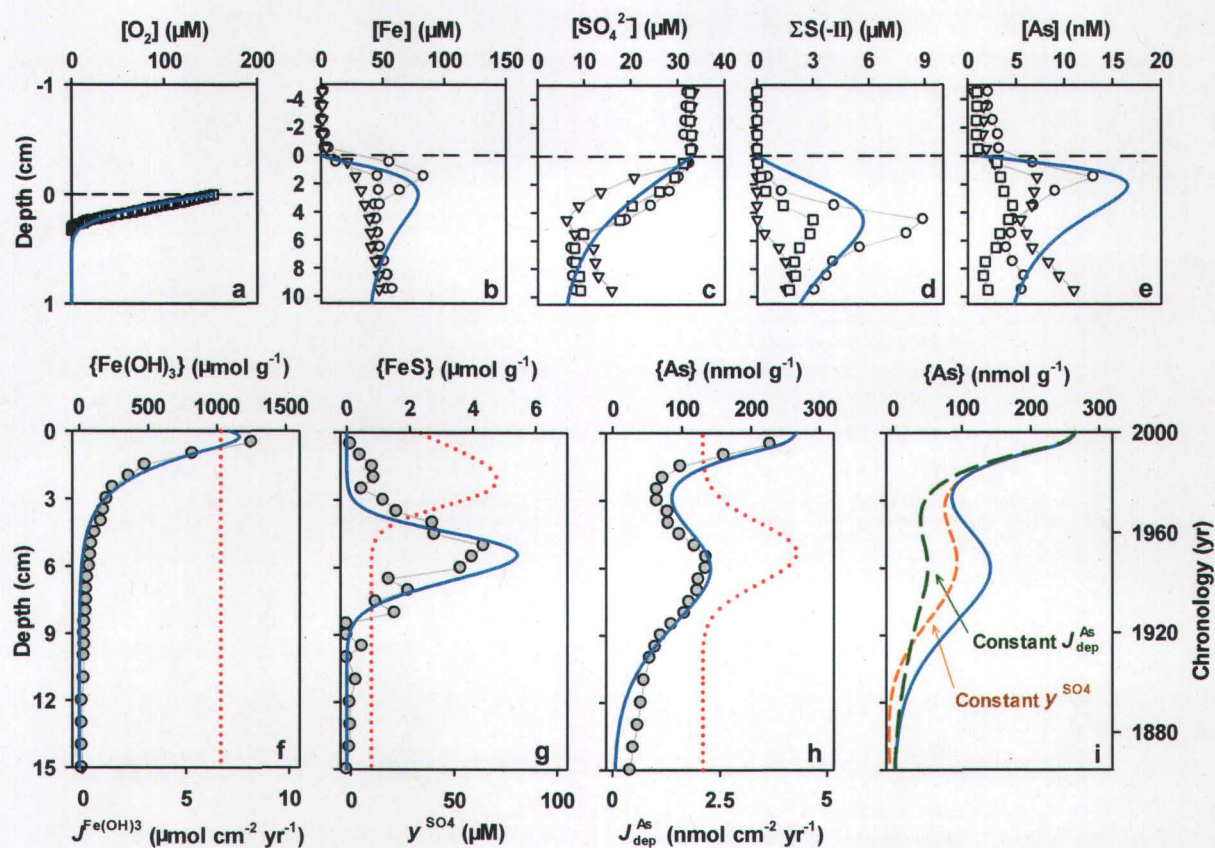


Figure 1. Depth profiles of the concentrations of dissolved O_2 and the average concentrations of triplicate porewater measurements of Fe , SO_4^{2-} , ΣS^{-II} and As (Panels a–e) measured in July 2003 (open squares), September 2003 (open circles) and August 2004 (open triangles), as well as the concentrations of solid-phase $Fe(III)$ oxyhydroxides, $FeS_{(s)}$ and As (Panels f–h). Measurements of porewater Fe , SO_4^{2-} , ΣS^{-II} and As and of solid phase Fe and As are from Couture *et al.* (2008). In Panels a–h the solid line is the model-predicted concentration profile for year 2003 of the baseline simulation. In Panels f–h the dotted lines represent the upper boundary conditions imposed for the deposition flux of $Fe(OH)_3_{(s)}$, water column $[SO_4^{2-}]$ and deposition flux of As , respectively. In Panel i, the model-predicted concentration profile using the baseline boundary conditions (solid line) is compared to predicted concentration profiles when keeping either bottom water $[SO_4^{2-}]$ constant at the pre-industrial value of $10 \mu M$ (short dashed line), or the As deposition flux constant at the pre-industrial value of $2.1 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (dashed line).

3.2. Baseline simulation

The baseline simulation was carried out with the boundary conditions described above, and aimed at reproducing the general trends observed in the porewater and solid sediment depth profiles. Initial guesses for the values of the reaction parameters were taken from the literature, and their values were further adjusted to fit the experimental data while taking into account the parameter ranges reported in the literature, when available (SI; Table S2). In addition, a 500 yr model spin-up prior to 1850 was performed to ensure a steady state at the start of the baseline simulation.

The model is able to reproduce the observed $[O_2]$ and $[SO_4^{2-}]$ porewater profiles (Figures 1a and c), as well as the general trends in those of $[Fe]$ and ΣS^{-II} (Figures 1b and d). Note that the $\{Fe(OH)_3\}$ profile, which reflects the intense redox cycling of Fe, is particularly well captured (Figure 1f). The model predicts that most of the dissolved Fe is released to the overlying water column and that only a small fraction of the deposited reactive Fe is ultimately buried as $FeS_{(s)}$ (Figure 2).

The baseline simulation yields a $\{FeS\}$ maximum at 5–6 cm depth (Figure 1g). Preliminary simulations, where OM sulfidization was omitted, predicted $\{FeS\}$ concentrations one order of magnitude higher than the measured values. Another study, using a similar modeling approach, also over-predicted lake sediment $\{FeS\}$ (Canavan *et al.*, 2006). One way to reduce production of $FeS_{(s)}$ in the model simulations is to increase the oxidation rate of ΣS^{-II} (R5 and R6). However, this approach generates a sub-surface $[SO_4^{2-}]$ peak that does not appear in the measured profiles (Figure 1c). Alternatively, it has been proposed that a significant proportion of dissolved sulfide in acidic, organic-rich lake sediments is consumed by the sulfidization of OM (Luther, 2005); we therefore included this reaction in our model. In order to reproduce the $\{FeS\}$ profile and the trends in the ΣS^{-II} profiles (Figures 1d and g), OM sulfidization (R9) must then represent the main sink for sulfide in Lake Tantaré sediment, uptaking up to 90% of dissolved sulfide. This lead to a sulphur content of OM of about 60%, which is within the range of 60-95% reported by Luther (2005) for lakes. Further investigations will be required to independently confirm the major role of OM sulfidization as

a removal mechanism for sulfide in the sediments. It should also be noted that the model predicts that $\text{FeS}_{2(s)}$ is not an important sink for reactive Fe and sulfides ($<10^{-4} \mu\text{mol g}^{-1}$), because of the combination of a relatively low rate constant for pyrite precipitation and low porewater sulfide concentrations.

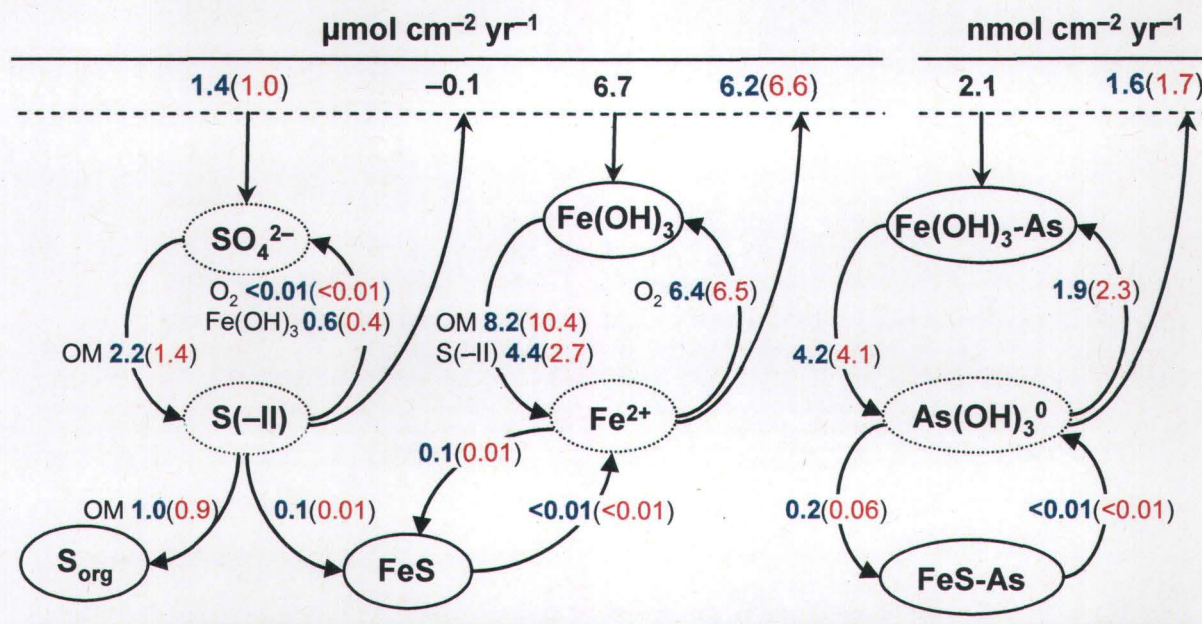


Figure 2. Depth-integrated rates and fluxes of the coupled As-Fe-S cycles in the upper 15 cm of the sediment column. The numbers in bold are the values derived for year 2003 of the baseline simulation. The numbers between brackets are the steady state, depth-integrated rates and fluxes when using constant (pre-industrial) water column $[\text{SO}_4^{2-}]$ and particulate deposition As flux as upper boundary conditions.

In the reactive transport model, the $[\text{As}]$ and $\{\text{As}\}$ distributions are completely determined by the redox transformations of carbon, oxygen, iron and sulfur, and by the upper boundary conditions for $J_{\text{dep}}^{\text{As}}$ and $[\text{SO}_4^{2-}]$. The predicted $[\text{As}]$ profile reflects the post-depositional redistribution of As between the Fe(III) oxyhydroxide and Fe(II) sulfide pools.

The release of As to the porewater just below the SWI is due to the reductive dissolution of the Fe(III) oxyhydroxides (Figure 1e), whereas its removal below 2 cm depth is attributed to sorption onto precipitating Fe(II) sulfides. Because of As post-depositional redistribution, the shape of the {As} sediment record deviates substantially from that imposed by the time-dependent As deposition flux (Figure 1h). In particular, the sharp increase in {As} in the top 2-cm layer of sediment is an early diagenetic effect and does not imply a recent increase in atmospheric deposition of As. Close inspection of Figure 1h also reveals that the subsurface {As} maximum occurs at a depth slightly below that of corresponding to the historical maximum in As deposition.

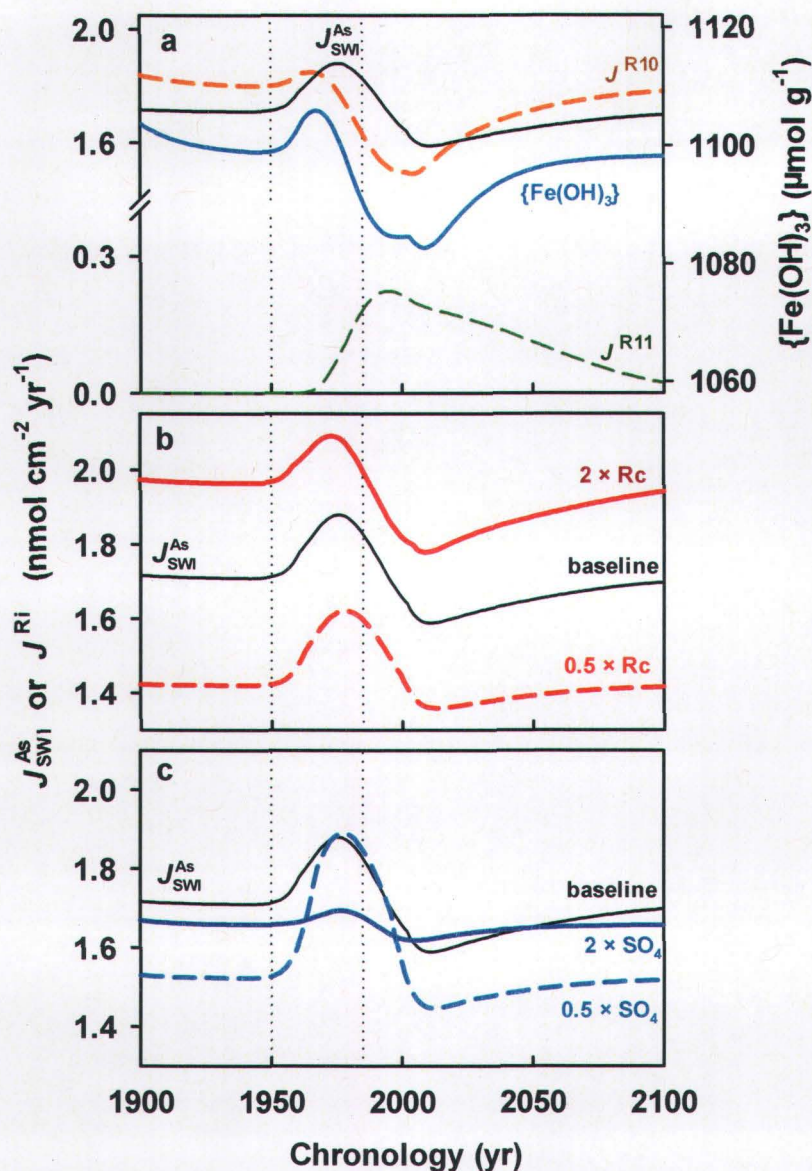


Figure 3. Model-predicted efflux of dissolved As from the sediments (J_{SWI}^{As}) as a function of time for the baseline simulation (Panel a), and for scenarios where the rate of organic matter (OM) degradation, R_c (Panel b) and the sulfate concentration of SO_4^{2-} in the lake bottom water (Panel c) are varied. Also shown in Panel a are the variations in the rate of As sorption to Fe(III) oxyhydroxides (J^{R10}) and to Fe(II) sulfides (J^{R11}), as well as the concentration of Fe(III) oxyhydroxides in the uppermost cm of sediment. The dotted vertical lines represent the dates of maximum As input to the lake (1950) and of maximum water column $[\text{SO}_4^{2-}]$ (1985) for these simulations. See text for a description of the variable OM and SO_4^{2-} scenarios.

The effects of anthropogenic SO_4^{2-} and As loadings on the depth distribution of {As} are shown in Figure 1i. Keeping the water column $[\text{SO}_4^{2-}]$ constant at its estimated pre-industrial value (i.e., $y_0^{\text{SO}_4} = 10 \mu\text{M}$) leads to an attenuation of the {As} peak at ~ 5.5 cm depth and to lower {As} at greater depths, relative to the baseline simulation. Keeping $J_{\text{dep}}^{\text{As}}$ constant at the pre-industrial value of $2.1 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ nearly completely suppresses the diagenetic {As} peak at the depth where {FeS} is maximum. Individually, neither of these two simulations accurately reproduces the {As} profile recorded in Lake Tantaré sediments.

Depth-integrated reaction rates and fluxes (Figure 2) from the baseline simulation indicate that about 10% of As currently deposited at the SWI is buried in the form of $\text{FeS}_{(s)}$ -bound As whereas 75% is transported to the overlying water, suggesting that the remaining 15% of is trapped in the redox loop associated with the $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ recycling. Careful inspection of Figure 2, however, reveals imbalances in the integrated rates and fluxes, because the sedimentary cycles of As, Fe and S have yet to reach steady state. That is, the biogeochemical reaction system is still recovering from the high SO_4^{2-} and As inputs of the past.

3.3. As remobilization from the sediment

In the baseline simulation, the benthic flux of [As] from the sediment to the water column ($J_{\text{SWI}}^{\text{As}} = J_{\text{diffusion}} + J_{\text{bioirrigation}}$) reaches its maximum value 26 yr after the particulate As deposition flux peaked, i.e. in 1976 rather than in 1950 (Figure 3a). In other words, a lag time of more than two decades separates the benthic remobilization of As from its original input into the lake system. A similar delay in the benthic release of As has been reported for a lake impacted by a pulse addition of particulate As (Senn *et al.*, 2007). A noteworthy feature of Figure 3a is that, after reaching its peak value, $J_{\text{SWI}}^{\text{As}}$ drops sharply becoming even lower than the pre-industrial level around the year 2006. Somewhat unexpectedly, this minimum value of $J_{\text{SWI}}^{\text{As}}$ occurs at the time {Fe(OH)₃} reaches a minimum at the SWI (Figure 3a). All else being

equal, low concentrations of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ should promote the escape of dissolved As to the water column. The decreasing As sorption capacity of Fe(III) oxyhydroxides, however, is offset by the increase in that of $\text{FeS}_{(s)}$ (reaction R11), which is fueled by anthropogenic SO_4^{2-} deposition (Carignan and Tessier, 1988). The model further predicts a lag time of about 21 yr between the peak input of SO_4^{2-} to the lake in 1985 and the minimum in As efflux from the sediments.

A sensitivity analysis was conducted to determine the dependency of $J_{\text{SWI}}^{\text{As}}$ on the various model parameters (See SI). This exercise revealed that $J_{\text{SWI}}^{\text{As}}$ is most sensitive to parameters that influence the OM degradation rates and the abundance of $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. Hence, imposing higher rates of OM degradation increases As release to the hypolimnion, because of the upward migration of the oxic-anoxic boundary in the sediment and the reduced availability of Fe(III) oxyhydroxides close to the SWI (Figure 3b). Maximum release also occurs slightly earlier than in the baseline simulation. This is consistent with previous findings for a mine-impacted lake where increased lake productivity (and therefore increased OM degradation in the sediments) amplified As remobilization from the sediments (Martin and Pedersen, 2002; Martin and Pedersen, 2004). Conversely, decreasing the OM degradation rates results in a thicker oxic zone near the SWI and, thus, a greater capacity to trap upward diffusing As by Fe(III) oxyhydroxides, thereby lowering and delaying the dissolved As efflux from the sediment.

The complex effects of water column $[\text{SO}_4^{2-}]$, another key forcing parameter, on $J_{\text{SWI}}^{\text{As}}$ are illustrated in Figure 3c. Simulations are provided for pre-industrial $[\text{SO}_4^{2-}]$ that have been increased or decreased by a factor of two relative to the baseline scenario. Such variations in natural background sulfate level are expected for lakes located closer to or farther from the ocean, respectively, compared to Lake Tantaré. Both the doubling and halving of the background lake water $[\text{SO}_4^{2-}]$ generally decrease the efflux of dissolved As to the overlying lake water, although the departure from the baseline scenario remain relatively small. The higher pre-industrial $[\text{SO}_4^{2-}]$ increases As retention in the sediment because of higher $\text{FeS}_{(s)}$ production, while the lowering of $J_{\text{SWI}}^{\text{As}}$ when pre-industrial $[\text{SO}_4^{2-}]$ is decreased reflects the

increased abundance of ferric iron oxyhydroxides near the SWI, which act as a barrier against upward migrating porewater As.

Such an increase in $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ when water column $[\text{SO}_4^{2-}]$ is lowered derives from a decreased intensity in $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ reduction by porewater S(-II) (see Figure 2 and Table 1). The two water column $[\text{SO}_4^{2-}]$ scenarios differ mainly by their effect on the maximum value of $J_{\text{SWI}}^{\text{As}}$, which is similar to that of the baseline simulation for the lower pre-industrial $[\text{SO}_4^{2-}]$ but significantly lower than that of the baseline simulation for the higher pre-industrial $[\text{SO}_4^{2-}]$. In fact, increasing the lake water SO_4^{2-} concentration dampens the response of $J_{\text{SWI}}^{\text{As}}$ to the historical maximum in the deposition flux of As. Note that, in contrast to the OM degradation rate, variations in lake water $[\text{SO}_4^{2-}]$ have no effect on the timing of maximum As release. Overall, $\text{FeS}_{(s)}$ formation in Lake Tantaré sediments acts as a buffer against benthic remobilization of anthropogenic As. This is in line with earlier work, which has shown that binding to iron sulfides may control As sequestration in anoxic sediments (e.g., Fabian *et al.*, 2003; Bostick *et al.*, 2004).

In summary, our findings show that the solid-phase As profile in the sediments of Lake Tantaré records both the historical changes in As pollution and the post-depositional redistribution of this element. The latter, in turn, is sensitive to the time-dependent variations in atmospheric deposition of sulfate to the lake, as binding to iron sulfides represents the definitive sedimentary sink for As. Because reactive transport modeling allows one to separate the effects of atmospheric deposition of As and sulfate from those of early diagenetic transformations and transport processes, it should be useful in supporting not only scientific research aimed at better understanding the fate of As in the environment, but also the management of As contaminated sediments.

Acknowledgments—We thank A. Chappaz, S. Duval, L. Rancourt, and R. Rodrigue for technical assistance, V. Van Cappellen and K. Mueller for editing the manuscript, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies for grants to C.G. and A.T., the Québec Ministère de l'éducation and INRS-ETE for a travel grant to R.-M.C., and the European Commission for

funding to P.V.C. and B.S. through the AquaTRAIN Research Training Network (Contract no. MRTN-CT-2006-035420). Permission from the Québec Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs to work in the Tantaré Ecological Reserve is also gratefully acknowledged.

4. SUPPORTING INFORMATION (SI)

4.1. Deposition fluxes of reactive ferric iron oxyhydroxides

A key parameter of the reactive-transport model is the deposition flux of reactive Fe oxyhydroxides at the sediment surface ($J^{\text{Fe(OH)}_3}$). It was estimated from data provided by Alfaro-De La Torre (2001). She deployed sediment traps (3 traps; opening surface of 131.1 cm²) in the hypolimnion, 2 m above the sediment-water interface, at the deepest point of the perennially oxic basin of Lake Tantaré. She carried out eight 14 day-deployments in September and October 1997, in May, June, July, September and October 1998, and in June 1999. Contents of the traps were transferred to HDPE bottles (1000 ml, acid washed and rinsed with Milli-Q water) and kept at 4 °C until filtered (Nuclepore 1 µm poresize filters). The filters were freeze-dried and weighted to calculate the particulate fluxes (mg cm⁻² yr⁻¹). Subsequently, the filters were ground and aliquots were digested on a hot plate in ultra-pure HNO₃-HClO₄-HF; the acids were evaporated to near dryness and the residues were re-dissolved in 0.2 N HNO₃ (Mclaren *et al.*, 1995) for the measurement of total Fe by ICP-AES (Vista AX-CCD). Accuracy and precision were controlled using reference materials MESS-3 (NRCC) and SRM 2704 (NIST). Separate aliquots were extracted with 30 mL of 0.04 M NH₂OH.HCl in an acidic medium (CH₃COOH 25% v/v) for 6 h with occasional stirring to determine by ICP-MS the reducible Fe(III) oxyhydroxide content. The latter accounted for 76 to 89% of the total Fe. An average value of $J^{\text{Fe(OH)}_3}$ of 6.7 µmol cm⁻² yr⁻¹ was calculated from these data and imposed in the model as upper boundary condition at the SWI.

4.2. Depth-profiles of reactive ferric iron oxyhydroxides

The sedimentary ferric iron oxyhydroxides concentration ($\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$) was estimated as the excess Fe concentration over the constant Fe values measured below 15.5 cm (See article). We provide here replicate solid-phase Fe measurements from sediment cores collected at the same site of Lake Tantaré in June 2002 (Laforte *et al.*, 2005) and in October 1997 (Gallon *et al.*, 2004). These additional data are very similar (Figure S1), both in concentrations and trend, to those presented in our study. This suggests that lateral heterogeneity is small and that the $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ levels and trends considered in the present study are representative of the deepest point of the westernmost basin of Lake Tantaré.

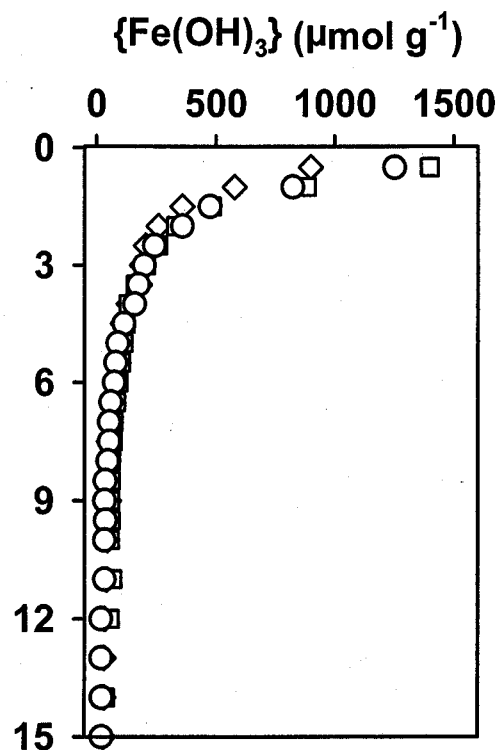


Figure S1. Comparison of the concentrations of solid-phase ferric iron oxyhydroxides (assuming that excess-Fe \sim $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$) measured in July 2003 (open circles; *S3*), June 2002 (open diamonds; Laforte *et al.*, 2005) and October 1997 (open squares; Gallon *et al.*, 2004) at the deepest point of the westernmost basin of Lake Tantaré.

4.3. Formulation of the reactive-transport model

4.3.1. Diagenetic equation

The depth concentration profile of each species considered in Table S1 is described by a one-dimensional mass conservation equation, which resolves the concentration profile of the solid or solute (u) along the vertical axis (x) as a function of time (t). Using the MATLAB® notation, the diagenetic equation is written as:

$$c\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \frac{\partial u}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m J\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \right) + s\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \quad (\text{Equation S1})$$

in Equation S1,

$$J\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) = (D_B + \varepsilon \cdot D_S) \frac{\partial u}{\partial x} - v \cdot u \quad (\text{Equation S2})$$

and

$$s\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) = \Sigma R + \varepsilon \cdot \alpha_x (u_1 - u) \quad (\text{Equation S3})$$

where ε is either 1 for solutes or 0 for solids. In Equation S1, m is a term that defines the geometry of the domain considered by MATLAB® (0 for a one-dimensional sediment column). In Equation S2 the term J represents the total flux, which encompasses sediment burial (with an advection rate v), molecular diffusion in porewater (diffusion coefficient; D_S) and sediment mixing by benthic organisms (bioturbation coefficient; D_B). In equation S3, the total term s is the source/sink term, which includes the rates of production and consumption (ΣR) due to biogeochemical reactions (Tables 1 and S2). A simple non-local model is used to describe the transport of solutes by irrigation (where u_1 is the concentration of the solute in the overlying water and α_x is the bioirrigation coefficient at depth x).

To account for As speciation in the determination of the aqueous As diffusion coefficient (D_S), thermodynamic equilibrium modeling was carried out with MINEQL+ (Schecher and Mcavoy, 1992) using pH and measured total concentrations of dissolved

$\Sigma S(-II)$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl, Fe, Mn, Ca, Mg, Na and As as input parameters. The thermodynamic database of MINEQL+ was updated for the reactions given in Table S3. In the calculation of As speciation, we assumed that the redox potential was determined by the following couples: O_2/H_2O in the overlying water and $Fe(II)/Fe(OH)_{3(s)}$ in the porewater when ΣS^{-II} concentrations were $<0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$, and SO_4^{2-}/HS^- when ΣS^{-II} concentrations were $>0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$. According to thermodynamic modeling, most As is in the form of arsenate, $H_2AsO_4^-$ (>85%), in the oxygenated overlying water of Lakes Tantaré, and in the form of arsenite, $H_3AsO_3^0$ (>99%), in porewater. This leads to a D_s value for As in the porewater of $5.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 4°C (Leaist, 2007) once corrected for temperature with the Stokes-Einstein equation (Boudreau, 1997).

The PDEs were solved in MATLAB® using the imbedded *pdepe* solver, for $0 \leq t \leq 100 \text{ yr}$ and $0 \leq x \leq 15 \text{ cm}$, where $x = 0$ corresponds to the surface of the sediment column. Matrices containing one row for each species considered in the model were built for c , J and s . Each row in the flux matrix J contains a term of the form $D_B \times DuDx_{(i)} - v \cdot u_{(i)}$, where the vectors $u_{(i)}$ and $DuDx_{(i)}$ approximate the concentrations of the species and their partial derivative with respect to x , respectively. Each row of the source/sink matrix s contains the kinetic formulation described in Table 1 (see article), plus a bioirrigation term for solutes ($(u_l - u_{(i)}) Du_{(i)} \times \alpha_x$, where $u_l - u_{(i)}$ is the upper boundary conditions at the SWI and $D_{u_{(i)}}$ is their molecular diffusion coefficient). When required, a conversion factor F equal to $\rho(1-\phi)/\phi$ (where ρ is the density of dry sediment (g cm^{-3}) and ϕ the porosity) is applied to kinetic formulations.

At $t = 0$, all solutes satisfy the initial conditions of the form:

$$u(x,0) = 0 \quad (\text{Equation S4})$$

The upper boundary condition at $x = 0$ for a solute is equal to its bottom water concentration, which was considered constant throughout the simulation (At the exception of SO_4^{2-} for which the upper boundary condition is time-dependent; see article) and has the general form of:

$$u(0,t) = u_l \quad (\text{Equation S5})$$

The flux continuity condition for solid species at the SWI, again at the exception of solid-phase As (see article), is:

$$\left\{ v \cdot u - D_B \frac{\partial u}{\partial x} \right\} \Big|_{x=0} = J_1 \quad (\text{Equation S6})$$

In which J_1 ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$) is the depositional flux. Table S1 summarizes the upper boundary conditions for all species considered in the model. Zero concentration gradients at depth was imposed as lower boundary condition for all the species. It is defined by:

$$\frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=15} = 0 \quad (\text{Equation S7})$$

The boundary conditions defined by Equations S4, S5, and S6 for $x = 0$ and $x = 15$ are formulated in MATLAB® as follows:

$$p(x,t,u) + q(x,t)J\left(x,t,u,\frac{\partial u}{\partial x}\right) = 0 \quad (\text{Equation S8})$$

where p is a matrix build at $x=0$ and $x=15$ expressing the upper and lower boundary conditions, respectively, and q contains the values of ε at $x=0$ (upper boundary condition for solutes) and a value of 1 at $x=15$ (lower boundary conditions for all species).

Table S1. Solutes and solids included in the model and their boundary conditions at the sediment surface. For parameters with transient boundary conditions ($\text{As}_{(s)}$ and SO_4^{2-}), the pre-industrial values are given (see the article for the equations describing their variation over time).

Solutes	$\mu\text{mol cm}^{-3}$	Solids	$\mu\text{mol cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$
O_2	1.52×10^{-1}	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$	6.7
SO_4^{2-}	1×10^{-2}	$\text{As}_{(s)}$	2.1×10^{-3}
Fe(II)	2.02×10^{-3}	$\text{FeS}_{(s)}$	0
$\Sigma\text{S}^{-\text{II}}$	1.0×10^{-5}	$\text{FeS}_{2(s)}$	0
$\text{As}_{(\text{aq})}$	1.0×10^{-6}	OM- H_2S	0

4.3.2 Reactions

Organic matter degradation rates. The rate of degradation of organic matter (R_c) is described by the first order kinetic (one-G) model (Van Cappellen and Wang, 1995). An exponential decay function was imposed to describe the depth-dependent rate of total organic carbon degradation, based on the mineralization rates measured in the sediment slurries (Figure S2). Monod kinetic formulation is used to couple the oxidation of organic matter to the consumption of terminal electron acceptors (TEAs = O_2 , $Fe(OH)_{3(s)}$ and SO_4^{2-}). The competitive and inhibitory interactions of the metabolic pathways are taken into account based on the following formulation:

$$R_{TEA} = f_{TEA} R_c \quad (\text{Equation S9})$$

and:

$$f_{TEA} = \left(\frac{[TEA]}{K_m + [TEA]} \right) \sum \frac{K_{in}}{K_{in} + [IN]} \quad (\text{Equation S10})$$

where: $[TEA]$ ($\mu\text{mol cm}^{-3}$) is the concentration of the TEA, K_m ($\mu\text{mol cm}^{-3}$) is the half-saturation concentration, $[IN]$ ($\mu\text{mol cm}^{-3}$) is the concentration of a stronger TEAs (O_2 when TEA = $Fe(OH)_{3(s)}$, and O_2 plus $Fe(OH)_{3(s)}$ when TEA = SO_4^{2-}), and K_{in} ($\mu\text{mol cm}^{-3}$) is the corresponding inhibition constant, which controls the extent of the vertical overlap between the successive organic matter degradation pathways (Table S2). An acceleration factor of 25 is imposed to the aerobic respiration rate (Canavan *et al.*, 2006).

Sulfide equilibrium. In the model, rate expressions comprising dissolved sulfide are formulated in terms of ΣS^{-II} (Canavan *et al.*, 2006) where we assumed that

$$\Sigma S^{-II} = [H_2S] + [HS^-] \quad (\text{Equation S11})$$

Secondary redox and precipitation reactions. Reaction R2 to R8 (Table 1), which are described in the article, were implemented following the approach in Van Cappellen and Wang (1995) and Canavan *et al.*, (2006). Precipitation of pure As oxides, As sulfides and metal arsenates was excluded from the model based on saturation index calculations (SI, defined as $\text{Log IAP}/K_{sp}$; where IAP is the ion activity product and K_{sp} the solubility constant

for a given solid). SI values, calculated for the solids listed in Table S4, were ≤ -10 , indicating that the porewater were under-saturated with respect to the solids considered.

Adsorption reactions. In the absence of As precipitation of pure As solids, sorption to diagenetic Fe oxyhydroxides (e.g., Belzile and Tessier, 1990; Dixit and Hering, 2003; Root *et al.*, 2007) and Fe sulfides (e.g., Bostick and Fendorf, 2003; Wolthers *et al.*, 2005) are the most likely mechanisms for As removal from porewater. In the model, we considered kinetically-controlled sorption of As onto Fe oxyhydroxides and Fe sulfides (Couture *et al.*, 2010). Recent laboratory work reported slow kinetics of As adsorption onto Fe oxyhydroxides in the presence of dissolved natural organic matter (Redman *et al.*, 2002; Bauer and Blodau, 2009). Likewise, several field studies have reported that porewater As can diffuse through a thick layer of authigenic Fe oxyhydroxides in lake sediments (e.g., Martin and Pedersen, 2004), suggesting that As adsorption is a rate limited process. The presence of [As] peaks at depths where Fe oxyhydroxides and Fe sulfides are abundant in the sediment (Figures 1e–g) are also indicative of slow As adsorption.

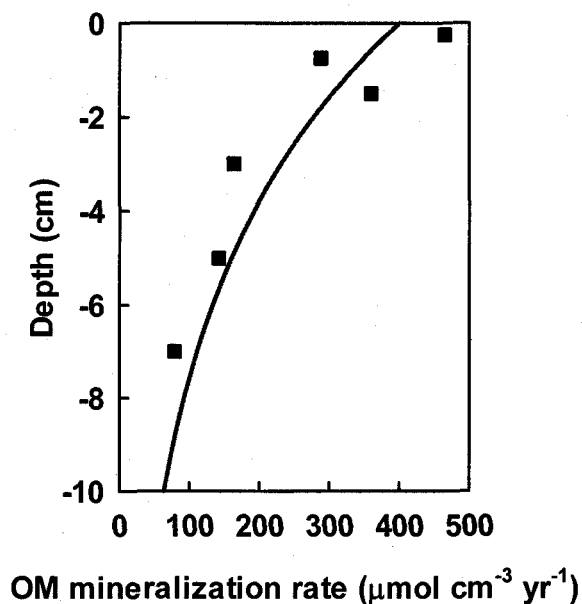


Figure S2. Depth profiles of the organic matter mineralization rate derived from the measured CO₂ accumulation in the headspace of oxic incubated slurries (squares), and the exponential function (see Table S2) used as forcing in the model (solid line).

Table S2. Reaction parameters used in the model which correspond to reactions given in Table 1.

Parameter	Value	Range*	Unit	Source†	Ref.‡	Description
Rc	$400 \times e^{(-0.183x)}$	—	$\mu\text{mol}^{-1} \text{cm}^3 \text{yr}^{-1}$	C		Rate of organic matter mineralization
accel	25	—		L	a	Acceleration factor for R1
$f_{\text{O}_2}, f_{\text{Fe(OH)}_3}, f_{\text{SO}_4}$	0–1	—		M		Fraction of total OM degraded by each pathway
$K_m \text{O}_2$	4×10^{-3}	(8×10^{-3})	$\mu\text{mol cm}^{-3}$	M, L	a	Half-saturation for oxic respiration, R1
$K_m \text{Fe(OH)}_3$	2×10^3	(2×10^2)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	M, L	a	Half-saturation for Fe(III) reduction, R2
$K_m \text{SO}_4^{2-}$	0.5	(0.1)	$\mu\text{mol cm}^{-3}$	M, L	a	Half-saturation for SO_4^{2-} reduction, R3
$K_{\text{in}} \text{O}_2$	3.2×10^{-6}	(1×10^{-3})	$\mu\text{mol cm}^{-3}$	M, L	b	Inhibition of oxic respiration, R1
$K_{\text{in}} \text{Fe(OH)}_3$	200	(100)	$\mu\text{mol g}^{-1}$	M, L	b	Inhibition of Fe(III) reduction, R2
k_{tsox}	1×10^3	$1.6 \times 10^2 - 1.6 \times 10^6$	$\text{cm}^3 \mu\text{mol}^{-1} \text{yr}^{-1}$	L	a	Rate constant for sulfide oxidation by O_2 , R5
k_{feox}	4×10^4	$3.5 \times 10^3 - 1.6 \times 10^7$	$\text{cm}^3 \mu\text{mol}^{-1} \text{yr}^{-1}$	L	a	Rate constant for Fe(II) oxidation by O_2 , R4
k_{tsfe}	2.5	2.5–95	$\text{cm}^3 \mu\text{mol}^{-1} \text{yr}^{-1}$	L	a	Rate constant for sulfide oxidation by Fe-oxides, R6
K_{FeS}	9.6×10^3	—	μM	L	a	FeS stability constant
k_{FeSdis}	1×10^{-3}	—	yr^{-1}	L	a	Rate constant for FeS dissolution, R–7
k_{FeSpre}	1.5×10^3	—	$\mu\text{mol g}^{-1} \text{yr}^{-1}$	L	a	Rate constant for FeS precipitation, R7
k_{pyrpre}	3.3×10^{-6}	—	$\mu\text{mol g}^{-1} \text{yr}^{-1}$	L	a	Rate constant for FeS_2 precipitation, R8
k_{Sorg}	4×10^{-2}	(2×10^{-3})	$\text{cm}^3 \mu\text{mol}^{-1} \text{yr}^{-1}$	M, L	c	Rate constant for sulfidization of organic matter, R9
k_{adsFeOH}	1.35	(3.8)	$\text{cm}^3 \mu\text{mol}^{-1} \text{yr}^{-1}$	M, L	d	Rate constant for As adsorption onto Fe(OH)_3 , R10
k_{adsFeS}	10	(95)	$\text{cm}^3 \mu\text{mol}^{-1} \text{yr}^{-1}$	M, L	d	Rate constant for As adsorption onto FeS, R11

*: Values in parentheses indicate the initial guess taken from the literature for parameters fitted by the model.

†: Parameter values were obtained as follow: L, from literature; C, constrained by experimental data; M, derived by model fitting.

‡: References: a. Canavan *et al.*, 2006; b. Van Cappellen and Wang, 1995; c. Dale *et al.*, 2009; d. Couture *et al.*, 2010.

Table S3. Reactions, and corresponding equilibrium constants, added to the MINEQL+ database to calculate As speciation. When required, the reactions were reformulated in terms of formation of the species from the components AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , H^+ and HS^- to be compatible with the MINEQL+ code.

Reactions	Log K_{eq}	Ref.
<i>Electron transfer</i>		
$\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^{3-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	2.17	a
<i>Ionization</i>		
$\text{AsO}_3^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_3^{2-}$	15.0	a
$\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^-$	29.2	a
$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3^0$	38.3	a
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$	11.80	a
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	18.79	a
$\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4^0$	21.09	a
<i>Complexation</i>		
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{FeH}_2\text{AsO}_4^+$	5.15	b
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{FeHAsO}_4^0$	6.1	b
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{FeAsO}_4^-$	-13.6	b
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Mn}^{+2} \leftrightarrow \text{MnHAsO}_4^0$	15.54	b
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mn}^{+2} \leftrightarrow \text{MnAsO}_4^-$	6.1	b
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mg}^{+2} \leftrightarrow \text{MgAsO}_4^-$	6.3	b
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Mg}^{+2} \leftrightarrow \text{MgHAsO}_4^0$	14.7	b
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Ca}^{+2} \leftrightarrow \text{CaH}_2\text{AsO}_4^+$	20.09	c
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Ca}^{+2} \leftrightarrow \text{CaHAsO}_4^0$	14.46	c
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Ca}^{+2} \leftrightarrow \text{CaAsO}_4^-$	4.36	c
<i>Sulfidation</i>		
$\text{AsO}_3^{3-} + \text{HS}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsSO}_2^0 + \text{H}_2\text{O}$	47.0	d
$\text{AsO}_3^{3-} + \text{HS}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsSO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	41.8	d
$\text{AsO}_3^{3-} + 2\text{HS}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsS}_2\text{O}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	46.9	d
$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{HS}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsS}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	58.7	d
$\text{AsO}_3^{3-} + 3\text{HS}^- + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{AsS}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$	50.8	d
$\text{AsO}_3^{3-} + 4\text{HS}^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{As}(\text{SH})_4^- + 3\text{H}_2\text{O}$	74.8	d

References: a. Nordstrom and Archer, 2003; b. Whiting, 1992; c. Bothe and Brown, 1999; d. Wilkin *et al.*, 2003.

Table S4. Precipitation reactions, and corresponding equilibrium constants, added to the MINEQL+ database. When required, the reactions were reformulated in terms of formation of the species from the components AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , H^+ and HS^- to be compatible with the MINEQL+ code.

Reactions	Log K_{eq}^*	Ref.
$2\text{AsO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ = \text{As}_2\text{O}_5(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$ (oxide)	61.95	a
$2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$	34.41	b
$2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$	31.39	b
$2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	29.02	b
$2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Mg}^{2+} = \text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$	30.02	b
$2\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{Ca}^{2+} = \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	21.15	c
$3\text{AsO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Ca}_5(\text{OH})(\text{AsO}_4)_3(\text{s})$	38.3	c
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ = \text{CaHAsO}_4(\text{s})$	16.34	c
$4\text{AsO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$	56.61	c
$4\text{AsO}_4^{3-} + 5\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$	55.81	c
$2\text{AsO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ = \text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$ (arsenolite)	77.92	a
$2\text{AsO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ = \text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$ (claudetite)	77.95	a
$2\text{AsO}_3^{3-} + 9\text{H}^+ + 3\text{HS}^- = \text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}$ (orpiment)	122.8	a
$2\text{AsO}_3^{3-} + 9\text{H}^+ + 3\text{HS}^- = \text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}$ (orpiment)	121.4	a
$\text{AsO}_3^{3-} + 4\text{H}^+ + \text{HS}^- - 0.25\text{O}_2 = \text{AsS}(\text{s}) + 2.5\text{H}_2\text{O}$ (realgar)	36.9	a
$\text{Fe}^{2+} - 2\text{H}^+ + 2\text{HS}^- - 2\text{e}^- = \text{FeS}_2(\text{s})$ (pyrite)	16.40	d

* Log K_{eq} are given at 23°C

References: a. Nordstrom and Archer, 2003; b. Essington, 1988; c. Bothe and Brown, 1999; d. Davison, 1991.

4.4. Sensitivity analysis

Arsenic benthic fluxes (J_{SWI}^{As}) predicted by the baseline model (Figure 3) were compared to those predicted upon changes in the following parameters :

- The density of *S. coracina* in Lake Tantaré, which influences the bioirrigation (D_B) and bioturbation (α^0) coefficients, was varied by \pm 1SD.
- The acceleration factor for O_2 (*accel*) respiration was varied within the range provided in Canavan *et al.* (2006), i.e. *accel* = 17–34.
- The half-saturation constants (K_m) and inhibition constants (K_{in}) for primary redox reactions were increased or decreased by 2-fold.
- The kinetic parameters (k) for secondary redox reactions were increased or decreased by 2-fold.
- The As adsorption rate onto Fe oxyhydroxides and Fe sulfides were varied by \pm 1SD (Couture *et al.*, 2010).

Results of this sensitivity analysis are shown on Figure S3. Briefly, the results highlights the dependency of As benthic fluxes (J_{SWI}^{As}) on parameters that influence OM degradation rates such as R_c , *accel*, $K_{in} O_2$ and $K_m O_2$. Value of J_{SWI}^{As} are also sensitive to parameters that control directly ($k_{adsFeOH}$) or indirectly ($K_m Fe(OH)_3$ and $K_{in} Fe(OH)_3$) the rate of As adsorption onto $Fe(OH)_{3(s)}$.

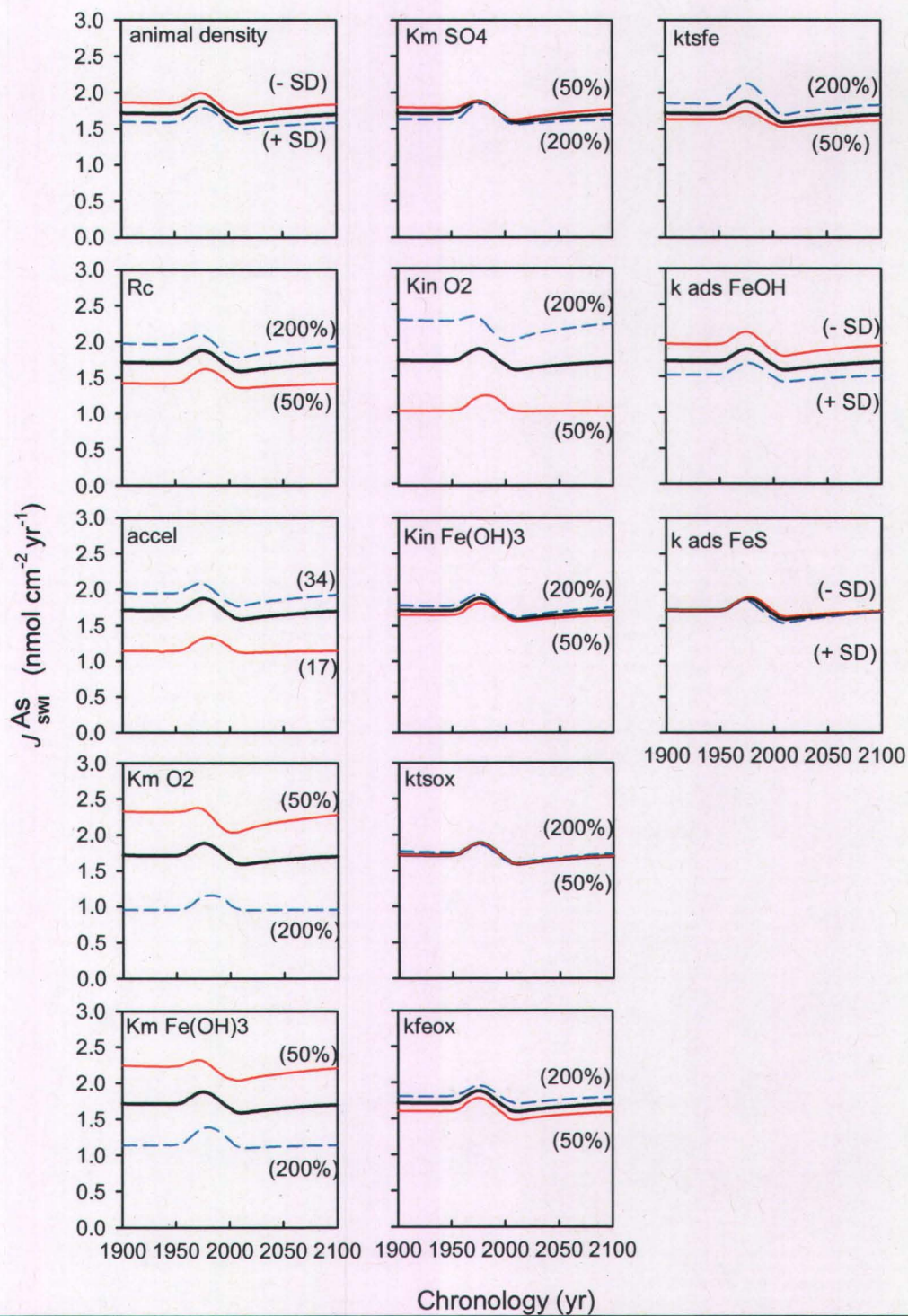
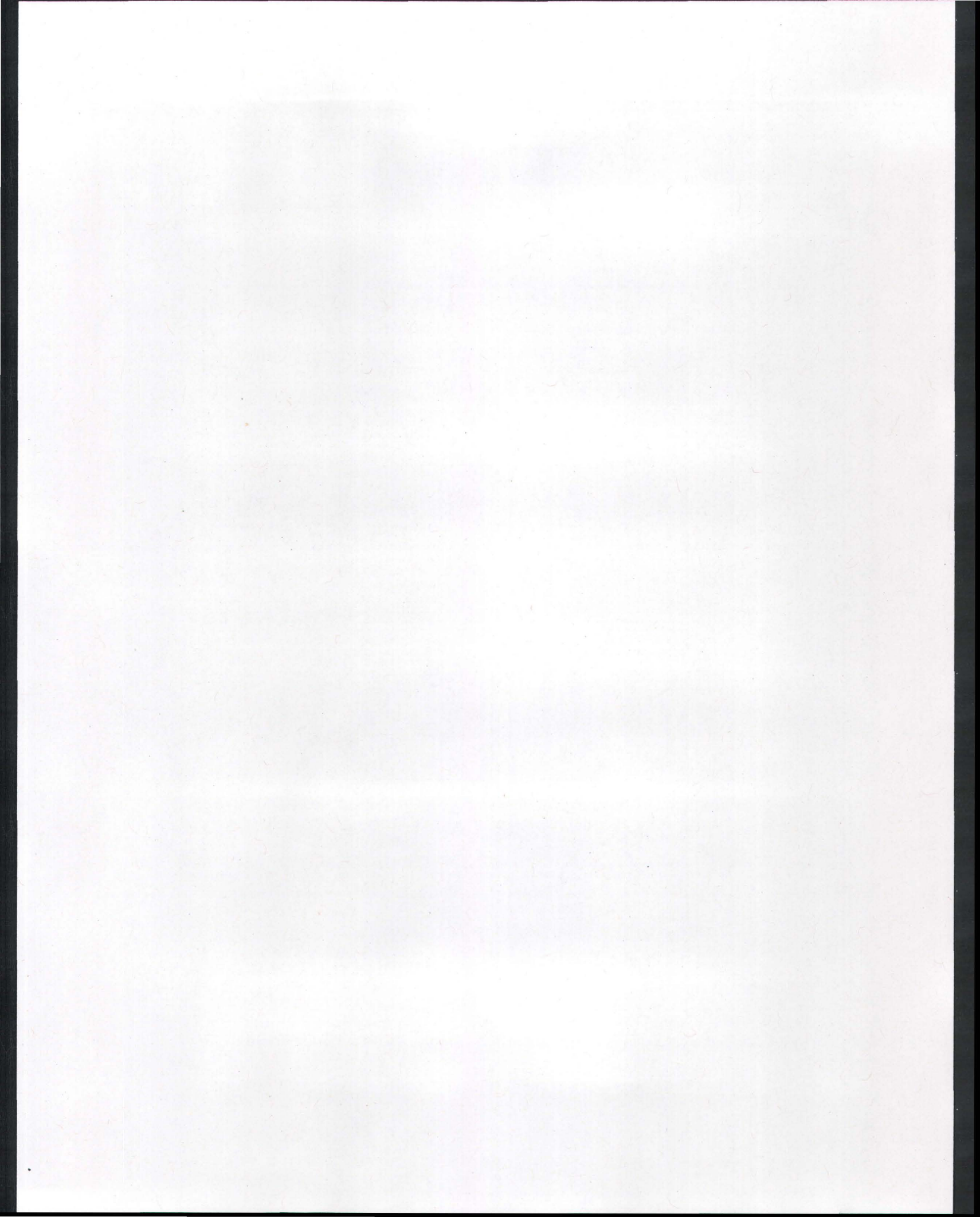


Figure S3. Changes in J_{SWI}^{As} in response to increasing (dashed lines) or decreasing (solid lines) values of selected parameters. The increases and decreases are indicated directly on the panels. Results from the baseline simulation are given in comparison (thick solid lines).



TROISIÈME PARTIE : BIBLIOGRAPHIE

- Aggett, J. et O'Brien, G. A. (1984). Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in Lake Ohakuri. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 231-238.
- Akter, K. F., Owens, G., Davey, D. E. et Naidu, R. (2006). Arsenic speciation and toxicity in biological systems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **184**, 97-149.
- Alfaro-De La Torre, M. C. (2001). *Géochimie du cadmium dans un lac oligotrophe acide*. Thèse de doctorat No 200, Université du Québec.
- Alfaro-De La Torre, M. C., Beaulieu, P. Y. et Tessier, A. (2000). In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT Techniques. *Anal. Chim. Acta* **418**, 53-68.
- Alfaro-De La Torre, M. C. et Tessier, A. (2002). Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3549-3562.
- Allen, H. E., Fu, G. et Deng, B. (1993). Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* **12**, 1441-1453.
- Amirbahman, A., Kent, D. B., Curtis, G. P. et Davis, J. A. (2006). Kinetics of sorption and abiotic oxidation of arsenic(III) by aquifer materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 553-547.
- Appleby, P. G. (2001). Chronostratigraphic techniques in recent sediments. Dans: Last, W.M. et Smol, J.P., (Éditeurs), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*. Kluwer.
- Appleby, P. G., Nolan, P. J., Gifford, D. W., Godfrey, M. J., Oldfield, F., Anderson, N. J. et Battarbee, R. W. (1986). Pb-210 Dating by low background gamma-counting. *Hydrobiologia* **143**, 21-27.
- Appleby, P. G. et Piliposian, G. T. (2004). Efficiency corrections for variable sample height in well-type germanium gamma detectors. *Nucl. Instrum. Meth. B* **225**, 423-433.
- Appleby, P. G., Richardson, N. et Nolan, P. J. (1992). Self-absorption corrections for well-type germanium detectors. *Nucl. Instrum. Meth. B* **71**, 228-233.
- Avnimelech, Y., Ritvo, G., Meijer, L. E. et Kochba, M. (2001). Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. *Aquacult. Eng.* **25**, 25-33.
- Aznar, J. C., Richer-Lafleche, M. et Cluis, D. (2008). Metal contamination in the lichen *Alectoria sarmentosa* near the copper smelter of Murdochville, Quebec. *Environ. Poll.* **156**, 76-81.

- Banerjee, K., Amy, G. L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P. M. et Blumenschein, C. D. (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Res.* **42**, 3371-3378.
- Bauer, M. et Blodau, C. (2009). Arsenic distribution in the dissolved, colloidal and particulate size fraction of experimental solutions rich in dissolved organic matter and ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 529-542.
- Beak, D. G., Wilkin, R. T., Ford, R. G. et Kelly, S. D. (2008). Examination of arsenic speciation in sulfidic solutions using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 1643-1650.
- Belzile, N., Devitre, R. R. et Tessier, A. (1989). *In situ* collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments. *Nature* **340**, 367-377.
- Belzile, N. et Tessier, A. (1990). Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 103-109.
- Berg, P. (1998a). *Manual for PROFILE v 1.0*.
- Berg, P., Risgaard-Petersen, N. et Rysgaard, S. (1998b). Interpretation of measured concentration profiles in sediment porewater. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1500-1510.
- Berner, R. A. (1963). Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 563-575.
- Berner, R. A. (1980). *Early diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press, New York.
- Biester, H., Bindler, R., Martinez-Cortizas, A. et Engstrom, D. R. (2007). Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4851-4860.
- Bissen, M. et Frimmel, F. H. (2003). Arsenic-a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydroch. Hydrob.* **31**, 9-18.
- Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Cappellen, P. V., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A. et Campbell, K. (2009). Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environ. Sci. Technol.*
- Bostick, B. C., Chen, C. et Fendorf, S. (2004). Arsenite retention mechanisms within estuarine sediments of Pescadero, CA. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3299-3304.
- Bostick, B. C. et Fendorf, S. (2003). Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 909-921.

- Bostick, B. C., Fendorf, S. et Brown, G. E. (2005). In situ analysis of thioarsenite complexes in neutral to alkaline arsenic sulphide solutions. *Mineral. Mag.* **69**, 781-795.
- Bothe, J. V., Jr. et Brown, P. W. (1999). The stabilities of calcium arsenates at 23 ± 1 °C. *J. Hazard. Mater.* **B69**, 197-207.
- Boudreau, B. P. (1984). On the equivalence of nonlocal and radial-diffusion models for porewater irrigation. *J. Mar. Res.* **42**, 731-735.
- Boudreau, B. P. (1997). *Diagenetic models and their implementation*. Springer, Berlin.
- Boudreau, B. P. (1999). Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *J. Paleolimnol.* **22**, 227-251.
- Buffle, J. (1988). *Complexation Reaction in Aquatic Systems; an Analytical Approach*. Ellis Horwood, New York.
- Canavan, R. W., Slomp, C. P., Jourabchi, P., Van Cappellen, P., Laverman, A. M. et Van Den Berg, G. A. (2006). Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2836-2855.
- Canavan, R. W., Van Cappellen, P., Zwolsman, J. J. G., Van Den Berg, G. A. et Slomp, C. P. (2007). Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Sci. Total Environ.* **381**, 263-279.
- Carignan, R. et Nriagu, J. O. (1985). Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1753-1764.
- Carignan, R., St-Pierre, S. et Gachter, R. (1994). Use of diffusion samplers in oligotrophic lake-sediment: effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 468-474.
- Carignan, R. et Tessier, A. (1988). The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1179-1188.
- Chappaz, A., Gobeil, C. et Tessier, A. (2008a). Geochemical and anthropogenic enrichments of Mo in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 170-184.
- Chappaz, A., Gobeil, C. et Tessier, A. (2008b). Sequestration mechanisms and anthropogenic inputs of rhenium in sediments from Eastern Canada lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 6027-6036.
- Chappaz, A., Gobeil, C. et Tessier, A. (2010). Controls on uranium distribution in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 203-214.

- Cline, J. D. (1969). Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* **14**, 454-458.
- Cornett, R. J., Chant, L. et Link, D. (1984). Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes. *Water Pollut. Res. J. Canada* **19**, 97-109.
- Couture, R.-M., Gobeil, C. et Tessier, A. (2008). Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6508-6513.
- Couture, R.-M., Shafei, B, Van Cappellen, P, Tessier, A., Gobeil, C. (2010) Non-steady state modeling of arsenic diagenesis in lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 197-203.
- Couture, R.-M., Gobeil, C. et Tessier, A. (2010). Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* . **72**, 1228-1355.
- Crusius, J. et Anderson, R. F. (1995). Evaluating the Mobility of ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{210}Pb From Their Distributions in Laminated Lake Sediments. *J. Paleolimnol.* **13**, 119-141.
- Cullen , W. R. et Reimer, K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* **89**, 713-764.
- Dale, A. W., Brüchert, V., Alperin, M. et Regnier, P. (2009). An integrated sulfur isotope model for Namibian shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 1924-1944.
- Dauwe, B., Middelburg, J. J. et Herman, P. M. J. (2001). Effect of oxygen on the degradability of organic matter in subtidal and intertidal sediments of the North Sea area. *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* **215**, 13-22.
- Davison, W. (1991). The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aquat. Sci.* **53**, 1015-1621.
- Deschamps, E., Ciminelli, V. S. T., Weidler, P. G. et Ramos, A. Y. (2003). Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clay Clay Miner.* **51**, 197-204.
- Devitre, R., Belzile, N. et Tessier, A. (1991). Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanogr.* **36**, 1480-1485.
- Dixit, S. et Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4182-4189.
- Dzombak, D. A. et Morel, F. M. M. (1990). *Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide*. Wiley, New-York.
- Eary, L. E. (1992). The solubility of amorphous As_2S_3 From 25 to 90 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2267-2280.

- Edenborn, H. M., Belzile, N., Mucci, A., Lebel, J. et Silverberg, N. (1986). Observations on the diagenetic behavior of arsenic in a deep coastal sediment. *Biogeochemistry* **2**, 359-376.
- Environment Canada (1993). *Loi canadienne sur la protection de l'environnement: L'arsenic et ses composés*. Environment Canada, Ottawa.
- Essington, M. E. (1988). Estimation of the standard free-energy of formation of metal arsenates, selenates, and selenites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 1574-1579.
- Fabian, D., Zhou, Z., Wehrli, B. et Friedl, D. (2003). Diagenetic cycling of arsenic in the sediments of eutrophic Baldeggersee, Switzerland. *Appl. Geochem.* **18**, 1497-1506.
- Farmer, J. G. et Lovell, M. A. (1986). Natural enrichment of arsenic in Loch Lomond sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2059-2067.
- Farquhar, M. L., Charnock, J. M., Livens, F. R. et Vaughan, D. J. (2002). Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1757-1762.
- Feyte, S., Tessier, A., Gobeil, C. et Cossa, D. (2010). In situ adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxides and associated organic matter in lake sediments. *App. Geochem.* **25**, 984-995.
- Fortin, D., Leppard, G. G. et Tessier, A. (1993). Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4391-4404.
- Froelich, P., Klinkhammer, G. P., Bender, N. A., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D. et Dauphin, P. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1075-1090.
- Fuller, C. C., Davis, J. A. et Waychunas, G. A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2271-2282.
- Gallegos, T. J., Han, Y.-S. et Hayes, K. F. (2008). Model predictions of realgar precipitation by reaction of As(III) with synthetic mackinawite under anoxic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 9338-9343.
- Gallon, C., Tessier, A. et Gobeil, C. (2006). Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a canadian smelter. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 741-747.
- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Alfaro-De La Torre, M. C. (2004). Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3531-3545.

- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Beaudin, L. (2005). Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3199-3210.
- Gélinas, Y. et Schmit, J.-P. (1998). Estimation of the bulk atmospheric deposition of major and trace elements to a rural watershed. *Atmos. Environ.* **32**, 1473-1483.
- Gobeil, C., Macdonald, R. W. et Sundby, B. (1997). Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4647-4654.
- Goulet, R. R., Holmes, J., Page, B., Poissant, L., Siciliano, S. D., Lean, D. R. S., Wang, F., Amyot, M. et Tessier, A. (2007). Mercury transformations and fluxes in sediments of a riverine wetland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3393-3406.
- Grahn, E., Karlsson, S., Karlsson, U. et Duker, A. (2006). Historical pollution of seldom monitored trace elements in Sweden-Part B: Sediment analysis of silver, antimony, thallium and indium. *J. Environ. Monit.* **8**, 732-744.
- Grossl, P. R., Eick, M., Sparks, D. L., Goldberg, S. et Ainsworth, C. C. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 321-326.
- Hamilton-Taylor, J., Davison, W. et Morfett, K. (1996). The biogeochemical cycling of Zn, Cu, Fe, Mn, and dissolved organic C in a seasonally anoxic lake. *Limnol. Oceanogr.* **41**, 408-418.
- Han, F. X., Su, Y., Monts, D. L., Plodinec, M. J., Manin, A. et Triplett, G. E. (2003). Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination. *Naturwissenschaften* **90**, 395-401.
- Haque, S. et Johannesson, K. H. (2006). Arsenic concentrations and speciation along a groundwater flow path: The Carrizo Sand aquifer, Texas, USA. *Chem. Geol.* **228**, 57-71.
- Hare, L., Carignan, R. et Huerta-Diaz, M. A. (1994). A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1653-1668.
- Harvey, C. F., Swartz, C. H., Badruzzaman, A. B. M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ali, M. A., Jay, J., Beckie, R., Niedan, V., Brabander, D., Oates, P. M., Ashfaq, K. N., Islam, S., Hemond, H. F. et Ahmed, M. F. (2002). Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh. *Science* **298**, 1602-1606.
- Harvey, C. F., Swartz, C. H., Badruzzaman, A. B. M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ali, M. A., Jay, J., Beckie, R., Niedan, V., Brabander, D., Oates, P. M., Ashfaq, K. N., Islam, S.,

- Hemond, H. F. et Ahmed, M. F. (2003). Response to comments on "Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh". *Science* **298**, 584d.
- Helz, G. R. et Tossell, J. A. (2008). Thermodynamic model for arsenic speciation in sulfidic waters: A novel use of ab initio computations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4457-4468.
- Hollibaugh, J. T., Carini, S., Gurleyuk, H., Jellison, R., Joye, S. B., Lecleir, G., Meile, C., Vasquez, L. et Wallschläger, D. (2005). Arsenic speciation in Mono Lake, California: Response to seasonal stratification and anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1925-1937.
- Huerta-Diaz, M. A., Tessier, A. et Carignan, R. (1998). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.* **13**, 213-233.
- Jung, H. B., Charette, M. A. et Zheng, Y. (2009). Field, laboratory, and modeling study of reactive transport of groundwater arsenic in a coastal aquifer. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 5333-5338.
- Kada, J. et Heit, M. (1992). The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd, and the radionuclides ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in lake sediments of the Adirondack region, USA. *Hydrobiologia* **246**, 231-241.
- Kamyshny, A., Goifman, A., Gun, J., Rizkov, D. et Lev, O. (2004). Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 °C: A new approach for the study of polysulfides equilibria. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 6633-6644.
- Keimowitz, A. R., Mailloux, B. J., Cole, P., Stute, M., Simpson, H. J. et Chillrud, S. N. (2007). Laboratory investigations of enhanced sulfate reduction as a groundwater arsenic remediation strategy. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 6718-6724.
- Kneebone, P. E. et Hering, J. G. (2000). Behavior of arsenic and other redox-sensitive elements in Crowley Lake, CA: A reservoir in the Los Angeles aqueduct system. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3407-4312.
- Kneebone, P. E., O'Day, P. A., Jones, N. et Hering, J. G. (2002). Deposition and fate of arsenic in iron- and arsenic-enriched reservoir sediments. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 381-386.
- Kuhn, A. et Sigg, L. (1993). Arsenic cycling in eutrophic lake Greifen, Switzerland: Influence of seasonal redox processes. *Limnol. Oceanogr.* **38**, 1052-1059.
- Laforte, L., Tessier, A., Gobeil, C. et Carignan, R. (2005). Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5295-5306.
- Leaist, D. G. (2007). Mutual diffusion coefficients for binary aqueous solutions of arsenous, arsenic, and malonic acids. *J. Chem. Eng. Data* **52**, 1319-1325.

- Lee, M. K., Saunders, J. A., Wilkin, R. T. et Mohammad, S. (2006). Geochemical modeling of arsenic speciation and mobilization: Implications for bioremediation. Dans: O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., Meng, X. et Benning, L. G. (Éditeurs), *Advances in Arsenic Research*. American Chemical Society, Washington, DC.
- Lengke, M. F. et Tempel, R. N. (2005). Geochemical modeling of arsenic sulfide oxidation kinetics in a mining environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 341-356.
- Lim, M. S., Yeo, I. W., Clement, T. P., Roh, Y. et Lee, K. K. (2007). Mathematical model for predicting microbial reduction and transport of arsenic in groundwater systems. *Water Res.* **41**, 2079-2088.
- Luther, G. W. (2005). Acid volatile sulfide (AVS) - A comment. *Mar. Chem.* **97**, 198-205.
- Martin, A. J. et Pedersen, T. F. (2002). Seasonal and interannual mobility of arsenic in a lake impacted by metal mining. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1516-1523.
- Martin, A. J. et Pedersen, T. F. (2004). Alteration to lake trophic status as a means to control arsenic mobility in a mine-impacted lake. *Water Res.* **38**, 4415-4423.
- Matisoff, G. et Holdren, G. R. (1995). A model for sulfur accumulation in soft water lake sediments. *Water Resour. Res.* **31**, 1751-1760.
- Matisoff, G. et Wang, X. (1998). Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1487-1499.
- Matisoff, G. et Wang, X. (2000). Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (Chironomidae: Diptera) and mayflies (Ephemeroidea: Ephemeroptera). *J. Great Lakes Res.* **26**, 174-182.
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere - a review. *Sci. Total Environ.* **249**, 297-312.
- McCreadie, H., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. et Jambor, J. L. (2000). Influence of reduction reactions and solid-phase composition on porewater concentrations of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3159-3166.
- McLaren, J. W., Methven, B. a. J., Lam, J. W. H. et Berman, S. S. (1995). The use of inductively coupled plasma mass spectrometry in the production of environmental certified reference materials. *Mikrochim. Acta* **119**, 287-295.
- Meile, C., Koretsky, C. M. et Van Cappellen, P. (2001). Quantifying bioirrigation in aquatic sediments: An inverse modeling approach. *Limnol. Oceanogr.* **46**, 164-177.
- Merkel, B. J. et Planer-Friedrich, B. (2008). *Groundwater geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.

- Merritt, K. A. et Amirbahman, A. (2007). Mercury dynamics in sulfide-rich sediments: Geochemical influence on contaminant mobilization within the Penobscot River Estuary, Maine, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 929-941.
- Meysman, F. J. R., Middelburg, J. J., Herman, P. M. J. et Heip, C. H. R. (2003). Reactive transport in surface sediments. II. Media: an object-oriented problem-solving environment for early diagenesis. *Comput. Geosci.* **29**, 301-318.
- Miguel, S., Bolivar, J. P., et Garcia-Tenorio, R. (2003). Mixing, sediment accumulation and focusing using Pb-210 and Cs-137. *J. Paleolimnol.* **29**, 1-11.
- Morse, J. W. et Rickard, D. (2004). Chemical dynamics of sedimentary acid volatile sulfide. *Environ. Sci. Technol.*, 131A-136A.
- Mucci, A., Richard, L. F., Lucotte, M. et Guignard, C. (2000). The differential geochemical behavior of arsenic and phosphorus in the water column and sediments of the Saguenay Fjord Estuary, Canada. *Aquat. Geochem.* **6**, 293-324.
- Muller, B., Granina, L., Schaller, T., Ulrich, A. et Wehrli, B. (2002). P, As, Sb, Mo, and other elements in sedimentary Fe/Mn Layers of Lake Baikal. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 411-420.
- Neumann, R. B., Ashfaq, K. N., Badruzzaman, A. B. M., Ali, M. A., Shoemaker, J. K. et Harvey, C. F. (2010). Anthropogenic influences on groundwater arsenic concentrations in Bangladesh. *Nat. Geosci.* **3**, 46-52.
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K. M., Ravenscroft, P. et Rahman, M. (1998). Arsenic Poisoning of Bangladesh Groundwater. *Nature* **395**, 338.
- Nielsen, S. et Hansen, E. H. (1997). Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI. *Anal. Chim. Acta* **343**, 5-17.
- Nordstrom, D. K. et Archer, D. G. (2003). Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. Dans: Welch, A. H. et Stollenwerk, K. G. (Éditeurs), *Arsenic in Groundwater*. Kluwer, Boston.
- Nriagu, J. O. (1983) Arsenic enrichment in lakes near the smelters at Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1523-1526.
- O'Day, P. A., Vlassopoulos, D., Root, R. et Rivera, N. (2004). The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **101**, 13703-13708.
- Pacyna, J. M. et Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* **9**, 269-298.

- Peterson, M. L. et Carpenter, R. (1986). Arsenic distribution in porewaters and sediments of Puget Sound, Lake Washington, the Washington coast and Saanich Inlet, B.C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 353-369.
- Pierce, M. L. et Moore, C. B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* **16**, 1247-1253.
- Pike, S. M. et Moran, S. B. (2001). Trace elements in aerosol and precipitation at New Castle, NH, USA. *Atmos. Environ.* **35**, 3361-3366.
- Planer-Friedrich, B., Fisher, J. C., Hollibaugh, J. T., Sab, E. et Wallschläger, D. (2009). Oxidative Transformation of Trithioarsenate Along Alkaline Geothermal Drainages- Abiotic versus Microbially Mediated Processes. *Geomicrobiol. J.* **26**, 339 - 350.
- Planer-Friedrich, B. et Wallschläger, D. (2009). A critical investigation of hydride generation-based arsenic speciation in sulfidic waters. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 5007-5013.
- Polizzotto, M. L., Kocar, B. D., Benner, S. G., Sampson, M. et Fendorf, S. (2008). Near-surface wetland sediments as a source of arsenic release to ground water in Asia. *Nature* **454**, 505-509.
- Polya, D. et Charlet, L. (2009). Environmental science: Rising arsenic risk? *Nature Geosci* **2**, 383-384.
- Postma, D., Larsen, F., Hue, N. T. M., Duc, M. T., Viet, P. H., Nhan, P. Q. et Jessen, S. (2007). Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5054-5071.
- Radu, T., Kumar, A., Clement, T. P., Jeppu, G. et Barnett, M. O. (2008). Development of a scalable model for predicting arsenic transport coupled with oxidation and adsorption reactions. *J. Contam. Hydrol.* **95**, 30-41.
- Raven, K. P., Jain, A. et Loeppert, R. H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 344-349.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., and Richards, K. (2009). *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*. Wiley-Blackwell.
- Redman, A. D., Macalady, D. L. et Ahmann, D. (2002). Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2889-2896.
- Revsbech, N. P. (1989). An oxygen microsensor with a guard cathode. *Limnol. Oceanogr.* **34**, 474-478.
- Rickard, D. (2006). The Solubility of FeS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5779-5789.

- Rickard, D. et Luther, G. W. (2006). Metal sulfide complexes and clusters, *Sulfide Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America, Chantilly.
- Robbins, J. A. (1978). Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. Dans: Nriagu, J. O. (Éditeur), *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Elsevier, Amsterdam.
- Roberts, L. C., Hug, S. J., Dittmar, J., Voegelin, A., Kretzschmar, R., Wehrli, B., Cirpka, O. A., Saha, G. C., Ashraf Ali, M. et Badruzzaman, A. B. M. (2010). Arsenic release from paddy soils during monsoon flooding. *Nature Geosci.* **3**, 53-59.
- Root, R. A., Dixit, S., Campbell, K. M., Jew, A. D., Hering, J. G. et O'Day, P. A. (2007). Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5782-5803.
- Russell, J. M. et Werne, J. P. (2009). Climate change and productivity variations recorded by sedimentary sulfur in Lake Edward, Uganda/D. R. Congo. *Chemical Geology* **264**, 337-346.
- Schecher, W. D. et Mcavoy, D. C. (1992). MINEQL+: A software environment for chemical-equilibrium modeling. *Comput. Environ. Urban.* **16**, 65-76.
- Schelske, C. L., Peplow, A., Brenner, M. et Spencer, C. N. (1994). Low-background gamma counting: applications for ^{210}Pb dating of sediments. *J. Paleolimnol.* **10**, 115-128.
- Senn, D. B. and Hemond, H. F. (2002). Nitrate Controls on Iron and Arsenic in an Urban Lake. *Science* **296**, 2373-2376.
- Senn, D. B. et Hemond, H. F. (2004). Particulate arsenic and iron during anoxia in a eutrophic, urban lake. *Environ. Toxicol. Chem.* **23**, 1610-1616.
- Senn, D. B., Gawel, J. E., Jay, J. A., Hemond, H. F. et Durant, J. L. (2007). Long-term fate of a pulse arsenic input to a eutrophic lake. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 3062-3068.
- Seyler, P. et Martin, J.-M. (1989). Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1258-1263.
- Shannon, J. D. (1999). Regional trends in wet deposition of sulfate in the United States and SO_2 emissions from 1980 through 1995. *Atmos. Environ.* **33**, 807-816.
- Sharma, V. K. et Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ. Int.* **35**, 743-759.
- Smedley, P. L. et Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* **17**, 517-568.

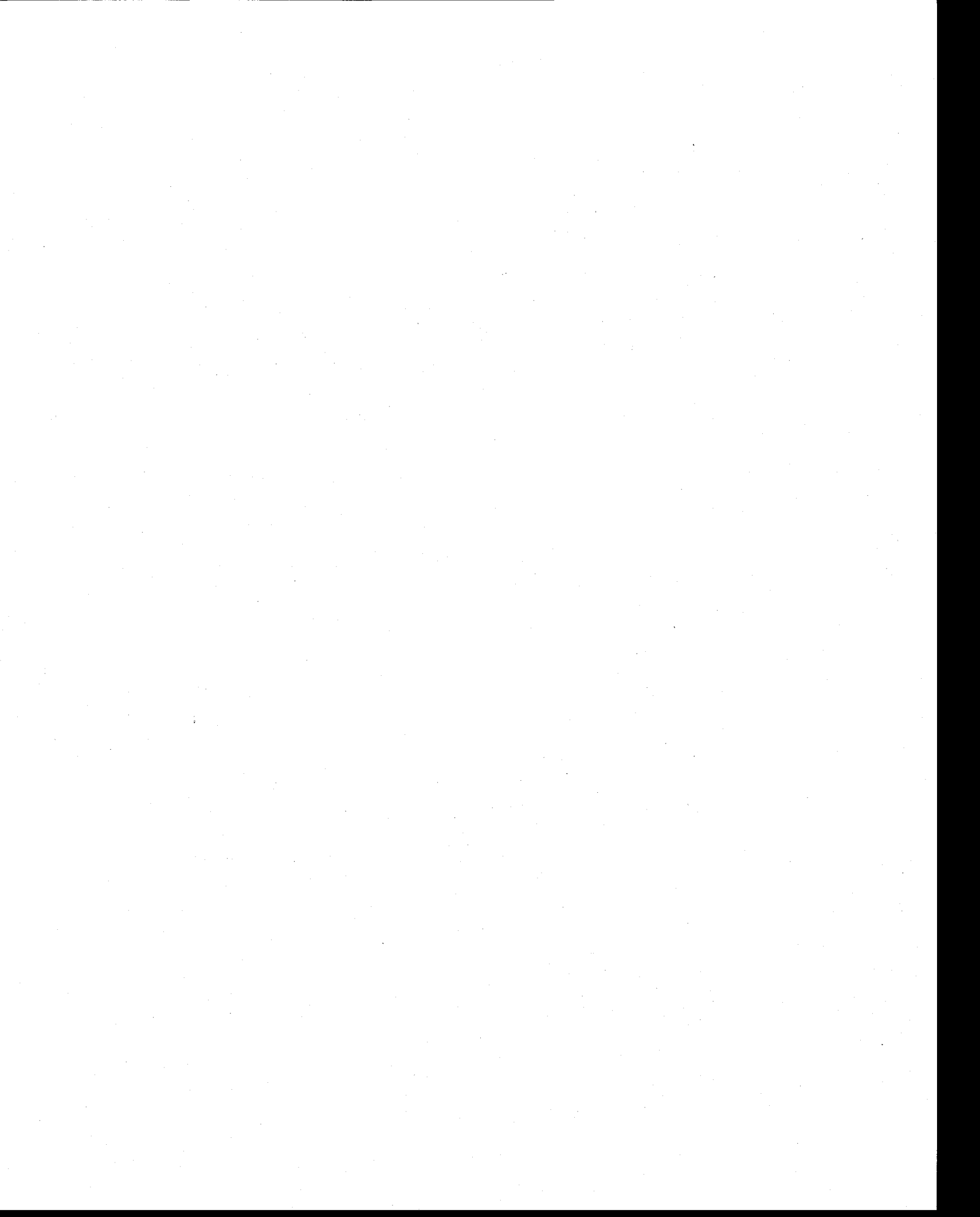
- Sracek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J. P. et Von Bromssen, M. (2004). Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Appl. Geochem.* **19**, 169-180.
- Stauder, S., Raue, B. et Sacher, F. (2005). Thioarsenates in sulfidic waters. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 5933-5939.
- Steeffel, C. I. et Maher, K. (2009). Fluid-rock interaction: A reactive transport approach. *Rev. Mineral. Geochem.* **70**, 485-532.
- Subosa, P. F., Kihara, K., Rokushika, S., Hatano, H., Murayama, T., Kubota, T. et Hanaoka, Y. (1989). Ion chromatography of inorganic anions in brine samples. *J. Chromatogr. Sci.* **27**, 680-684.
- Suess, E., Scheinost, A. C., Bostick, B. C., Merkel, B. J., Wallschläger, D. et Planer-Friedrich, B. (2009). Discrimination of thioarsenites and thioarsenates by X-ray absorption spectroscopy. *Anal. Chem.* **81**, 8318-8326.
- Sullivan, K. A. et Aller, R. C. (1996). Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1465-1477.
- Sweet, C. W., Weiss, A. et Vermette, S. J. (1998). Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the Great Lakes. *Water Air Soil Pollut.* **103**, 423-439.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., Devitre, R. R. et Leppard, G. G. (1996). Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 387-404.
- Tipping, E. (1981). The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 191-199.
- Toevis, G., Morra, M. J., Winowiecki, L., Strawn, D., Polizzotto, M. L. et Fendorf, S. (2008). Depositional influences on porewater arsenic in sediments of a mining-contaminated freshwater lake. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6823-6829.
- Tremblay, G. H. et Gobeil, C. (1990). Dissolved arsenic in the St Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Canada. *Mar. Pollut. Bull.* **21**, 465-469.
- Van Cappellen, P. et Gaillard, J. F. (1996). Biogeochemical dynamics in aquatic sediments. *Rev. Mineral. Geochem.* **34**, 335-376.
- Van Cappellen, P. et Wang, Y. (1995). *Metal cycling in surface sediments: Modeling the interplay of transport and reaction*. Ann Arbor Press, Chelsea, MI.

- Van Cappellen, P. et Wang, Y. (1996). Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. Sci.* **296**, 197-243.
- Wallschläger, D. et Staley, C. J. (2007). Determination of (oxy)thioarsenates in sulfidic waters. *Anal. Chem.* **79**, 3873-3880.
- Wang, F. et Tessier, A. (2009). Polysulfide and metal speciation in sediment porewaters of freshwater lakes. *Environ. Sci. Technol.*
- Wang, F., Tessier, A. et Buffle, J. (1998). Voltammetric determination of elemental sulfur in pore waters. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1353-1361.
- Wang, S. et Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.* **366**, 701-721.
- Wang, Y. et Van Cappellen, P. (1996). A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2993-3014.
- Webster, J. G. (1990). The solubility of As_2S_3 and speciation of As in dilute and sulfide-bearing fluids at 25 and 90 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1009-1017.
- Whiting, K. S. (1992). The thermodynamics and geochemistry of arsenic with application to subsurface waters at the Sharon Steel superfund site at Midwale, Utah. MS Thesis, Colorado School of Mines.
- World Health Organization (2001). *International Program on Chemical Safety*. WHO/UNEP, Geneva.
- Wilkin, R. T. et Ford, R. G. (2006). Arsenic solid-phase partitioning in reducing sediments of a contaminated wetland. *Chem. Geol.* **228**, 156-174.
- Wilkin, R. T., Wallschläger, D. et Ford, R. G. (2003). Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochem. Trans.* **4**, 1-7.
- Wolthers M., Charlet L., van Der Weijden C. H., van Der Linde P. R. et Rickard D. (2005). Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3483-3492
- Yang, H. et Rose, N. (2005). Trace element pollution records in some UK lake sediments, their history, influence factors and regional differences. *Environ. Int.* **31**, 63-75.
- Zhang, H. et Selim, H. M. (2008). Reaction and transport of arsenic in soils: Equilibrium and kinetic modeling. Dans: Donald, L. S. (Éditeur), *Advances in Agronomy*. Academic Press.

QUATRIÈME PARTIE : ANNEXE







LAC TANTARÉ BASSIN A. CONCENTRATIONS DANS LA PHASE SOLIDE. 1er SEPTEMBRE 2003

Profondeurs de ... (cm)	...à (cm)	H ₂ O (%)	C _{ORG} (%)	N _{TOT} (%)	S _{TOT} (µmol/g)	carotte #1					210Pb*		214Pb*		137Cs*		AVS carotte #2 (µmol/g)
						Al (µmol/g)	Fe (µmol/g)	Mn (µmol/g)	As (µmol/g)	Pb (µmol/g)	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±	
<i>*corrigé pour bruit de fond, géométrie, auto-absorption</i>																	
0.0	0.5	96.0	24.2	1.67	121	1396	1750	1.66	0.228	0.537	1.408	0.06	0.0182	0.022	0.1662	0.009	0.12
0.5	1.0	95.2	24.6	1.77	128	1591	1024	1.74	0.160	0.578	1.270	0.02	0.0129	0.008	0.2120	0.003	0.41
1.0	1.5	94.5			118	1666	676	1.76	0.098	0.657	1.120	0.03	0.0144	0.009	0.2493	0.004	0.81
1.5	2.0	94.1	23.6	1.62	128	1800	560	1.84	0.072	0.739	0.905	0.02	0.0150	0.009	0.2777	0.004	0.86
2.0	2.5	93.7			119	1793	443	1.81	0.064	0.811	0.886	0.02	0.0141	0.008	0.2735	0.003	0.48
2.5	3.0	93.6	23.1	1.53	119	1808	400	1.81	0.064	0.860	0.783	0.02	0.0164	0.008	0.2620	0.003	1.16
3.0	3.5	93.5			122	1752	375	1.80	0.079	0.871	0.679	0.02	0.0188	0.008	0.2505	0.003	1.58
3.5	4.0	93.6	23.0	1.47	125	1774	360	1.86	0.080	0.905	0.620	0.02	0.0142	0.008	0.2449	0.004	2.71
4.0	4.5	93.6			123	1705	314	1.77	0.097	0.860	0.584	0.03	0.0101	0.010	0.2103	0.004	2.77
4.5	5.0	93.8	24.2	1.57	120	1616	290	1.72	0.119	0.776	0.522	0.02	0.0166	0.007	0.2043	0.003	4.34
5.0	5.5	93.9			127	1619	281	1.76	0.135	0.761	0.438	0.02	0.0133	0.008	0.1961	0.003	3.97
5.5	6.0	93.9	24.9	1.64	130	1621	275	1.80	0.134	0.697	0.387	0.02	0.0167	0.009	0.1705	0.004	3.60
6.0	6.5	94.1	25.1	1.64	128	1550	259	1.73	0.124	0.597	0.297	0.02	0.0136	0.009	0.1548	0.004	1.34
6.5	7.0	94.1	25.2	1.74	134	1540	254	1.72	0.122	0.532	0.258	0.02	0.0119	0.008	0.1389	0.003	1.94
7.0	7.5	94.3			152	1569	254	1.69	0.110	0.458	0.206	0.03	0.0190	0.009	0.1135	0.004	0.91
7.5	8.0	94.3	19.3	1.60	148	1540	248	1.66	0.104	0.412	0.181	0.02	0.0155	0.008	0.1070	0.004	1.51
8.0	8.5	94.6			148	1504	238	1.60	0.085	0.297	0.173	0.03	0.0139	0.009	0.0836	0.004	0.00
8.5	9.0	94.7	32.4	1.95	148	1505	236	1.57	0.070	0.259	0.116	0.02	0.0145	0.008	0.0757	0.003	0.00
9.0	9.5	94.7			142	1511	239	1.55	0.062	0.206	0.111	0.03	0.0200	0.012	0.0714	0.005	0.48
9.5	10.0	94.7	26.7	1.86	140	1504	234	1.54	0.054	0.177	0.101	0.03	0.0170	0.010	0.0621	0.004	0.00
10.0	10.5	94.8			134	1529	223	1.54	0.046	0.182	0.090	0.02	0.0140	0.009	0.0528	0.004	0.29
10.5	11.0	94.8	26.6	1.86	136	1564	222	1.61	0.041	0.173	0.062	0.02	0.0137	0.009	0.0497	0.004	0.09
11.0	11.5	94.9			134	1530	216	1.56	0.036	0.133	0.044	0.03	0.0122	0.010	0.0453	0.004	0.12
11.5	12.0	94.9	26.8	1.86	117	1539	210	1.57	0.029	0.095	0.026	0.03	0.0108	0.010	0.0408	0.004	0.09
12.0	12.5	94.8	27.2	1.92	117	1604	211	1.58	0.025	0.109	0.027	0.03	0.0110	0.009	0.0366	0.004	0.00
12.5	13.0	94.9	19.0	1.67	116	1567	216	1.65	0.024	0.089	0.029	0.02	0.0112	0.009	0.0324	0.004	0.09
13.0	13.5	94.8			114	1613	231	1.64	0.022	0.083	0.030	0.02	0.0096	0.008	0.0313	0.004	0.00
13.5	14.0	94.7	26.2	1.81	114	1613	238	1.72	0.021	0.070	0.031	0.02	0.0081	0.008	0.0303	0.003	0.01
14.0	14.5	94.4			106	1580	234	1.70	0.019	0.065	0.026	0.02	0.0104	0.008	0.0279	0.003	0.00
14.5	15.0	94.3	25.0	1.79	102	1563	227	1.70	0.016	0.053	0.021	0.02	0.0126	0.008	0.0255	0.003	0.07
15.0	16.0	94.3	17.7	1.61	107	1557	212	1.69	0.016	0.057	0.011	0.02	0.0113	0.008	0.0241	0.003	0.02
16.0	17.0	94.4	35.8	2.00	100	1546	204	1.65	0.015	0.058	0.001	0.02	0.0099	0.008	0.0227	0.003	0.01
17.0	18.0	94.2	25.5	1.82	99	1491	198	1.65	0.013	0.053	0.021	0.02	0.0108	0.008	0.0170	0.003	0.08
18.0	19.0	94.2	25.4	1.78	104	1444	197	1.62	0.012	0.056	0.040	0.02	0.0117	0.008	0.0113	0.003	0.04
19.0	20.0	94.2	25.6	1.84	105	1464	200	1.67	0.012	0.064	0.026	0.02	0.0112	0.007	0.0111	0.003	0.06
20.0	21.0	94.2	25.6	1.89	107	1494	209	1.71	0.013	0.049	0.012	0.02	0.0107	0.007	0.0110	0.003	0.02
21.0	22.0	94.2	25.6	1.85	108	1473	206	1.74	0.011	0.052	0.016	0.02	0.0088	0.007	0.0089	0.003	0.03
22.0	23.0	94.1	17.6	1.65	102	1485	198	1.75	0.010	0.042	0.021	0.02	0.0070	0.007	0.0069	0.003	0.02
23.0	24.0	94.2	34.6	2.03	101	1549	201	1.82	0.012	0.047	0.006	0.02	0.0093	0.008	0.0069	0.003	0.02
24.0	25.0	94.1	25.7	1.88	97	1478	195	1.77	0.011	0.055							0.14
25.0	26.0	94.0	26.0	1.92	97	1481	194	1.79	0.011	0.049							0.13
26.0	27.0	94.0	18.4	1.66	97	1510	196	1.79	0.010	0.043							0.09
27.0	28.0	93.9	33.9	2.03	95	1517	203	1.80	0.009	0.049							0.19
28.0	29.0	93.9	25.7	1.86	96	1503	195	1.80	0.008	0.054							0.04
29.0	30.0	94.0	26.2	1.93	93	1491	199	1.83	0.007	0.053							0.04

LAC TANTARÉ BASSIN A. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES. JUILLET 2003

Profond. dyliseur # (cm)	pH			CID (mM)			COD (humique) (mgC/L)			COD (fulvique) (mgC/L)			S(-II) (µM)			F- (µM)			Cl- (µM)			NO3- (µM)			SO42- (µM)				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
-4.5	5.6	5.6	5.6	0.18	0.20	0.15	0.30	0.24	0.28	2.73	2.14	2.54	0.00	0.00	0.00	7.4	5.2	0.0	9	7	8	10	8	11	33.4	32.8	33.9		
-3.5	5.7	5.1	5.7	0.16	0.06	0.18	0.28	0.34	0.26	2.50	2.90	2.36	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0	7	7	7	7	7	9	33.7	32.8	32.6		
-2.5	5.6	5.3	5.5	0.06	0.14	0.14	0.24	0.25	0.21	2.19	2.27	1.91	0.00	0.00	0.00	3.8	0.0	0.0	7	8	7	8	9	9	33.2	32.8	32.8		
-1.5	5.6	5.2	5.6	0.18	0.16	0.13	0.30	0.17	0.22	2.73	1.57	1.99	0.00	0.00	0.00	5.4	5.0	0.0	7	8	8	8	9	9	33.6	33.2	32.7		
-0.5	5.5	5.2	5.5	0.17	0.08	0.22	0.41	0.25	0.25	3.71	2.23	2.29	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0	4.2	7	8	8	7	9	10	33.5	31.8	33.0		
0.5	5.5	5.2	5.7	0.31	0.36	0.17	0.25	0.22	0.25	2.21	1.97	2.26	0.00	0.00	0.00	4.1	0.0	0.0	8	10	7	6	6	1	36.7	27.7	31.5		
1.5	5.8	6.0	5.9	0.42	0.43	0.27	0.50	0.33	0.50	4.54	3.01	4.52	0.00	0.00	0.00	0.0	4.0	3.6	8	8	8	2	7	3	27.2	16.4	18.7		
2.5	6.1	6.1	6.1	0.45	0.27	0.38	0.42	0.33	0.32	3.80	2.93	2.89	0.00	0.00	0.00	3.4	5.3	0.0	9	8	5	2	2	2	17.9	9.4	13.5		
3.5	6.4	6.1	6.1	0.43	0.44	0.38	0.36	0.41	0.30	3.28	3.66	2.67	0.00	0.00	0.00	5.0	3.7	0.0	7	8	6	0	5	1	7.5	9.2	9.9		
4.5	6.3	6.1	6.2	0.43	0.38	0.36	0.34	0.33	0.34	3.09	2.93	3.05	0.00	0.00	0.04	0.0	3.9	0.0	7	7	7	2	5	4	3.6	10.5	4.6		
5.5	6.4	5.7	6.2	0.48	0.39	0.50	0.54	0.37	0.36	4.83	3.30	3.20	0.00	0.40	0.43	4.9	3.6	3.3	7	10	7	0	7	4	4.1	14.2	5.8		
6.5	6.4	5.8	6.2	0.49	0.35	0.33	0.63	0.35	0.33	5.65	3.13	2.95	0.03	0.89	1.48	0.0	3.3	0.0	8	6	6	2	6	1	7.5	19.9	8.5		
7.5	6.5	5.9	6.2	0.45	0.41	0.43	0.50	0.38	0.39	4.53	3.42	3.53	0.09	1.98	1.11	0.0	0.0	0.0	7	9	5	2	7	1	9.6	15.6	11.9		
8.5	6.5	6.5	6.2	0.52	0.42	0.21	0.49	0.38	0.54	4.43	3.39	4.90	1.17	2.17		0.0	0.0	0.0	8	6	6	5	4	1	11.7	14.1	13.3		
9.5	6.4	6.5	6.2	0.59	0.35	0.34	0.71	0.51	0.41	6.37	4.58	3.67	1.12	1.54	1.58	0.0	0.0	0.0	7	6	6	2	2	4	14.3	13.9	19.5		

Profond. dyliseur # (cm)	Ca (µM)			Mg (µM)			Na (µM)			K (µM)			Fe (µM)			Mn (µM)			As (µM)			S(O) (µM)			
	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6	1	2	3	
-4.5	29.2	21.8	21.6	14.30	10.01	9.94	23.22	21.00	20.87	9.10	5.87	5.86		0.8	0.4		0.5	0.4	0.4	0.61	0.65	0.58	0.0	0.0	0.0
-3.5		21.3	21.4		9.89	9.95		20.73	20.83		6.09	5.93		0.5	0.4		0.5	0.4	0.4	1.65	1.72	1.69	0.0	0.0	0.0
-2.5	21.8	21.4	30.5	10.20	9.73	9.96	21.60	20.49	20.72	6.24	5.91	5.91	0.4	0.7	0.4	0.4	0.4	0.4	1.66	1.53	1.54	0.0	0.0	0.0	
-1.5	23.2	41.8	25.2	10.07	9.97	9.92	21.20	20.76	20.74	6.26	6.14	6.16	0.4	2.2	0.4	0.4	0.4	0.4	1.54	1.46	1.62	0.0	0.0	0.0	
-0.5	19.1	21.3	20.2	10.59	10.18	10.68	21.66	20.95	21.86	6.54	6.12	6.51	0.5	8.9	0.4	0.6	0.5	0.5	1.90	1.71	2.10	0.0	0.0	0.0	
0.5	31.2	22.2	13.6	10.18	11.01	12.24	21.68	21.73	23.01	6.59	6.78	6.72	9.6	24.7	3.3	0.6	0.6	0.7	2.80	2.42	3.61	0.0	0.0	0.0	
1.5	35.1	41.4	46.7	10.59	11.08	11.96	21.85	22.49	23.41	6.70	6.84	6.83	37.5	52.5	48.1	0.6	0.6	0.6	7.16	8.05	6.27	0.0	0.0	0.0	
2.5	41.2	64.0	61.8	10.71	11.29	11.71	22.34	22.90	23.28	6.80	6.84	7.01	41.2	51.3	48.4	0.6	0.6	0.6	6.87	7.42	6.31	0.0	0.0	0.0	
3.5	51.7	59.2	65.8	10.93	11.32	13.46	22.89	22.86	26.83	6.94	6.84	7.88	41.0	49.1	53.4	0.6	0.7	0.7	6.60	7.47	5.73	0.0	0.0	0.0	
4.5	51.1	61.4	67.8	10.80	11.36	12.30	22.58	23.11	24.47	6.84	6.79	7.12	41.6	47.0	46.6	0.6	0.7	0.6	5.47	5.78	5.16	0.0	0.0	0.0	
5.5	55.3	59.9	78.0	11.24	11.23	11.72	22.94	23.89	23.27	6.97	7.14	7.01	45.2	47.6	44.4	0.6	0.6	0.6	6.08	6.03	6.13	0.0	0.1	0.1	
6.5	71.5	59.3	60.1	11.48	11.43	12.17	23.57	24.44	23.61	7.29	7.25	7.18	48.2	43.9	51.3	0.6	0.6	0.7	6.67	6.88	6.46	0.0	0.2	0.6	
7.5	66.6	66.3	68.5	11.31	11.38	13.06	22.86	23.75	25.13	7.02	6.97	7.59	50.4	43.1	59.9	0.6	0.6	0.7	8.32	9.04	7.61	0.1	0.5	0.5	
8.5		51.9	68.6		11.89	13.65		23.79	26.10		7.18	7.92		42.9	64.3	0.6	0.7	0.8	9.44	9.42	9.39	0.6	0.7	0.0	
9.5		59.5	63.3		11.50	12.69		23.33	24.25		7.05	7.56		56.8	59.0	0.7	0.7	0.8	10.98	10.82	10.47	0.6	0.7	0.6	

LAC TANTARÉ BASSIN A. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES. SEPTEMBRE 2003

Profond. dyliseur # (cm)	pH			CID (mM)			COD (humique) (mgC/L)			COD (fulvique) (mgC/L)			S(-II) (µM)			F- (µM)			Cl- (µM)			NO3- (µM)			SO42- (µM)		
	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9
-4.5	5.8	5.8	5.8	0.47	0.56	0.57	0.37	0.38	0.43	3.35	3.41	3.83	0.01	0.01	0.01	2.1	1.8	1.8	6	9	5	5	5	5	32.8	31.5	32.1
-3.5	5.7	5.8	5.9	0.48	0.55	0.43	0.36	0.43	0.42	3.24	3.88	3.79	0.01	0.01	0.01	1.9	1.8	1.8	6	6	5	5	5	5	32.7	31.2	31.9
-2.5	5.9	5.8	5.8	0.52	0.56	0.44	0.45	0.36	0.42	4.01	3.20	3.77	0.01	0.01	0.01	2.0	1.9	1.8	6	9	5	3	6	4	31.9	31.7	31.6
-1.5	5.9	5.8	5.8	0.45	0.58	0.45	0.56	0.57	0.39	5.04	5.14	3.52	0.01	0.01	0.01	2.0	3.3	1.8	6	7	5	3	5	4	32.3	30.9	31.1
-0.5	6.2	6.1	5.8	0.46	0.64	0.50	0.74	0.62	0.41	6.64	5.59	3.72	0.01	0.01	0.01	3.0	1.7	1.8	6	8	5	10	20	1	30.7	36.8	32.6
0.5	6.1	6.1	6.2	0.56	0.66	0.57	0.70	0.62	0.70	6.27	5.61	6.29	0.01	0.14	0.02	2.1	1.7	1.6	6	5	5	3	1	1	32.1	32.0	33.4
1.5	6.2	6.0	6.3	0.59	0.61	0.55	0.69	0.60	0.79	6.21	5.41	7.10	0.01			2.1	1.8	2.0	5	6	5	2	2	1	28.2	32.3	30.4
2.5	6.4	6.2	6.4	0.64	0.60	0.62	0.70	0.39	0.85	6.30	3.50	7.61	0.40	2.30	0.01	3.0	1.7	2.4	7	5	5	2	1	1	29.7	30.6	24.8
3.5	6.4	6.3	6.4	0.65	0.66	0.69	0.72	0.66	0.82	6.49	5.92	7.35	3.36	4.97	0.04	2.2	1.9	2.5	5	5	5	2	1	1	28.4	26.2	18.3
4.5	6.4	6.4	6.5	0.68	0.82	0.67	0.93	0.65	1.43	8.41	5.84	12.88	7.07	10.79	0.53	2.5	1.9	2.5	6	5	6	2	1	2	22.5	20.6	14.2
5.5	6.5	6.4	6.5	0.73	0.84	0.72	1.20	0.65	0.91	10.78	5.84	8.20	7.22	8.84	2.17	2.8	2.0	2.3	5	5	6	1	1	2	9.7	9.9	9.9
6.5	6.5	6.4	6.5	0.77	0.82	0.73	0.87	0.62	1.04	7.79	5.55	9.37	5.61	5.47	3.46	2.3	2.0	2.1	6	5	5	1	1	2	6.5	4.7	10.5
7.5	6.5	6.5	6.5	0.88	0.89	0.75	1.11	0.68	1.04	10.03	6.13	9.33	3.86	4.32	2.29	2.4	1.9	2.0	5	5	7	1	1	2	9.0	4.6	9.1
8.5	6.5	6.4	6.5	0.92	0.89	0.78	1.02	0.93	1.47	9.22	8.36	13.20	3.21	4.28	1.14	2.3	2.0	2.1	5	5	5	1	1	1	8.4	4.9	9.5
9.5	6.5	6.4	6.5	0.92	0.93	0.78	0.99	0.71	1.23	8.88	6.36	11.07	1.65	4.53	0.36	2.1	1.9	2.1	5	6	5	1	1	1	7.6	4.1	12.4

Profond. dyliseur # (cm)	Ca (µM)			Mg (µM)			Na (µM)			K (µM)			Fe (µM)			Mn (µM)			As (µM)			S(0) (µM)		
	10	11	12	10	11	12	10	11	12	10	11	12	10	11	12	10	11	12	10	11	12	7	8	9
-4.5	21.5	31.8	22.3	9.46	8.62	9.73	19.13	17.56	19.90	6.12	5.78	6.24	1.4	1.7	1.9	0.5	0.5	0.5	2.03	2.06	2.32	0.1	0.0	0.0
-3.5	17.6	20.2	47.6	7.67	8.32	9.80	15.63	16.89	22.40	5.25	5.54	7.03	1.6	2.1	2.1	0.4	0.4	0.5	2.34	2.80	2.74	0.0	0.0	0.0
-2.5	39.8	21.9	27.7	9.66	9.67	10.31	19.58	19.36	21.09	6.35	6.20	6.63	3.4	3.8	3.6	0.5	0.5	0.6	3.45	2.75	3.24	0.0	0.0	0.0
-1.5	24.8	23.5	63.6	9.11	9.85	10.57	18.41	19.88	21.53	6.08	6.31	6.77	6.3	4.6	8.5	0.5	0.5	0.6	3.58	3.65	2.50	0.0	0.0	0.0
-0.5	38.7	48.4	29.1	10.37	10.52	9.14	21.18	22.03	18.60	6.76	6.96	6.03	50.9	68.3	48.1	0.6	0.6	0.5	8.45	7.11	4.74	0.0	0.0	0.0
0.5	38.5	57.8	26.9	10.40	11.07	7.44	26.60	23.77	15.26	6.78	7.08	5.30	75.5	116.8	57.6	0.6	0.6	0.4	13.48	12.08	13.52	0.0	0.0	0.0
1.5	39.4	45.7	48.9	10.27	10.18	10.51	21.61	20.83	23.26	6.71	7.04	6.79	42.2	88.8	61.0	0.5	0.6	0.6	9.02	7.86	10.31	0.0	0.0	0.0
2.5		48.9	42.7		10.23	10.37		20.17	21.28		6.47	6.64	32.6	48.9	49.5		0.5	0.6	7.43	4.13	8.98	0.2	0.3	0.0
3.5	35.4	55.1	44.5	9.62	11.41	9.69	19.70	22.74	19.61	6.30	7.04	6.33	22.9	63.2	42.1	0.5	0.7	0.5	4.68	4.27	5.30	1.5	1.7	0.0
4.5	47.6	74.3	84.0	10.13	11.71	11.34	21.20	23.50	26.24	6.70	7.44	8.26	35.2	56.3	47.7	0.6	0.7	0.6	4.91	3.41	5.26	2.3	3.6	0.9
5.5	48.6	55.9	71.4	9.89	11.28	11.32	20.00	21.07	27.31	6.48	6.85	8.73	34.7	48.8	46.1	0.6	0.7	0.6	5.22	2.83	3.97	2.2	3.4	0.8
6.5	79.9	58.3	65.8	11.02	11.29	12.39	25.00	28.44	23.42	7.26	6.85	7.45	36.5	52.6	52.1	0.6	0.7	0.7	4.77	3.40	5.73	2.1	2.0	0.9
7.5	73.2	61.3	69.9	12.65	12.40	12.29	24.14	22.64	23.19	7.72	7.37	7.44	52.8	59.9	49.2	0.7	0.7	0.7	6.44	4.39	6.67	1.8	1.6	0.6
8.5	76.7	66.3	65.8	11.92	12.93	12.45	22.66	23.26	23.49	7.34	7.61	7.56	45.9	64.9	47.8	0.7	0.8	0.7	5.00	4.53	7.16	1.0	1.4	0.2
9.5	67.3	80.6	67.6	11.01	12.78	12.33	20.34	22.96	23.08	6.92	7.56	7.50	43.2	63.4	48.7	0.7	0.8	0.7	7.07	5.07	7.16	1.1	1.2	0.0

LAC TANTARÉ BASSIN A. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES. AOUT 2004

Profond. dyaliseur # (cm)	pH			CID			COD			S(-II)			F-			Cl-			NO3-			SO42-			S(0)		
	19	20	21	19	20	21	19	20	21	19	20	21	19	20	21	19	20	21	19	20	21	19	20	21	19	20	21
				(mM)			(mgC/L)			(µM)			(µM)			(µM)			(µM)			(µM)					
-4.5	5.8	5.6	5.6	0.36	0.39	0.36	2.89	2.53	2.28	0.01	0.01	0.02	1.7	1.8	1.7	6	6	6	6	4	5	32.1	32.7	33.2	0.1	0.0	0.0
-3.5	5.7	5.5	5.5	0.35	0.39	0.44	2.64	2.49	2.61	0.01	0.01	0.03	1.7	1.8	1.6	7	5	6	12	4	4	33.0	32.3	32.6	0.0	0.0	0.0
-2.5	5.6	5.5	5.5	0.32	0.38	0.37	2.68	2.43	2.42	0.01	0.01	0.02	1.5	1.6	1.7	6	6	6	4	6	5	32.5	32.5	32.9	0.0	0.1	0.0
-1.5	5.6	5.5	5.5	0.36	0.37	0.37	2.54	2.42	2.43	0.01	0.01	0.02	1.7	1.8	1.7	7	5	6	7	3	5	32.4	32.8	33.7	0.1	0.1	0.0
-0.5	5.5	5.5	5.5	0.45	0.37	0.58	2.22	2.42	2.39	0.01	0.01	0.04	2.1	1.8	1.8	7	7	7	7	8	6	31.5	33.2	33.8	0.1	0.0	0.0
0.5	6.3	5.5	5.8	0.67	0.42	0.43	3.77	2.53	3.44	0.02		0.03	1.9	2.0	1.7	6	6	6	2	5	1	26.5	33.5	33.7	0.1	0.0	0.0
1.5	6.5	5.7	5.8	0.66	0.55	0.45	4.25	3.96	2.88	0.03		0.11	2.0	1.9	1.6	6	6	6	2	1	2	24.4	30.2	33.5	0.1	0.0	0.0
2.5	6.5	5.9	6.0	0.67	0.57	0.65	5.31	3.48	2.38	0.05	0.02	0.12	2.0	2.0	1.6	7	6	5	1	<1	2	15.5	31.1	31.9	0.1	0.0	0.0
3.5	6.5	6.1	6.2	0.64	0.60	0.61	4.84	3.49	2.29	0.04	0.03	0.08	2.2	1.9	1.6	5	6	6	<1	1	3	7.1	30.6	23.1	0.1	0.0	0.0
4.5	6.4	6.2	6.2	0.67	0.60	0.75	4.88	3.39	2.68			0.03	2.0	2.0	1.7	6	6	6	1	1	6	6.1	27.9	19.0	0.1	0.0	0.0
5.5	6.3	6.0	6.2	0.93	0.60	0.66	5.62	3.85	3.38			0.06	2.1	2.1	1.7	5	6	9	1	1	3	7.9	7.7	13.9	0.1	0.0	0.0
6.5	6.4	6.1	6.1	0.73	0.69	0.66	5.23	4.10	3.25	0.29	0.07	0.03	2.0	2.1	1.6	6	5	6	1	<1	4	9.8	2.0	11.9	0.1	0.1	0.0
7.5	6.5	6.3	6.2	0.78	0.77	0.69	4.90	4.62	3.23			0.75	1.9	1.9	1.6	7	5	6	1	1	2	10.1	2.6	11.6	0.1	0.1	0.0
8.5	6.4	6.3	6.2	0.74	0.79	0.73	4.56	4.36	3.02	0.04	1.61	0.03	1.8	1.9	1.6	6	5	5	1	1	5	11.3	2.5	13.1	0.0	0.2	0.0
9.5	6.3	6.4	6.2	0.76	0.92	0.71	4.44	5.62	3.63	0.02	1.61	0.03	1.9	1.9	1.7	5	5	6	<1	<1	2	12.0	2.7	12.9	0.0	0.2	0.0

Profond. dyaliseur # (cm)	Ca			Mg			Na			K			Fe			Mn			As		
	22	23	24	22	23	24	22	23	24	22	23	24	22	23	24	22	23	24	22	23	24
	(µM)			(µM)			(µM)			(µM)			(µM)			(µM)					
-2.75	24.9	22.8	23.3	9.13	9.19	9.36	20.05	19.63	19.72	6.81	6.55	6.62	1.4	1.7	1.4	0.5	0.5	0.5	0.89	0.71	1.29
-2.25	23.1	22.8	23.6	9.12	9.25	9.37	19.36	19.08	20.88	6.71	6.51	6.70	1.3	1.7	1.4	0.5	0.5	0.5	0.34	1.08	0.89
-1.75	23.9	22.6	22.9	9.23	9.34	9.34	20.30	19.29	19.58	7.01	6.56	6.38	1.5	2.0	1.5	0.5	0.5	0.5	0.55	1.23	1.05
-1.25	23.3	23.3	22.5	9.13	9.64	9.35	19.49	20.09	19.33	6.69	6.99	6.52	1.5	2.2	1.6	0.5	0.5	0.5	0.61	0.71	1.15
-0.75	23.0	22.0	24.2	9.21	9.63	9.46	19.51	19.79	19.70	6.31	6.60	6.71	1.6	4.6	1.9	0.5	0.5	0.5	1.03	0.68	1.35
-0.25	22.0	19.0	23.0	9.17	9.75	9.37	19.40	19.54	19.97	6.20	6.31	6.59	1.9	13.5	2.7	0.5	0.5	0.5	1.35	1.08	0.95
0.25	21.4	26.5	25.9	9.44	9.65	10.03	19.12	19.39	20.62	6.31	6.25	7.29	6.0	35.4	13.2	0.5	0.5	0.5	2.37	3.26	1.47
0.75	28.1	35.2	35.0	9.83	10.13	9.80	19.56	20.14	19.76	6.60	6.67	6.37	21.2	34.7	18.7	0.6	0.6	0.5	3.68	4.60	2.68
1.25	33.3	35.6	38.4	9.82	10.31	9.81	19.83	19.89	19.86	6.84	6.66	6.47	31.5	28.9	24.3	0.6	0.6	0.6	2.97	3.58	3.55
1.75	36.0	40.0	43.3	9.81	10.38	10.13	19.70	19.97	20.07	6.66	6.57	6.77	33.0	28.0	23.2	0.6	0.6	0.6	2.35	4.00	3.79
2.25	38.8	48.0	57.3	9.96	10.69	10.90	19.79	20.37	21.07	6.50	6.75	6.81	32.2	29.5	30.5	0.6	0.6	0.6	2.15	4.10	3.50
2.75	42.4	62.2	70.8	9.94	11.33	11.34	19.72	21.35	22.11	6.64	6.78	7.16	33.4	36.9	32.8	0.6	0.6	0.6	3.35	3.94	5.31
3.5	53.8	80.5	75.6	10.40	12.12	11.94	20.24	22.83	22.23	6.90	7.03	7.63	32.8	38.8	35.0	0.6	0.7	0.7	3.84	4.48	5.54
4.5	73.8	85.5	82.1	11.62	12.60	12.13	21.51	24.92	22.95	7.03	7.17	7.16	44.2	39.3	34.3	0.7	0.7	0.7	3.08	3.42	6.14
5.5	82.7	82.5	74.6	12.6	12.61	12.26	22.6	22.55	25.42	7.5	7.12	8.68	47.3	37.8	36.2	0.7	0.7	0.7	3.33	3.08	3.50
6.5	80.7	79.3	73.0	12.8	12.58	12.44	22.9	22.39	22.75	7.47	7.60	7.50	45.3	38.9	37.3	0.8	0.7	0.7	3.15	2.66	2.83
7.5	78.4	74.4		13.0	12.40		23.1	22.23		7.41	7.53		49.4	39.0		0.8	0.7		2.88	0.95	1.55
8.5	74.5	72.3	75.0	13.1	12.46	13.55	23.3	22.39	23.76	7.65	7.54	8.22	51.2	41.5	47.9	0.8	0.8	0.8	1.85	1.41	1.52
9.5	73.9	72.0	73.8	13.3	12.36	12.82	23.7	22.31	23.31	7.84	7.30	8.37	53.9	41.3	45.5	0.8	0.8	0.8	2.31	2.15	1.76

LAC TANTARÉ BASSIN B. CONCENTRATIONS DANS LA PHASE SOLIDE. 1er SEPTEMBRE 2006

Profondeurs		H ₂ O	C _{ORG}	N _{TOT}	S _{TOT}	Al	Fe	Mn	As	Pb	²¹⁰ Pb*	²¹⁴ Pb*	¹³⁷ Cs*			
deà	(%)	(%)	(%)	(µmol/g)	carotte #9					carotte #9					
(cm)	(cm)					(µmol/g)	(µmol/g)	(µmol/g)	(µmol/g)	(µmol/g)	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±
<i>*corrigé pour bruit de fond, géométrie, auto-absorption</i>																
0.0	0.5	97.7	19.5		216	1540	567	2.35	0.049	0.288	2.110	0.040	0.0235	0.015	0.0681	0.006
0.5	1.0	97.3	20.9		258	1566	587	2.32	0.057	0.305	2.180	0.036	0.0257	0.013	0.0657	0.006
1.0	1.5	96.8	20.5		259	1431	605	2.43	0.060	0.323	2.023	0.026	0.0181	0.010	0.0683	0.004
1.5	2.0	96.6	20.7		275	1574	592	2.34	0.058	0.333	2.015	0.022	0.0150	0.008	0.0637	0.004
2.0	2.5	96.4	20.4		280	1600	603	2.45	0.059	0.354	1.867	0.023	0.0210	0.009	0.0651	0.004
2.5	3.0	96.2	20.3		282	1133	547	2.40	0.078	0.367	1.723	0.023	0.0182	0.009	0.0704	0.004
3.0	3.5	96.0	21.4		270	1073	541	2.37	0.077	0.429	1.516	0.020	0.0200	0.007	0.0812	0.003
3.5	4.0	95.7	20.3		273	943	489	2.32	0.081	0.446	1.321	0.018	0.0167	0.007	0.0929	0.003
4.0	4.5	95.5	21.2		273	1130	495	2.43	0.083	0.490	1.128	0.020	0.0171	0.007	0.1049	0.003
4.5	5.0	95.2	19.9		284	1153	487	2.61	0.083	0.548	1.021	0.018	0.0176	0.007	0.1059	0.003
5.0	5.5	95.1	19.5		321	1393	515	2.67	0.096	0.653	0.892	0.017	0.0166	0.006	0.1234	0.003
5.5	6.0	95.0	19.9		357	1603	545	2.75	0.113	0.811	0.737	0.017	0.0157	0.006	0.1555	0.003
6.0	6.5	94.6	18.6		348	1168	511	2.59	0.124	0.871	0.652	0.017	0.0227	0.006	0.2009	0.003
6.5	7.0	94.4	19.5		318	1684	562	2.86	0.142	0.920	0.630	0.015	0.0185	0.005	0.2089	0.002
7.0	7.5	94.2	17.6		287	990	497	2.50	0.135	0.831	0.567	0.016	0.0207	0.006	0.2055	0.003
7.5	8.0	94.0	17.7		273	1354	524	2.79	0.143	0.804	0.523	0.012	0.0115	0.004	0.1825	0.002
8.0	8.5	94.0	18.8		263	1570	515	2.84	0.159	0.712	0.484	0.014	0.0154	0.005	0.0889	0.002
8.5	9.0	93.7	19.5		261	1590	526	2.97	0.161	0.670	0.432	0.014	0.0088	0.005	0.0410	0.002
9.0	9.5	93.4	20.0		246	1517	517	3.13	0.153	0.598	0.391	0.012	0.0145	0.004	0.0351	0.002
9.5	10.0	93.0	20.3		211	1488	503	3.42	0.151	0.545	0.366	0.012	0.0133	0.004	0.0313	0.002
10.5	11.0	92.3	22.1		191	1523	509	3.50	0.164	0.499	0.265	0.009	0.0157	0.003	0.0213	0.001
11.5	12.0	92.6	20.4		179	1497	492	3.45	0.160	0.459	0.221	0.009	0.0158	0.003	0.0156	0.002
12.5	13.0	92.7	18.2		184	1447	492	3.46	0.161	0.448	0.191	0.010	0.0143	0.003	0.0117	0.001
13.5	14.0	92.4	20.1		165	1547	512	4.01	0.147	0.377	0.158	0.009	0.0145	0.003	0.0110	0.001
14.5	15.0	91.6	22.6		128	1596	505	4.37	0.104	0.287	0.123	0.009	0.0150	0.003	0.0081	0.001
15.0	16.0	91.3	23.8		97	1773	502	5.32	0.068	0.229	0.105	0.009	0.0147	0.003	0.0073	0.001
16.0	17.0	91.8	15.5		96	1626	474	4.76	0.054	0.191	0.098	0.009	0.0131	0.003	0.0063	0.001
17.0	18.0	92.5	21.4		112	1602	505	4.48	0.050	0.174	0.098	0.009	0.0130	0.003	0.0047	0.001
18.0	19.0	92.4	21.5		110	1560	491	4.48	0.040	0.124	0.090	0.010	0.0130	0.003	0.0071	0.001
19.0	20.0	92.4	22.9		102	1422	481	4.24	0.033	0.097	0.067	0.009	0.0138	0.003	0.0081	0.002
20.0	21.0	92.8	20.8		107	1588	508	4.56	0.030	0.095	0.062	0.009	0.0127	0.003	0.0077	0.001
21.0	22.0	92.3	19.3		100	1564	476	4.69	0.023	0.076	0.041	0.009	0.0106	0.003	0.0061	0.001
22.0	23.0	92.2	20.2		100	1605	500	4.85	0.022	0.069	0.039	0.009	0.0162	0.003	0.0046	0.001
23.0	24.0	93.1	22.0		118	1554	510	4.31	0.025	0.053	0.041	0.010	0.0133	0.003	0.0037	0.001
24.0	25.0	93.2	17.3		114	1519	502	4.27	0.023	0.050	0.036	0.009	0.0130	0.003	0.0048	0.002
25.0	26.0	93.2			118	1575	505	4.44	0.023	0.048	0.027	0.010	0.0134	0.003	0.0077	0.001
26.0	27.0	92.4			96	1551	464	4.60	0.019	0.042	0.022	0.010	0.0128	0.004	0.0061	0.002
27.0	28.0	92.2			96	1635	483	5.10	0.016	0.048	0.017	0.011	0.0121	0.004	0.0046	0.002
28.0	29.0	91.6			95	1652	478	5.45	0.013	0.049	0.021	0.010	0.0130	0.003	0.0037	0.002
29.0	30.0	91.7			106	1569	473	4.84	0.015	0.044	0.017	0.010	0.0111	0.003	0.0048	0.002

LAC TANTARÉ BASSIN B. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES. SEPTEMBRE 2006

Profond. d'analyseur # (cm)	pH			CID (mM)			COD (humique) (mgC/L)			COD (fulvique) (mgC/L)			S(-II) (µM)			F- (µM)			Cl- (µM)			NO3- (µM)			SO42- (µM)				
	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38
-4.5	6.9	6.9	7.0	3.24	0.94	3.62							3.52	3.58	2.01				10	9	12	6	4	6	2.5	13.8	2.6		
-3.5	7.0	6.9	7.0	3.31	0.99	3.68							3.32	2.52	1.46				17	8	15	10	4	6	2.6	15.0	2.3		
-2.5	7.0	6.9	7.0	3.86	1.07	3.92							3.07	2.99	2.36				11	8	7	6	4	6	2.2	9.9	2.0		
-1.5	6.9	6.9	7.0	3.97	1.10	5.17							2.44	2.80	2.10				11	9	11	6	4	6	2.5	8.7	2.1		
-0.5	6.9	7.0	7.0	4.14	1.28	4.12								2.91	2.07				13	9	11	6	4	6	2.5	6.3	2.5		
0.5	6.9	7.0	7.0	4.22	1.61	4.25							2.47	2.71	2.08				14	11	12	10	4	6	3.3	5.9	3.2		
1.5	7.0	6.9	7.0	4.65	1.84	4.39							1.99	2.09	2.06				14	12	15	6	7	6	1.9	5.4	2.9		
2.5	7.0	6.9	7.0	4.32	2.13	4.80							1.48	2.04	1.23				15	12	14	6	6	7	2.3	4.7	3.0		
3.5	7.0	6.9	7.0	4.82	2.35	4.70							1.06	1.82	1.77				16	10	7	6	4	6	2.9	3.9	2.6		
4.5	6.9	6.9	7.0	4.98	2.57	5.17							0.77	1.75	1.88				16	11	7	6	4	6	3.4	3.1	2.7		
5.5	6.9	6.9	7.0	4.85	3.54	4.16							0.93	0.90	1.83				12	11	7	6	4	6	3.4	3.5	2.7		
6.5	6.9	6.9	7.0	5.29	3.02	5.21							0.70	1.10	1.25				16	9	13	6	4	6	3.1	3.2	3.0		
7.5	6.9	6.9	6.9	4.98	3.43	5.20							0.94	1.04	0.79				12	12	7	6	5	6	3.5	3.2	2.7		
8.5	7.0	6.9	7.0	5.07	3.22	6.66							0.63	1.06	1.00				12	14	19	6	5	6	3.0	4.1	3.3		
9.5	7.0	6.8	6.9	5.72	3.59	5.56							1.10	1.06	0.98				12	11	8	6	4	6	2.9	2.8	2.5		

Profond. d'analyseur # (cm)	Ca (µM)			Mg (µM)			Na (µM)			K (µM)			Fe (µM)			Mn (µM)			As (µM)			S(0) (µM)		
	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42
-4.5	205.2	142.2	245.8	34.43	29.51	37.77				9.76	8.19	11.03	410.2	209.6	561.9	1.6	1.1	2.4	3.93	2.55	4.96	0.6	6.9	0.3
-3.5	223.2	151.1	231.6	35.90	29.67	36.77				10.44	8.17	10.98	468.5	201.3	591.4	1.8	1.1	2.4	4.26	2.63	5.03	0.6	7.1	0.1
-2.5	221.8	158.9	234.7	34.58	30.23	37.08				10.13	8.44	11.13	496.1	232.5	639.4	1.8	1.2	2.6	4.67	2.75	5.13	0.4	7.4	0.2
-1.5	226.6	174.8	238.8	34.70	31.34	38.97				10.43	8.66	11.44	578.1	258.5	688.8	2.0	1.3	2.8	5.24	2.77	5.17	0.4	6.2	0.1
-0.5	217.7	185.6	241.8	35.80	30.90	39.21				10.41	8.65	11.23	512.8	289.6	698.7	1.9	1.3	3.0	4.69	3.27	5.29	0.8	3.8	0.2
0.5	217.6	203.9	231.1	35.11	36.00	38.71				10.43	9.74	10.82	522.6	362.4	730.7	2.1	1.6	3.1	5.08	3.79	5.37	0.5	2.6	0.1
1.5	233.8	192.5	220.7	39.48	35.98	39.34				11.38	9.57	10.95	668.1	369.1	677.5	2.4	1.7	3.2	4.99	3.15	5.47	0.1	1.6	0.2
2.5	221.8	179.1	236.2	38.93	34.63	42.77				11.08	8.96	11.76	669.4	381.5	754.4	2.4	1.7	3.7	5.13	3.21	5.65	0.1	1.5	0.1
3.5	213.7	189.2	224.5	36.91	36.76	40.84				10.42	9.53	11.13	651.3	409.4	737.4	2.4	1.9	3.6	5.28	3.32	5.82	0.2	2.9	0.1
4.5	215.4	188.2	219.9	38.99	36.94	41.25				10.80	9.32	11.30	656.1	402.2	752.6	2.6	2.0	3.8	5.30	3.39	5.74	1.3	0.3	0.1
5.5	232.0	187.9	209.0	42.57	37.91	39.78				11.56	9.33	10.76	723.1	411.3	733.5	3.0	2.2	3.8	5.46	3.44	6.04	0.1	0.7	0.1
6.5	226.3	193.9	230.0	42.00	39.71	43.57				11.29	9.84	11.63	729.4	452.1	739.8	3.0	2.4	4.2	5.47	3.63	5.92	0.1	0.3	0.2
7.5	225.7	193.9	221.4	42.77	41.05	42.28				11.54	9.80	11.29	756.4	459.7	745.2	3.2	2.6	4.2	5.63	3.82	5.97	0.1	0.2	0.1
8.5	245.7	199.5	224.5	46.29	42.50	43.13				12.23	9.95	11.47	788.1	474.9	773.4	3.5	2.8	4.4	5.80	4.07	6.16	0.1	0.2	0.1
9.5	233.1	195.5	220.1	43.98	42.06	44.11				11.48	9.80	11.76	771.3	481.6	799.2	3.4	2.8	4.6	6.02	4.22	6.19	0.2	0.1	0.1

LAC TANTARÉ BASSIN B. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES. JUILLET 2007

Profond. dyaiseur # (cm)	pH			CID (mM)			COD (humique) (mgC/L)			COD (fulvique) (mgC/L)			S(-II) (µM)			F- (µM)			Cl- (µM)			NO3- (µM)			SO42- (µM)		
	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39	37	38	39
-4.5													0.04	0.02	0.33				8	8	10	< 1	< 1	< 1	25.2	31.9	2.1
-3.5	6.4	6.4	6.8										0.04	0.03	0.21				10	8	10	< 1	< 1	< 1	23.8	30.7	2.8
-2.5	6.7	6.5	6.9										0.05	0.03	0.19				8	8	13	< 1	< 1	< 1	21.0	27.8	
-1.5	6.7	6.6	6.8										0.08	0.04	0.19				8	10	15	< 1	< 1	< 1	18.8	25.8	3.1
-0.5	6.9	6.7	6.8										0.51	0.07	0.24				9	7	15	< 1	< 1	< 1	13.6	23.5	
0.5	6.8	6.8	6.8										0.98	1.97	0.23				10	11	12	< 1	< 1	< 1	5.5	4.7	1.7
1.5	6.7	6.9	6.7										1.08	1.97	0.18				9	9	14	< 1	< 1	< 1	1.8	2.8	
2.5	6.7	7.0	6.8										1.01	2.14	0.12				9	9	14	< 1	< 1	< 1	2.3	3.9	
3.5	6.8	6.7	6.8										0.71	1.30					10	23	13	< 1	< 1	< 1	2.1	3.1	2.5
4.5	6.9	6.8	6.8										0.51	0.87	0.21				9	9	10	< 1	< 1	< 1	2.4	3.6	
5.5	6.9	6.8	6.7										0.34	0.73	0.21				10	7	10	< 1	< 1	< 1	4.0	3.3	2.1
6.5	6.9	6.8	6.8										0.22	0.75	0.17				11	12	11	< 1	< 1	< 1	2.9	4.8	
7.5	6.9	6.7	6.7										0.11	0.60	0.13				13	9	13	< 1	< 1	< 1	3.4	3.6	3.8
8.5	6.8	6.7	6.8										0.17	0.51	0.17				10	13	13	< 1	< 1	< 1	2.6	3.2	2.0
9.5	6.8	6.8	6.7										0.38	0.63	0.23				11	8	14	< 1	< 1	< 1	1.7	4.4	3.7

Profond. dyaiseur # (cm)	Ca (µM)			Mg (µM)			Na (µM)			K (µM)			Fe (µM)			Mn (µM)			As (µM)			S(0) (µM)		
	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42	40	41	42
-4.5	171.0	45.9	75.3	37.63	22.10	36.26				10.11	6.20	10.08	490.6	15.2	27.7	1.8	0.6	1.0	5.14	0.91	1.01			
-3.5	183.5	44.4	50.7	38.11	22.22	24.29				9.90	6.18	6.60	548.9	13.8	25.7	1.9	0.6	0.7	5.47	0.96	1.03			
-2.5	185.5	46.9	55.1	37.86	23.05	24.90				9.99	6.55	6.68	566.4	17.9	46.5	2.0	0.6	0.7	5.60	0.97	1.12			
-1.5	199.6	49.8	78.1	38.17	23.72	27.20				10.22	6.44	6.88	610.7	29.8	110.4	2.1	0.7	0.8	5.91	1.12	1.22			
-0.5	213.6	61.9	128.3	39.06	24.56	29.91				10.82	6.68	7.69	671.6	62.5	188.1	2.3	0.7	1.0	6.98	1.44	1.92			
0.5	220.8	108.2	144.2	38.37	27.66	29.74				10.90	7.55	8.01	664.3	145.3	229.9	2.4	0.9	1.2	7.00	2.37	2.79			
1.5	221.3	140.2	154.2	38.25	30.17	31.02				11.00	7.97	8.29	661.8	201.3	249.5	2.5	1.1	1.3	7.03	2.78	2.96			
2.5	220.5	153.1	163.3	38.87	31.28	33.00				11.39	8.08	8.64	662.9	224.5	265.4	2.6	1.3	1.4	7.08	2.66	2.96			
3.5	219.8	157.7	166.1	39.49	32.96	34.10				11.19	8.53	8.66	655.0	241.6	272.0	2.7	1.4	1.5	7.10	2.83	3.22			
4.5	222.2	149.3	170.5	40.12	31.87	35.21				11.31	8.10	8.97	660.5	234.3	281.5	2.8	1.4	1.6	7.13	2.91	3.34			
5.5	224.4	163.9	271.3	40.98	35.48	56.70				11.35	8.75	14.59	664.0	260.9	280.5	2.9	1.7	2.7	7.11	3.10	3.51			
6.5	224.7	168.9	191.6	41.21	37.27	39.79				11.43	9.07	10.18	659.3	275.2	320.4	3.0	1.8	1.9	7.16	3.36	3.73			
7.5	225.4	170.3	199.9	41.58	37.98	41.27				11.49	9.22	10.55	659.2	282.5	332.7	3.1	1.9	2.0	7.32	3.76	3.97			
8.5	230.6	173.4	182.1	42.74	38.80	38.27				12.04	9.44	9.56	676.7	291.9	309.4	3.2	2.0	1.9	7.35	4.09	4.32			
9.5	227.7	177.4	181.7	42.37	39.58	38.13				11.72	9.65	9.61	663.8	301.7	310.3	3.3	2.2	1.9	7.34	4.24	4.59			

LAC BÉDARD. CONCENTRATIONS DANS LA PHASE SOLIDE. 1er SEPTEMBRE 2003

Profondeurs de ... (cm)	...à (cm)	H ₂ O (%)	C _{ORG} (%)	N _{TOT} (%)	S _{TOT} (µmol/g)	carotte #3					²¹⁰ Pb*		²¹⁴ Pb*		¹³⁷ Cs*		AVS carotte #4 (µmol/g)
						Al (µmol/g)	Fe (µmol/g)	Mn (µmol/g)	As (µmol/g)	Pb (µmol/g)	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±	
<i>*corrige pour bruit de fond, géométrie, auto-absorption</i>																	
0.0	0.5	94.7	22.1	2.0	359	1431	1017	5.91	0.028	0.324	2.384	1.093	0.2869	0.042	0.2701	0.172	24.9
0.5	1.0	94.6			349	1604	976	5.76	0.034	0.309	1.289	0.037	0.0183	0.014	0.0688	0.006	22.9
1.0	1.5	94.1	21.2	2.0	339	1696	960	5.71	0.029	0.354	1.201	0.032	0.0129	0.012	0.0825	0.005	28.1
1.5	2.0	94.1			322	1742	960	5.66	0.029	0.352	1.094	0.021	0.0138	0.008	0.0765	0.003	46.3
2.0	2.5	92.9	20.6	1.9	306	1829	925	5.49	0.033	0.300	1.020	0.020	0.0116	0.007	0.0815	0.003	43.4
2.5	3.0	92.6			304	1716	879	5.40	0.033	0.362	1.003	0.017	0.0124	0.006	0.0813	0.003	40.7
3.0	3.5	92.8	18.9	1.6	302	1639	940	5.21	0.046	0.415	1.082	0.021	0.0112	0.008	0.0868	0.003	54.7
3.5	4.0	93.8			308	1504	905	4.87	0.046	0.512	1.182	0.020	0.0077	0.007	0.0935	0.003	40.8
4.0	4.5	93.5	19.4	1.5	314	1398	949	4.54	0.061	0.544	1.082	0.020	0.0105	0.008	0.0978	0.003	49.4
4.5	5.0	92.7	21.3	2.1	384	1466	1082	4.34	0.065	0.638	0.964	0.020	0.0091	0.007	0.1070	0.003	48.7
5.0	5.5	92.9			379	1743	1133	5.04	0.065	0.679	0.699	0.019	0.0122	0.007	0.1086	0.003	50.4
5.5	6.0	90.4	21.6	1.8	375	2075	1035	5.63	0.061	0.581	0.486	0.016	0.0105	0.006	0.1028	0.003	50.2
6.0	6.5	84.6	18.2	1.3	271	2533	1008	7.02	0.029	0.379	0.172	0.013	0.0123	0.005	0.0798	0.002	38.7
6.5	7.0	86.1	16.3	1.0	125	2327	975	6.42	0.035	0.455	0.187	0.016	0.0121	0.006	0.0966	0.002	43.1
7.0	7.5	89.0			180	2078	879	5.84	0.058	0.564	0.296	0.019	0.0173	0.007	0.1450	0.003	21.8
7.5	8.0	88.1	16.4	1.3	236	1961	835	5.51	0.055	0.569	0.284	0.019	0.0157	0.007	0.1826	0.003	23.0
8.0	8.5	88.9			235	1679	718	5.16	0.054	0.434	0.251	0.021	0.0091	0.008	0.1925	0.003	18.2
8.5	9.0	90.5	17.4	1.7	235	1269	599	4.36	0.057	0.514	0.250	0.023	0.0113	0.009	0.1796	0.004	15.2
9.0	9.5	91.0			246	1064	550	3.89	0.063	0.527	0.274	0.028	0.0207	0.010	0.1777	0.004	12.2
9.5	10.0	91.5	21.0	1.5	257	1110	564	3.93	0.061	0.473	0.250	0.027	0.0102	0.010	0.1100	0.004	11.6
10.0	10.5	92.6			224	1063	522	3.59	0.062	0.430	0.226	0.026	0.0153	0.009	0.0564	0.004	15.6
10.5	11.0	91.7	20.3	1.4	191	1156	539	3.93	0.060	0.408	0.225	0.025	0.0117	0.009	0.0433	0.004	12.9
11.0	11.5	91.0			182	1243	542	4.19	0.054	0.359	0.169	0.026	0.0138	0.009	0.0302	0.004	13.5
11.5	12.0	89.4	19.6	1.3	174	1490	573	5.03	0.054	0.315	0.148	0.021	0.0094	0.008	0.0212	0.003	15.0
12.0	12.5	88.6	19.5	1.3	223	1706	659	5.56	0.046	0.277	0.143	0.021	0.0101	0.008	0.0235	0.003	16.8
12.5	13.0	84.5	17.5	1.1	149	2206	772	6.51	0.040	0.242	0.098	0.015	0.0136	0.006	0.0210	0.002	10.5
13.0	13.5	82.9			128	2294	780	6.89	0.037	0.217	0.061	0.014	0.0130	0.005	0.0139	0.002	15.4
13.5	14.0	86.4	15.8	0.9	106	1926	680	6.05	0.050	0.309	0.096	0.017	0.0097	0.006	0.0167	0.003	8.7
14.0	14.5	90.3			145	1402	560	4.73	0.077	0.341	0.151	0.022	0.0120	0.008	0.0157	0.004	6.7
14.5	15.0	91.9	20.1	1.3	184	1162	517	3.98	0.092	0.361	0.155	0.024	0.0126	0.009	0.0223	0.004	7.6
15.0	16.0	91.7	22.7	1.5	229	1160	519	4.07	0.110	0.372	0.135	0.022	0.0103	0.008	0.0169	0.004	1.2
16.0	17.0	90.9	21.0	1.4	208	1497	596	4.61	0.092	0.279	0.106	0.021	0.0115	0.008	0.0164	0.003	3.4
17.0	18.0	89.4	19.1	1.3	133	1658	569	5.30	0.039	0.165	0.050	0.021	0.0065	0.008	0.0160	0.003	2.8
18.0	19.0	91.3	22.5	1.5	208	1167	499	4.18	0.036	0.219	0.059	0.023	0.0099	0.009	0.0149	0.004	2.7
19.0	20.0	91.8	21.1	1.6	108	1047	478	3.64	0.032	0.156	0.070	0.024	0.0113	0.009	0.0174	0.004	2.3
20.0	21.0	92.1	18.8	1.5	94	1068	485	3.74	0.022	0.199	0.060	0.026	0.0145	0.010	0.0122	0.004	1.8
21.0	22.0	91.8	24.8	1.6	194	1179	525	4.18	0.016	0.135	0.040	0.024	0.0078	0.009	0.0129	0.004	2.1
22.0	23.0	91.6	23.7	1.6	141	1289	554	4.60	0.014	0.132	0.039	0.022	0.0090	0.008	0.0108	0.004	1.8
23.0	24.0	91.9	24.7	1.7	158	1207	580	4.09	0.015	0.099	0.031	0.022	0.0082	0.008	0.0105	0.004	3.1
24.0	25.0	92.5	24.6	1.6	162	1061	528	3.64	0.012	0.118	0.027	0.023	0.0083	0.008	0.0089	0.004	1.8
25.0	26.0	91.5	23.2	1.5	143	1301	575	4.42	0.010	0.125	0.004	0.021	0.0114	0.008	0.0087	0.003	2.6
26.0	27.0	91.3	18.6	1.4	72	1290	565	4.41	0.010	0.119		0.023	0.0134	0.008	0.0074	0.004	2.9
27.0	28.0	91.2	26.7	1.6	232	1208	577	4.10	0.011	0.106	0.008	0.024	0.0088	0.009	0.0071	0.004	2.9
28.0	29.0	91.7	23.7	1.6	164	1155	567	3.99	0.009	0.108	0.017	0.023	0.0074	0.008	0.0066	0.004	1.5
29.0	30.0	91.7	23.7	1.5	171	1230	585	4.36	0.009	0.064	0.029	0.023	0.0113	0.008	0.0067	0.004	1.5

LAC BÉDARD. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES. SEPTEMBRE 2003

Profond. dyliseur # (cm)	pH			CID (mM)			COD (humique) (mgC/L)			COD (fulvique) (mgC/L)			S(-II) (µM)			F- (µM)			Cl- (µM)			NO3- (µM)			SO42- (µM)		
	13	14	15	13	14	15	13	14	15	13	14	15	13	14	15	13	14	15	13	14	15	13	14	15	13	14	15
-4.5	7.0	6.9	7.0	1.93	1.39	1.62	3.25	2.10	2.24	29.23	18.87	20.12	0.22	2.89	1.24				21	8	11	4	4	4	3.2	3.5	4.6
-3.5	7.0	6.9	7.0	1.91	1.48	1.57	3.42	2.13	2.26	30.81	19.15	20.32	0.23	2.59	1.23				18	8	15	4	4	11	3.2	4.9	5.6
-2.5	7.1	6.9	7.0	2.04	1.48	1.65	3.58	2.08	2.58	32.23	18.69	23.20	0.22	2.29	1.18				14	8	15	3	6	7	2.9	4.5	4.2
-1.5	7.0	7.0	7.0	1.98	1.60	1.79	3.66	2.33	2.55	32.90	20.94	22.94	0.23	1.65	0.95				10	9	15	2	6	4	3.2	3.7	3.2
-0.5	7.0	7.0	6.9	2.01	1.71	1.95	3.82	3.61	3.01	34.40	32.49	27.13	0.25	1.19	0.83				7	7	11	2	2	6	2.9	2.1	2.2
0.5	7.1	7.0	7.0	2.08	2.00	2.16	3.90	3.32	3.57	35.06	29.91	32.16	0.23	0.73	0.42				7	9	10	2	5	2	2.6	3.2	2.3
1.5	7.1	7.1	6.9	2.08	2.41	2.61	4.11	3.81	4.86	36.96	34.33	43.74	0.23	0.38	0.37				10	13	10	4	2	2	3.0	2.3	2.2
2.5	7.1	7.0	6.9	2.24	2.79	2.84	4.21	3.62	5.24	37.92	32.60	47.16	0.20	0.35	0.26				10		8	3	2	2	2.8	2.1	1.9
3.5	7.1	7.0	7.0	2.23	2.95	3.26	4.10	3.83	5.10	36.94	34.51	45.90	0.21	0.49	0.38				8		14	2	3	2	2.2	1.9	1.5
4.5	7.0	6.9	6.9	2.13	3.05	3.47	4.13	3.83	4.82	37.13	34.44	43.42	0.22	0.21	0.30				8		8	2	2	4	1.7	1.8	1.8
5.5	7.0	6.9	6.9	2.24	3.19	3.57	4.14	3.99	4.82	37.28	35.89	43.35	0.24	0.25	0.29				8		8	3	3	2	1.7	2.3	1.3
6.5	7.0	6.9	6.9	2.28	3.43	3.56	4.11	4.08	4.79	36.97	36.70	43.07	0.23	0.24	0.25				8		8	2	3	2	1.7	2.5	1.1
7.5	7.0	7.0	6.9	2.28	3.49	3.54	4.18	4.06	4.77	37.59	36.54	42.94	0.25	0.27	0.21				8		7	2	3	2	2.1	2.1	1.3
8.5	7.0	7.0	6.9	2.36	3.59	3.84	4.27	4.09	4.82	38.39	36.79	43.34	0.23	0.27	0.20				8	8	7	2	3	2	2.3	2.2	0.9
9.5	7.0	6.9	6.9	2.15	3.65	3.83	4.24	4.04	4.61	38.19	36.32	41.45	0.24	0.25	0.29				8	8	9	2	2	2	2.3	2.6	1.9

Profond. dyliseur # (cm)	Ca (µM)			Mg (µM)			Na (µM)			K (µM)			Fe (µM)			Mn (µM)			As (µM)			S(0) (µM)		
	16	17	18	16	17	18	16	17	18	16	17	18	16	17	18	16	17	18	16	17	18	13	14	15
-4.5	74.5		61.0	24.20		20.14	36.94		29.66	8.55		7.39	319.1		244.2	4.9		4.2	1.28	1.19	1.10	0.2	2.6	1.5
-3.5	93.5	80.7	62.9	23.86	25.12	20.16	35.23	36.05	29.55	8.69	9.91	7.59	334.3	464.7	258.9	5.0	5.9	4.3	1.49	1.75	1.29	0.2	2.5	1.4
-2.5	79.1	78.3	68.3	23.96	24.58	22.37	34.84	35.14	32.71	8.89	9.76	8.43	355.2	490.3	296.8	5.2	5.9	4.8	2.14	2.46	2.01	0.2	1.7	1.2
-1.5	74.4	80.2	70.4	23.90	24.19	22.11	34.94	33.99	31.99	9.18	9.84	8.44	383.4	530.6	329.8	5.3	6.0	5.0	2.24	2.52	2.12	0.2	1.8	0.9
-0.5	77.5	63.1	77.6	24.08	17.53	24.50	35.36	28.73	35.88	9.35	7.70	9.20	448.3	716.0	451.1	5.7	6.4	5.6	1.57	1.74	1.54	0.2	1.8	0.8
0.5	80.4	102.8	83.8	24.07	25.69	23.79	36.94	35.22	37.67	9.58	10.68	9.00	541.6	841.5	500.5	5.8	6.7	5.3	2.63	3.02	2.40	0.2	1.2	0.5
1.5	87.2	132.2	87.8	23.21	22.80	22.64	33.87	34.36	33.88	9.30	12.05	8.55	755.7	883.9	614.1	5.9	5.9	5.1	3.79	3.80	3.30	0.2	1.0	0.3
2.5	102.5	116.1		24.85	26.42		36.41	33.94		10.07	10.75		753.1	932.5		6.3	6.8		4.44	4.82	4.63	0.2	0.9	0.3
3.5	99.2	122.9	114.3	23.15	27.32	25.55	32.61	34.04	33.72	9.38	10.97	9.16	746.8	937.5	729.6	5.8	6.9	5.7	5.76	6.87	5.67	0.2	0.6	0.4
4.5	108.0		106.4	24.41		22.30	32.70		29.14	9.52		8.08	787.0		745.6	6.0		4.8	6.94	6.25	5.55	0.2	0.5	0.2
5.5	123.8	110.7	100.2	26.34	23.91	22.46	33.44	27.89	26.82	9.81	9.07	7.86	812.7	951.5	782.5	6.3	5.6	4.7	7.26	6.46	5.46	0.2	0.6	0.3
6.5	101.7		93.7	22.52		20.70	27.02		23.76	8.37		7.23	822.6		779.3	5.1		4.2	8.46	7.69	6.92	0.2	0.4	0.2
7.5	101.4	122.6	143.1	22.17	26.57	31.53	25.57	28.18	36.08	8.03	9.61	10.78	807.7	960.4	795.2	4.9	5.8	6.1	6.90	8.17	8.64	0.2	0.4	0.2
8.5	122.0	133.7	115.8	27.05	26.74	25.99	30.43	28.01	28.69	9.54	9.46	8.38	816.3	977.1	798.4	5.6	5.5	4.8	8.57	8.31	7.38	0.2	0.4	0.2
9.5	108.3	163.0	150.6	24.23	34.45	33.09	26.60	35.38	42.20	8.45	11.56	10.17	819.2	961.7	804.3	4.8	6.9	6.0	6.64	9.47	8.27	0.2	0.4	0.3

LAC Du SYNCIDAT. CONCENTRATIONS DANS LA PHASE SOLIDE. 1er SEPTEMBRE 2006

Profondeurs de ... (cm)	...à (cm)	H ₂ O (%)	C _{ORG} (%)	N _{TOT} (%)	S _{TOT} (µmol/g)	carotte #7					²¹⁰ Pb*		²¹⁴ Pb*		¹³⁷ Cs*		AVS carotte #8 (µmol/g)
						Al (µmol/g)	Fe (µmol/g)	Mn (µmol/g)	As (µmol/g)	Pb (µmol/g)	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±	
<i>corrige pour bruit de fond, géométrie, auto-absorption</i>																	
0.0	0.5	96.3	22.5		231	1067	454	13.03	0.068	0.594	3.296	0.063	0.0699	0.024	0.4146	0.010	7.8
0.5	1.0	95.5	22.1		170	1070	514	15.73	0.062	0.646	3.296	0.063	0.0699	0.024	0.4146	0.010	22.2
1.0	1.5	95.1	22.4		158	1061	505	10.53	0.059	0.591	3.633	0.048	0.0785	0.018	0.4729	0.008	24.2
1.5	2.0	94.7	22.2		163	1138	430	5.80	0.047	0.604	3.700	0.033	0.0783	0.012	0.5247	0.005	14.7
2.0	2.5	94.5	21.8		161	1108	370	4.70	0.048	0.691	3.732	0.033	0.0707	0.012	0.5112	0.005	
2.5	3.0	95.2	22.3		165	1160	354	4.45	0.050	0.695	3.730	0.037	0.0772	0.014	0.5138	0.006	
3.0	3.5	94.6	22.0		169	1098	359	4.64	0.051	0.688	3.639	0.029	0.0603	0.011	0.5235	0.005	31.7
3.5	4.0	94.8	22.1		194	1241	377	4.72	0.068	0.681	3.171	0.028	0.0695	0.010	0.5511	0.004	23.9
4.0	4.5	94.8	22.2		235	1225	401	4.95	0.078	0.835	2.887	0.030	0.0698	0.011	0.5838	0.005	
4.5	5.0	94.7	22.2		245	1194	399	4.86	0.083	0.684	2.689	0.029	0.0628	0.011	0.6160	0.005	
5.0	5.5	94.6	22.1		240	1289	388	4.79	0.089	0.662	2.521	0.027	0.0556	0.010	0.6011	0.004	18.1
5.5	6.0	94.5	22.1		240	1353	390	4.94	0.097	0.813	2.516	0.027	0.0722	0.010	0.6257	0.004	
6.0	6.5	94.4	22.2		246	1347	385	4.88	0.098	0.817	2.369	0.028	0.0512	0.010	0.6448	0.004	11.0
6.5	7.0	94.4	22.8		303	1330	397	4.70	0.115	0.746	2.095	0.022	0.0627	0.008	0.6066	0.004	7.6
7.0	7.5	94.4	22.0		354	1266	394	4.61	0.119	0.722	1.759	0.024	0.0526	0.009	0.4985	0.004	14.7
7.5	8.0	94.4	22.1		390	1270	408	4.82	0.124	0.707	1.532	0.025	0.0541	0.009	0.3923	0.004	22.3
8.0	8.5	94.2	24.2		349	1223	394	5.01	0.112	0.648	1.305	0.026	0.0557	0.009	0.2860	0.004	20.6
8.5	9.0	94.2	25.7		353	1163	381	5.07	0.120	0.531	1.107	0.024	0.0547	0.009	0.2354	0.004	15.1
9.0	9.5	94.1	27.2		348	1068	370	5.44	0.112	0.501	0.909	0.022	0.0537	0.008	0.1847	0.003	
9.5	10.0	93.9	27.2		362	1075	381	5.49	0.104	0.421	0.761	0.025	0.0479	0.009	0.1517	0.004	
10.0	10.5	94.2	27.2		422	980	390	5.23	0.120	0.493	0.614	0.028	0.0421	0.011	0.1187	0.005	16.5
10.5	11.0	94.6	28.0		481	936	392	5.17	0.124	0.353	0.638	0.029	0.0460	0.011	0.1202	0.005	
11.0	11.5	94.9	28.8		476	939	405	5.05	0.144	0.250	0.661	0.029	0.0498	0.011	0.1216	0.005	
11.5	12.0	95.6	29.2		471	807	372	4.92	0.119	0.400	0.607	0.035	0.0488	0.013	0.1175	0.006	8.2
12.0	12.5	95.0	29.7		451	884	352	4.81	0.096	0.436	0.552	0.041	0.0478	0.015	0.1135	0.007	5.5
12.5	13.0	95.1	27.5		431	941	355	4.22	0.091	0.430	0.547	0.035	0.0430	0.013	0.1414	0.006	12.5
13.0	13.5	95.3	25.2		450	1017	391	3.84	0.098	0.236	0.542	0.029	0.0382	0.011	0.1694	0.005	6.2
13.5	14.0	95.4	25.2		469	1070	395	3.64	0.092	0.288	0.509	0.037	0.0491	0.014	0.1414	0.006	8.9
14.0	14.5	95.6	25.2		409	1092	349	3.66	0.073	0.255	0.476	0.044	0.0600	0.017	0.1134	0.007	8.3
14.5	15.0	95.6	25.3		349	1025	319	3.48	0.070	0.223	0.426	0.032	0.0559	0.012	0.0997	0.005	12.5
15.0	16.0	95.9	25.3		373	889	336	3.64	0.084	0.181	0.376	0.019	0.0517	0.007	0.0859	0.003	7.7
16.0	17.0	95.4	24.8		397	1171	369	3.67	0.066	0.452	0.338	0.019	0.0438	0.007	0.0848	0.003	11.5
17.0	18.0	95.7	24.2		402	963	335	3.30	0.061	0.285	0.300	0.020	0.0358	0.007	0.0838	0.003	5.3
18.0	19.0	95.9	25.2		408	1068	354	3.22	0.062	0.108	0.212	0.018	0.0428	0.007	0.0566	0.003	5.7
19.0	20.0	95.8	26.2		413	1048	339	3.23	0.059	0.162	0.125	0.017	0.0498	0.006	0.0295	0.003	2.3
20.0	21.0	95.6	26.0		418	1103	362	3.21	0.058	0.122	0.093	0.018	0.0468	0.006	0.0200	0.003	7.8
21.0	22.0	95.7	25.9		437	1051	369	2.95	0.055	0.042	0.062	0.019	0.0437	0.007	0.0106	0.003	6.4
22.0	23.0	95.8	26.2		455	1001	346	2.81	0.057	0.257	0.069	0.018	0.0459	0.007	0.0105	0.003	10.5
23.0	24.0	95.8	26.5		439	975	324	2.76	0.051	0.201	0.075	0.018	0.0480	0.007	0.0105	0.003	4.9
24.0	25.0	95.7	26.5		423	1027	349	2.86	0.051	0.154	0.068	0.018	0.0469	0.007	0.0097	0.003	9.6
25.0	26.0	95.5	26.6		402	786	344	2.93	0.055	0.172	0.061	0.018	0.0458	0.007	0.0090	0.003	4.5
26.0	27.0	95.3	25.9		381	883	342	2.98	0.055		0.061	0.018	0.0508	0.006	0.0081	0.003	6.6
27.0	28.0	95.1	25.3		436	999	384	2.99	0.065	0.173	0.063	0.018	0.0474	0.007	0.0060	0.003	
28.0	29.0	95.1	24.8		491	849	384	2.73	0.058	0.121	0.061	0.015	0.0415	0.006	0.0053	0.002	6.8
29.0	30.0	95.1	24.4		450	823	365	2.66	0.061	0.109	0.059	0.012	0.0355	0.004	0.0045	0.002	6.1

LAC Du SYNDICAT, CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES, AOÛT 2005

Profond. dyaliseur # (cm)	pH			CID (mM)			COD (mgC/L)			S(-II) (µM)			F- (µM)			Cl- (µM)			NO3- (µM)			SO42- (µM)			S(O) (µM)		
	31	32	33	31	32	33	31	32	33	31	32	33	31	32	33	31	32	33	31	32	33	31	32	33	31	32	33
-4.5	7.5	7.5	7.4	1.59		1.64	1.73	1.63	0.05		0.04	< 0.1	< 0.1	< 0.1	35		35	4		2	92.8	90.0	90.3	0.0	0.0	0.0	
-3.5	7.5	7.6	7.4	1.60	1.71	1.70	2.05	1.64	1.51	0.04	0.02	0.04	< 0.1	< 0.1	< 0.1	37	35	36	5	3	1	91.3	86.6	90.5	0.0	0.0	0.0
-2.5	7.6	7.5	7.4	1.62	1.72	1.72	1.55	1.54	1.57	0.02	0.02	0.03	< 0.1	< 0.1	< 0.1	36	34	36	3	3	2	91.7	84.4	89.9	0.0	0.0	0.0
-1.5	7.6	7.5	7.3	1.62	1.72	1.71	2.17	1.49	1.49	0.03	0.03	0.03	< 0.1	< 0.1	< 0.1	35	37	36	3	3	2	89.3	88.4	90.3	0.0	0.0	0.0
-0.5	7.5	7.5	7.2	1.65	1.76	1.76	1.60	1.70	1.45	0.04	0.03	0.04	< 0.1	< 0.1	< 0.1	35	38	37	4	4	5	92.4	88.9	90.9	0.0	0.0	0.0
0.5	7.4	7.7	7.3	1.70	2.66	1.97	1.52	1.45	1.57	0.03	0.41	0.04	< 0.1	< 0.1	< 0.1	35	36	35	3	2	3	81.3	80.4	85.6	0.0	0.0	0.0
1.5	7.4	7.9	7.4	2.30	3.18	2.62	3.55	3.09	2.34	0.11	0.73	1.27	< 0.1	< 0.1	< 0.1	38	40	38	3	4	4	7.0	16.3	8.1	0.4	0.8	0.6
2.5	7.6	7.8	7.6	.64	3.25	2.76	3.71	3.26	2.21	1.74	1.03	2.57	< 0.1	< 0.1	< 0.1	39	40	38	2	3	2	4.3	6.1	3.4	0.7	0.4	0.8
3.5	7.5	7.6	7.6	2.78	3.30	2.70	3.37	3.53	2.44	2.02	2.17	5.66	< 0.1	< 0.1	< 0.1	39	39	39	1	1	5	6.8	2.5	3.6	1.3	0.3	2.3
4.5	7.4	7.5	7.3	2.91	3.33	2.58	3.41	3.59	3.85	2.84	2.26	5.86	< 0.1	< 0.1	< 0.1	39	44	39	1	9	2	5.5	8.4	7.8	0.9	0.7	2.6
5.5	7.4	7.5	7.2	3.04	3.30	2.61	3.96	3.80	3.10	1.69	3.07	6.58	< 0.1	< 0.1	< 0.1	40	41	41	3	1	2	6.1	4.8	7.7	0.6	0.7	3.3
6.5	7.4	7.3	7.3	3.13	3.44	2.81	4.10	3.99	2.98	1.38	3.19	4.59	< 0.1	< 0.1	< 0.1	41	44	42	4	4	2	8.1	7.1	6.9	0.4	0.5	1.3
7.5	7.3	7.4	7.2	3.20	3.45	2.82	4.37	4.47	3.78	1.10	2.20	5.92	< 0.1	< 0.1	< 0.1	41	44	44	1	3	3	6.7	5.6	7.0	0.3	0.7	1.2
8.5	7.2	7.3	7.2	3.27	3.62	3.09	5.29	4.65	3.98	0.52	2.07	2.43	< 0.1	< 0.1	< 0.1	43	45	46	1	4	5	7.1	4.3	7.7		0.6	1.1
9.5	7.1	7.2	7.2	3.44	3.74	3.17	5.49	4.95	4.43	0.62	1.94	2.74	< 0.1	< 0.1	< 0.1	47	47	50	3	5	4	6.7	5.0	6.7		0.5	0.0

Profond. dyaliseur # (cm)	Ca (µM)			Mg (µM)			Na (µM)			K (µM)			Fe (µM)			Mn (µM)			As (µM)		
	34	35	36	34	35	36	34	35	36	34	35	36	34	35	36	34	35	36	34	35	36
-2.75	615.8	594.6	597.8	234.0	237.2	238.6	55.15	61.52	57.12	2.09	0.72	6.79			0.1						0.94
-2.25	605.1	587.4	583.4	240.9	239.5	235.7	59.90	55.91	54.95	7.35	10.28	6.80	0.6	0.2	0.1	1.0	0.2			0.55	1.02
-1.75	597.0	564.7	594.5	239.5	229.0	241.9	55.66	53.69	57.40	9.37	7.25	7.40	0.6	0.1	0.1	0.9	0.2	0.1	2.12	0.90	1.72
-1.25	615.5	578.2	595.6	249.5	238.6	244.2	57.02	56.27	57.09	7.83	6.94	7.91	0.4	0.2	0.1	0.8	0.1		0.61	1.28	1.23
-0.75	781.8	618.5	570.7	276.7	253.3	233.7	59.27	57.65	54.73	8.58	7.16	7.68	1.0	0.1	0.1	1.3	0.1	0.0	0.60	1.14	1.24
-0.25	939.8	895.1	606.3	291.5	282.9	246.6	59.74	63.37	57.73	11.22	9.01	8.67	20.4	1.9	0.1	10.9	1.7	1.4	2.44	1.56	1.32
0.25	1049.9	1082.3	867.9	288.8	287.2	264.2	63.75	61.30	57.30	12.27	12.88	11.11	45.3	29.0	9.1	16.0	11.1	6.0	4.40	3.59	1.59
0.75	976.0	1268.1	1070.1	269.8	314.1	264.7	60.49	67.34	60.72	12.96	12.22	10.13	79.2	41.5	17.2	15.0	9.9	5.8	6.61	5.61	2.53
1.25	883.9	1201.6	1096.4	256.3	286.9	256.2	62.57	64.63	61.98	11.27	13.05	9.57	98.6	48.3	19.6	11.4	9.2	5.0	8.74	7.04	3.23
1.75	839.7	1188.0	1021.6	256.9	282.5	234.8	62.25	63.96	59.07	11.08	12.00	8.83	94.5	44.2	21.5	8.0	6.9	4.7	9.04	8.05	2.76
2.25	808.6	1146.9	1064.6	253.4	281.4	244.6	62.59	66.66	65.01	10.26	11.54	10.81	82.8	43.5	24.1	6.2	5.8	5.4	7.78	7.78	3.41
2.75	753.3	991.3	1054.4	246.7	266.2	249.3	62.24	68.01	67.04	10.05	11.49	9.66	69.7	42.1	34.2	5.2	5.4	5.8	7.18	7.08	4.89
3.5	797.6	974.7	1011.0	247.8	264.2	250.0	68.73	75.55	68.62	9.00	10.27	9.98	50.7	49.8	46.6	4.4	5.9	6.2	4.89	5.74	3.89
4.5	821.6	939.4	1010.5	242.1	248.1	255.8	70.50	75.19	70.96	10.49	11.68	9.53	66.6	53.3	47.7	6.1	6.5	6.6	4.37	4.66	2.80
5.5	815.8	925.6	999.8	229.7	236.3	254.1	70.3	73.74	72.04	10.3	10.56	9.36	66.8	53.0	46.9	5.9	6.6	6.7	3.83	3.04	2.14
6.5	822.4	981.6	992.6	228.2	242.7	250.5	70.7	80.20	73.20	9.47	9.34	9.39	61.5	50.3	48.0	5.4	6.7	6.8	2.39	2.54	2.18
7.5	839.0	973.3	1012.4	231.3	237.1	250.9	75.0	79.39	75.82	8.89	9.68	9.18	61.2	52.5	47.8	5.5	7.3	7.1	2.14	2.24	1.77
8.5	795.7	1039.7	1029.0	217.3	252.0	251.8	68.7	84.58	78.10	10.24	9.33	9.77	63.0	53.8	49.4	5.8	7.4	7.2	1.99	1.94	1.39
9.5			1028.6			251.1	0.0	0.00	78.83	8.75	9.84	9.71	62.3	57.9	50.5	5.6	8.0	7.3	1.92	1.99	1.74

LAC HOLLAND. CONCENTRATIONS DANS LA PHASE SOLIDE. 1er SEPTEMBRE 2006

Profondeurs de ... (cm)	...à (cm)	H ₂ O (%)	C _{ORG} (%)	N _{TOT} (%)	S _{TOT} (µmol/g)	Al	Fe	Mn	As	Pb	²¹⁰ Pb*		²¹⁴ Pb*		¹³⁷ Cs*		AVS
						carotte #5 (µmol/g)	(µmol/g)	(µmol/g)	(µmol/g)	(µmol/g)	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±	(Bq/g)	±	(Bq/g)
<i>*corrigé pour bruit de fond, géométrie, auto-absorption</i>																	
0.0	0.5	96.7	26.3		700	494	265	5.87	0.234	1.409	1.043	0.080	0.0363	0.030	0.2099	0.013	81.8
0.5	1.0	96.0	24.6		672	663	375	6.96	0.420	2.118	1.043	0.080	0.0363	0.030	0.2099	0.013	92.8
1.0	1.5	95.7	24.7		862	660	398	6.91	0.498	2.019	1.078	0.061	0.0313	0.023	0.1777	0.010	103.9
1.5	2.0	95.6	24.6		1029	763	523	6.82	0.673	2.372	1.102	0.047	0.0369	0.018	0.1865	0.007	38.1
2.0	2.5	95.6	23.2		1227	825	697	6.42	0.937	2.581	1.316	0.039	0.0331	0.015	0.1858	0.006	171.6
2.5	3.0	95.3	18.7		1166	928	809	6.26	1.018	2.817	1.177	0.034	0.0364	0.013	0.2092	0.005	158.9
3.0	3.5	94.9	20.2		1204	1008	878	6.34	1.110	2.996	1.017	0.043	0.0407	0.016	0.2394	0.007	106.0
3.5	4.0	94.4	19.6		1064	1116	904	6.66	1.093	2.838	0.884	0.023	0.0308	0.008	0.2585	0.004	159.7
4.0	4.5	93.9	20.0		839	1159	713	6.21	0.967	3.352	0.763	0.022	0.0317	0.008	0.2697	0.003	125.3
4.5	5.0	93.7	19.7		711	1248	625	6.11	0.866	3.496	0.722	0.021	0.0403	0.008	0.2793	0.003	73.9
5.0	5.5	93.2	18.9		596	1395	510	6.09	0.688	3.496	0.677	0.017	0.0383	0.006	0.2892	0.003	78.4
5.5	6.0	93.1	18.8		547	1398	436	5.60	0.595	3.703	0.681	0.019	0.0406	0.007	0.3085	0.003	135.3
6.0	6.5	92.7	18.4		518	1423	402	5.35	0.578	3.805	0.665	0.016	0.0336	0.006	0.3190	0.003	42.6
6.5	7.0	92.8	19.3		486	1451	383	5.21	0.591	3.967	0.712	0.017	0.0354	0.006	0.3252	0.003	101.3
7.0	7.5	92.7	19.1		473	1432	386	5.20	0.516	4.212	0.688	0.018	0.0303	0.006	0.3176	0.003	80.8
7.5	8.0	92.7	19.3		477	1379	384	5.40	0.581	3.705	0.657	0.017	0.0290	0.006	0.3125	0.003	104.6
8.0	8.5	92.7	19.5		606	1405	384	4.94	0.519	3.519	0.626	0.016	0.0277	0.006	0.3073	0.002	138.7
8.5	9.0	92.4	18.3		553	1481	392	4.46	0.452	3.312	0.574	0.015	0.0291	0.005	0.3057	0.002	191.0
9.0	9.5	92.0	17.1		517	1525	417	4.19	0.535	2.971	0.522	0.015	0.0305	0.005	0.3042	0.002	135.4
9.5	10.0	91.8	17.8			1542	429	3.94	0.441	2.393	0.467	0.015	0.0322	0.005	0.2634	0.002	151.9
10.0	10.5	92.0	18.5		495	1499	434	3.58	0.301	1.811	0.411	0.015	0.0340	0.005	0.2227	0.002	110.3
10.5	11.0	91.9	18.3			1487	458	3.47	0.303	1.241	0.364	0.015	0.0317	0.006	0.2083	0.002	96.4
11.0	11.5	92.2	18.0		460	1402	452	3.36	0.350	0.974	0.317	0.016	0.0294	0.006	0.1940	0.003	69.4
11.5	12.0	92.2	19.5			1469	446	3.47	0.219	0.702	0.287	0.016	0.0259	0.006	0.1853	0.003	51.1
12.0	12.5	92.5	21.0		505	1323	421	3.51	0.254	0.782	0.257	0.016	0.0223	0.006	0.1765	0.003	35.4
12.5	13.0	92.6	21.7			1335	410	3.67	0.193	0.820	0.230	0.017	0.0245	0.006	0.1749	0.003	35.0
13.0	13.5	92.6	22.5		487	1123	346	3.16	0.160	0.616	0.203	0.017	0.0267	0.006	0.1732	0.003	34.6
13.5	14.0	93.3	24.0			1318	360	3.22	0.148	0.441	0.190	0.019	0.0274	0.007	0.1450	0.003	26.4
14.0	14.5	93.9	25.4		555	1186	330	3.04	0.135	0.395	0.176	0.020	0.0280	0.007	0.1168	0.003	12.7
14.5	15.0	94.7	26.7			939	278	2.94	0.153	0.415	0.167	0.019	0.0227	0.007	0.0974	0.003	10.0
15.0	16.0	94.9	28.0		579	895	272	2.91	0.135	0.628	0.158	0.017	0.0174	0.006	0.0781	0.003	7.4
16.0	17.0	95.3	28.2			757	233	2.86	0.101	0.235	0.124	0.018	0.0166	0.006	0.0788	0.003	6.0
17.0	18.0	95.2	28.3		502	764	233	2.69	0.085	0.257	0.089	0.018	0.0158	0.007	0.0795	0.003	20.6
18.0	19.0	96.1	32.1			404	183	2.56	0.080	0.237	0.066	0.019	0.0149	0.007	0.0494	0.003	15.3
19.0	20.0	96.1	36.0		645	343	171	2.57	0.076	0.223	0.044	0.020	0.0140	0.007	0.0193	0.003	10.0
20.0	21.0	96.3	35.9			253	162	2.53	0.058	0.218	0.039	0.022	0.0128	0.008	0.0138	0.003	1.6
21.0	22.0	96.5	35.8		577	189	145	2.39	0.047	0.128	0.034	0.023	0.0116	0.009	0.0083	0.004	14.2
22.0	23.0	96.6	36.8			201	161	2.37	0.044	0.184	0.026	0.025	0.0128	0.009	0.0067	0.004	2.3
23.0	24.0	96.5	37.9		570	223	182	2.43	0.045	0.188	0.019	0.026	0.0140	0.009	0.0050	0.004	5.9
24.0	25.0	96.3	36.9			269	190	2.45	0.038	0.128	0.022	0.022	0.0132	0.008	0.0059	0.004	6.5
25.0	26.0	96.1	36.0			305	201	2.41	0.031	0.054	0.025	0.018	0.0125	0.007	0.0067	0.003	5.3
26.0	27.0	95.9	35.0			316	212	2.40	0.033	0.018	0.024	0.018	0.0128	0.007	0.0055	0.003	4.2
27.0	28.0	95.7	34.1			340	197	2.42	0.032	0.146	0.024	0.018	0.0131	0.007	0.0044	0.003	3.0
28.0	29.0	95.4	32.8			358	222	2.31	0.033	0.158	0.016	0.017	0.0119	0.006	0.0040	0.003	3.8
29.0	30.0	95.0	31.6			329	188	2.31	0.017	0.046	0.008	0.016	0.0107	0.006	0.0035	0.003	3.2

LAC HOLLAND. CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES. AOUT 2005

Profond. dylaiseur # (cm)	pH			CID (mM)			COD (mgC/L)			S(-II) (µM)			F- (µM)			Cl- (µM)			NO3- (µM)			SO42- (µM)			S(0) (µM)		
	25	26	27	25	26	27	25	26	27	25	26	27	25	26	27	25	26	27	25	26	27	25	26	27	25	26	27
-4.5	7.5			4.00			2.02																				
-3.5	7.6			3.98			2.02			9.00			< 0.1		2145			2			134.4					2.1	
-2.5	7.6			3.90			3.74			13.00			< 0.1		2197						136.2					3.1	
-1.5	7.5			4.10			4.05			24.00			< 0.1		2215			8			108.7					3.6	
-0.5	7.5			4.27			3.70			37.00			< 0.1		2175			11			108.7					5.4	
0.5	7.3			4.66			9.10			39.00			0.1		2199			6			78.9					7.1	
1.5	7.2			5.13			16.80			34.00			0.1		2199			6			81.2					7.8	
2.5	7.2			5.59			8.70			39.00			< 0.1		2258			9			68.5					2.9	
3.5	7.4			5.80			4.52			38.00			< 0.1		2272			9			59.1					1.4	
4.5	7.3			5.60			4.78			38.00			0.1		2278			6			53.5					1.0	
5.5	7.2			5.53			4.94			36.00			0.1		2335			9			46.5					1.0	
6.5	7.3			5.18			4.84			36.00			0.1		2364			7			37.7					0.7	
7.5	7.2			5.27			5.21			36.00			< 0.1		2359			8			27.5					0.8	
8.5	7.3			5.31			5.30			31.00			< 0.1		2391			7			19.0					0.7	
9.5	7.3			5.24			5.99			24.00			0.1		2414			7			14.5					1.6	

Profond. dylaiseur # (cm)	Ca (µM)			Mg (µM)			Na (µM)			K (µM)			Fe (µM)			Mn (µM)			As (µM)		
	28	29	30	28	29	30	28	29	30	28	29	30	28	29	30	28	29	30	28	29	30
-2.75	1927.1	1892.0	1861.6	327.4	324.2	321.0	1829.8	1821.2	1790.9				2.0	2.5	3.1	7.4	7.5	6.3	10.69	11.08	7.80
-2.25	1944.4	1900.1	1860.7	328.7	325.3	320.9	1833.9	1826.9	1782.5				1.7	2.5	2.1	7.3	7.6	6.1	10.19	11.28	8.79
-1.75	1965.4	1908.3	1866.3	330.4	326.3	318.9	1839.5	1832.5	1778.8				1.4	2.3	2.0	7.2	7.5	6.2	9.39	11.84	8.87
-1.25	1995.8	1909.5	1818.4	333.8	324.4	304.7	1857.6	1818.9	1693.2				1.1	2.1	1.7	7.1	7.5	6.1	8.29	11.49	8.25
-0.75	2035.5	1903.6	2013.8	339.0	319.7	330.6	1888.0	1786.0	1816.5				0.7	1.8	2.0	7.0	7.4	6.6	6.90	10.22	6.28
-0.25	2067.6	1952.6	2135.8	343.3	322.6	338.9	1924.0	1796.5	1827.7				0.4	1.5	2.6	6.9	7.6	6.8	6.32	9.16	5.16
0.25	2092.2	2056.5	2207.0	346.8	333.1	349.1	1965.6	1850.4	1845.6				0.3	1.1	3.0	6.9	8.1	6.9	6.55	8.31	5.94
0.75	2094.7	2145.3	2196.2	345.6	339.9	353.3	1979.9	1888.7	1856.9				0.3	1.1	2.3	6.9	8.5	6.8	7.05	8.05	6.55
1.25	2075.1	2219.0	2146.3	339.8	343.0	349.4	1967.0	1911.4	1847.8				0.4	1.5	0.9	6.7	8.9	6.6	7.82	8.36	8.50
1.75	2065.0	2266.2	2113.3	335.8	344.9	349.6	1961.6	1934.6	1863.3				0.5	1.8	0.5	6.5	9.0	6.4	8.32	8.95	9.13
2.25	2064.1	2286.8	1967.8	333.6	345.6	324.6	1963.5	1958.2	1742.0				0.7	2.0	0.3	6.4	8.9	5.7	8.56	9.84	10.34
2.75	2070.7	2270.2	2096.0	333.2	344.1	350.8	1970.4	1966.8	1891.6				0.8	1.8	0.2	6.3	8.7	5.8	8.80	11.17	9.95
3.5	2091.7	2189.4	2084.7	335.4	338.6	349.3	1988.3	1957.0	1911.4				1.0	1.0	0.4	6.1	8.1	5.5	9.15	13.84	10.39
4.5	2064.7	2160.6	2027.8	329.7	340.7	337.8	1977.4	1983.5	1886.1				1.5	1.1	0.3	5.9	7.0	4.9	9.70	13.91	11.72
5.5	2058.8	1968.4	1981.1	327.1	340.7	328.2	1953.7	1983.5	1860.5				2.7	1.1	0.5	5.9	7.0	4.6	10.00	12.95	12.39
6.5	2099.8	2119.9	2026.7	333.8	334.3	336.2	1998.4	1986.6	1918.3				4.5	4.2	0.5	6.2	6.1	4.7	10.89	15.10	12.13
7.5	2111.5	2100.4	2018.3	335.9	330.1	333.1	1976.4	1960.3	1920.4				6.7	6.7	0.6	6.3	6.0	4.8	10.92	14.15	12.57
8.5	2135.5	2139.8	2025.2	338.9	337.3	331.8	1979.3	1997.6	1924.6				9.0	9.4	1.0	6.5	6.3	5.0	11.04	14.87	12.41
9.5	2134.6	2037.4	2050.4	338.4	319.8	335.2	1951.4	1871.7	1946.8				10.4	11.0	2.0	6.7	6.1	5.3	11.21	13.49	12.40



