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

CHRONOLOGIE DES RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES ET SOURCES D'ARGENT DANS DES LACS DU QUÉBEC MÉRIDIONAL

par

Roger Levasseur

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examinateur externe	Jean-Pierre Gagné ISMER-UQAR
Examinateur interne	Claude Fortin INRS-ETE
Directeur de recherche	Charles Gobeil INRS-ETE
Codirecteur de recherche	André Tessier INRS-ETE

© Droits réservés de *Roger Levasseur*, 2013

REMERCIEMENTS

Je remercie mon directeur, monsieur Charles Gobeil, pour avoir cru en moi et pour m'avoir fait confiance. Il a toujours été très disponible et su me communiquer sa passion pour la recherche. Grâce à lui, j'ai pu approfondir mes connaissances en chimie environnementale et développer ma capacité à approcher une problématique de façon systématique.

Je remercie également mon co-directeur, monsieur André Tessier, pour ses conseils judicieux et ses encouragements et pour avoir mis à ma disposition sa collection impressionnante de références bibliographiques.

Je voudrais également souligner ma reconnaissance à toute l'équipe du laboratoire savamment dirigée par Stéfane Prémont : à René Rodrigue et Philippe Girard pour les plongées scientifiques et les analyses en laboratoire, à Lise Rancourt pour son leadership lors des missions sur le terrain et pour ses conseils lors de leur préparation, à Julie Perreault pour son aide pendant mes analyses avec le ICP-MS et à Pauline Fournier, Sandra Jobidon, Anissa Bensadoune, Sébastien Duval et Jean-François Dutil pour leurs conseils analytiques et leur collaboration.

Cette recherche a pu être réalisée grâce à des subventions du CRSNG et du FRQNT accordées aux professeurs Gobeil et Tessier.

Enfin, je suis aussi reconnaissant envers ma famille, mes collègues et mes ami(e)s pour leur appui pendant mon cheminement qui n'a pas toujours été facile.

RÉSUMÉ

L'argent (Ag) est un métal toxique dont les concentrations sont souvent élevées en zones fluviale et côtière, notamment dans le fleuve et l'estuaire du Saint-Laurent, où se déversent des effluents domestiques et industriels. Cependant, jusqu'à ce jour la contribution de l'atmosphère à la contamination du milieu aquatique en Ag est peu documentée. Dans cette étude, la distribution verticale de l'Ag, et celles de divers solutés impliqués dans les réactions de diagenèse précoce, ont été déterminées dans les eaux interstitielles des sédiments d'un lac du Bouclier canadien. Les profils des teneurs en Ag ont en outre été mesurés dans des carottes de sédiments de huit lacs du Bouclier canadien et des Appalaches dans lesquels l'Ag d'origine anthropique ne peut que provenir de l'atmosphère. Tous les lacs se situent à une distance de moins de 40 km du Saint-Laurent fluvial ou marin, entre les environs de la ville de Québec et la région de Murdochville en Gaspésie. Les taux de sédimentation à chacun des sites de prélèvement d'échantillons et l'âge des couches de sédiments avaient été déterminés antérieurement à partir de mesures du ^{210}Pb, du ^{137}Cs et des isotopes stables du Pb dans les mêmes carottes.

La modélisation du transport réactif de l'Ag dans les eaux interstitielles révèle que ce métal est peu redistribué au cours des stades précoces de la diagenèse des sédiments si on présume qu'il s'y trouve sous la forme de nanoparticules. L'excellente corrélation entre les profils de l'Ag et du Pb dans les sédiments indique par ailleurs que, comme c'est aussi le cas pour le Pb, la diagenèse n'affecte pas l'enregistrement sédimentaire de l'Ag. Ceci étant, les variations chronologiques au cours du dernier siècle du dépôt atmosphérique de l'Ag d'origine anthropique à l'interface eau-sédiment ont pu être reconstituées. Dans tous les lacs, le dépôt atmosphérique d'Ag anthropique a augmenté au cours de la deuxième moitié du 20ième siècle, atteint des valeurs maximales entre les années 1970 et 1990, puis a diminué significativement par la suite. Cependant, les valeurs varient par plus d'un ordre de grandeur entre les lacs. Les valeurs les plus élevées furent trouvées dans un lac situé à 8 km de Murdochville et furent attribuées aux émissions dans l'atmosphère de la fonderie qui fut en activité entre 1952 et 2002 dans cette localité. Nos résultats ont permis d'estimer grossièrement les retombées atmosphériques d'Ag provenant spécifiquement de cette fonderie. Les dépôts atmosphériques d'Ag d'origine anthropique les plus faibles furent par ailleurs trouvés dans des lacs de la réserve Duchénier au sud de Rimouski, laquelle se trouve ni près d'une source ponctuelle de contamination, ni près d'un centre urbain important. La combustion du charbon dans les

centrales thermiques du Midwest américain pourrait être responsable des valeurs maximales du dépôt atmosphérique d'Ag au cours des années 1970 dans ces lacs. La comparaison des résultats de la présente étude à ceux d'une recherche antérieure sur l'estuaire du Saint-Laurent démontre enfin qu'environ 12-30% de l'Ag d'origine anthropique accumulé dans les sédiments de cet estuaire depuis le début de l'industrialisation provenait de l'atmosphère, et non pas des effluents.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ v

TABLE DES MATIÈRES vii

LISTE DES TABLEAUX viii

LISTE DES FIGURES ix

1 INTRODUCTION 1

2 MÉTHODOLOGIE 5

2.1 Sites d'étude 5

2.2 Prélèvement des échantillons 6

2.3 Analyses 11

2.3.1 Eau interstitielle 11

2.3.2 Phase solide 12

2.4 Prédiction thermodynamique de la spéciation de l'Ag dissous 12

3 RÉSULTATS 15

3.1 Distribution des solutés dans l'eau interstitielle 15

3.1.1 Solutés autres que l'Ag 15

3.1.2 L'Ag dans les eaux interstitielles 16

3.2 Enregistrement sédimentaire de l'Ag 19

4 DISCUSSION 21

4.1 Modélisation des profils d'Ag dissous 21

4.2 Comparaison des profils de l'Ag et du Pb dans les sédiments 27

4.3 Historique du dépôt atmosphérique de l'Ag d'origine anthropique 28

4.4 Comparaison des valeurs estimées de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ pour le sud du Québec à celles d'autres régions 32

4.5 Inventaires de l'Ag dans les sédiments et émissions de la fonderie de Murdochville 33

4.6 Contribution de l'atmosphère à la contamination en Ag de l'estuaire du St-Laurent 36

5. CONCLUSION 39

6 BIBLIOGRAPHIE 41

7 ANNEXES 47

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Coordonnées géographiques, dates de prélèvement des carottes de sédiments et informations relatives à chacun des lacs étudiés. Les données de taux de sédimentation (ω) et les inventaires du Pb^{210} en excès du Ra^{226} (I_{sed}^{210Pb}) proviennent des travaux de Gobeil *et al.* (2013) et de Tessier *et al.* (2013). 7

Tableau 2.2 : Constantes de formation à 25^{oC} et à force ionique nulle ajoutées à la base de données de WHAM 7 13

Tableau 3.1 : Concentrations en Ag dissous mesurées dans les eaux interstitielles des sédiments de différents milieux marins et lacustres. 18

Tableau 4.1 : Dépôts atmosphériques de l'Ag anthropique à différents sites estimés à partir de mesures effectuées sur des échantillons de précipitations (eau de pluie, neige ou aérosol), sauf celles de Krachler *et al.*, (2008) qui découlent de mesures dans des carottes de neige. Il est à noter que le flux rapporté par Telmer *et al.*,(2003) pour la région de Rouyn-Noranda a été déduit de l'analyse d'échantillons prélevés à 10-15 km de la fonderie Horne. 33

Tableau 4.2 : Inventaires dans les sédiments du $^{210}Pb_{xs}$ (I_{sed}^{210Pb}) et de l'Ag d'origine anthropique aux stations 24, 23 et 22 du chenal Laurentien dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent (données de Gobeil (1999)). 38

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Localisation géographique des lacs étudiés dans la province de Québec (figure modifiée de celle de Couture *et al.* (2010)). Notez que des échantillons furent prélevés dans deux des bassins du lac Tantaré, soit les bassins A et B dont les profondeurs atteignent respectivement 15 et 22 m (une carte détaillée du lac Tantaré est donnée dans Feyte *et al.* (2012)) 8

Figure 2.2 : Évolution de la température et de la concentration en O_2 dissous au bassin B du lac Tantaré entre le 16 juin et le 25 octobre 2011 9

Figure 3.1 : Profils des concentrations en Fe, Mn, ΣS (-II), ΣS(0), SO_4, COD, CID et du pH dans les eaux interstitielles du bassin B du lac Tantaré en juillet et en octobre 2011. La ligne horizontale pointillée représente l'interface eau-sédiment. 17

Figure 3.2 : Profils des concentrations en Ag dans les eaux interstitielles du bassin B du lac Tantaré en juillet et en octobre 2011. La ligne horizontale pointillée représente l'interface eau-sédiment et la ligne verticale pointillée la limite de détection analytique (6pM). 18

Figure 3.3 : Profils verticaux des teneurs en Ag dans les sédiments des bassins A (a) et B (b) du lac Tantaré et dans ceux des lacs Bédard (c), Landry (d), Orignal (e) Carré (f), Verreault (g), du Syndicat (h) et Holland (i). La ligne pointillée indique l'horizon 1850 tel que déterminé antérieurement (Gobeil *et al.*, 2013; Tessier *et al.*, 2013). 20

Figure 4.1 : Variations en fonction de la profondeur dans les sédiments du bassin B du lac Tantaré en juillet et en octobre 2011 du taux net de production (valeurs positives) et de consommation (valeurs négatives) d'Ag dissous, en considérant que celui-ci se trouve sous la forme AgHS (D_S = 8,7 x 10^{-6} cm^2 s^{-1}). Les lignes horizontales définissent les zones de réactivité dans la colonne de sédiments, les lignes verticales indiquent les taux nets des réactions et la ligne courbe montre l'ajustement du profil simulé par PROFILE aux valeurs mesurées (n = 3). 25

Figure 4.2 : Variations en fonction de la profondeur dans les sédiments du bassin B du lac Tantaré en juillet et en octobre 2011 du taux net de production (valeurs positives) et de consommation (valeurs négatives) d'Ag dissous, en considérant que celui-ci se trouve sous la forme de nanoparticules (D_S = 1,2 x 10^{-7} cm^2 s^{-1}). Les lignes horizontales définissent les zones de réactivité dans la colonne de sédiments, les lignes verticales indiquent les taux nets des réactions et la ligne courbe montre l'ajustement du profil simulé par PROFILE aux points expérimentaux moyens (n = 3). 26

Figure 4.3 : Comparaison des teneurs en Ag (cercle) et en Pb (carré) dans les sédiments des lacs Verreault (a), Holland (b) et Vose (c). Il est à noter que les données de l'Ag au lac Vose proviennent de l'étude de Quirion (2004). Par ailleurs, les données pour le Pb proviennent des études de Gobeil *et al.* (2013) et de Gallon *et al.* (2006). 28

Figure 4.4 : Reconstruction historique du dépôt atmosphérique d'Ag anthropique corrigé pour les processus internes du milieu, aux lacs de la réserve de Duchénier (a), de la région de Québec (b) et de la péninsule gaspésienne (c). 31

Figure 4.5 : Inventaires cumulatifs de l'Ag d'origine anthropique déposé dans les lacs étudiés regroupés par région. 34

Figure 4.6 : Sites de prélèvement des carottes de sédiments dans le chenal Laurentien pour lesquelles des données de ^{210}Pb et d'Ag sont disponibles (Gobeil, 1999). Les zones hachurées se trouvent sous l'isobathe de 200 m dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent où se déposent essentiellement des sédiments fins. Les résultats obtenus aux stations 24, 23 et 22 sont considérés être représentatifs des sous-régions A, B et C. Cette figure a été tirée de Gobeil et Cossa (1993). 37

1 INTRODUCTION

L'argent (Ag) est désormais reconnu comme un contaminant planétaire. Rauch et Pacyna (2009) vont jusqu'à conclure que la moitié de la masse totale d'Ag impliquée dans le cycle « anthrobiogéochimique » global de cet élément trace, provient aujourd'hui de l'activité humaine. Selon Eckelman et Graedel (2007), les émissions anthropiques d'Ag dans l'environnement étaient de l'ordre de 13400 t à l'échelle mondiale en 1997 et la majorité des émissions se produisaient en Amérique du Nord (~4500 t), en Asie (~2500 t) et en Europe (~2400 t). Selon les mêmes auteurs, environ 75% des rejets globaux d'Ag aboutissent dans les sites d'enfouissement de déchets (5950 t) et dans les parcs à résidus miniers (4040 t). Environ 11% (1430 t) des émissions globales seraient par ailleurs contenus dans le percolat des résidus miniers et les proportions des émissions globales rejetées directement dans les sols et le milieu aquatique seraient respectivement de 10% (1380 t) et de 3% (460 t). Enfin, Eckelman et Graedel (2007) considèrent dans leur bilan qu'environ 150 t d'Ag, soit approximativement 1% de la somme totale des émissions mondiales, seraient émises directement dans l'atmosphère, surtout en raison de la combustion du charbon et de la production de ciment principalement en Chine, aux États-Unis et au Chili.

Les travaux récents de Lanceleur *et al.* (2011) montrent par ailleurs que la contamination de l'environnement en Ag a diminué suite à l'abandon progressif de la photographie argentique. Selon les mêmes auteurs, d'autres sources potentiellement importantes d'Ag anthropique devront dorénavant être considérées. Ainsi, l'iodure d'Ag est désormais utilisé fréquemment pour susciter des évènements de pluies, notamment dans des régions agricoles de France et des États-Unis (Lanceleur *et al.* 2011; Lanceleur 2011). Selon le service de santé public américain, cette source représentait déjà en 1978, 3% de tout l'Ag émis dans l'atmosphère aux États-Unis. Par ailleurs, Ekcelman et Graedel (2007) mentionnent que la baisse des rejets d'Ag par l'industrie de la photographie argentique a été largement compensée par les nouvelles utilisations de l'Ag, notamment sous la forme de nanomatériaux, en électronique, en médecine et dans les industries du textile et du plastique. Blaser *et al.* (2008) ont estimé qu'actuellement en Europe les industries du textile et du plastique étaient responsables de 15% de la totalité des rejets d'Ag anthropique dans l'eau. L'ensemble de ces observations forcent à tout le moins la réflexion sur les conséquences de la contamination de l'environnement par l'Ag et sur les moyens de la contrer.

Les cas avérés de contamination environnementale régionale par l'Ag sont nombreux, mais ceux-ci concernent plus particulièrement le milieu aquatique, notamment les fleuves et zones côtières à proximité de grands centres urbains et industriels où se déversent des eaux usées. Par exemple, Ravizza et Bothner (1996) ont trouvé des teneurs en Ag dans les sédiments des baies du Massachusetts et de Cape Cod près de Boston jusqu'à dix fois plus élevées que le niveau naturel attendu et ont suggéré que la dispersion de particules provenant des effluents municipaux locaux représentait la cause la plus probable de l'enrichissement en Ag des sédiments. Plusieurs auteurs ont aussi documenté la forte contamination par l'Ag dans la baie de San Francisco et ont suggéré que l'industrie de la photographie argentique en était principalement responsable (Smith et Flegal, 1993; Flegal *et al.*, 2007; Sañudo-Wilhelmy *et al.*, 2004). De même, Rozan et Benoit (2001) ont mis en évidence une contamination prononcée par l'Ag dans le port de New Haven sur la côte est américaine où les sédiments ont par endroit des teneurs en Ag qui atteignent jusqu'à 35 $\mu g\ g^{-1}$, lesquelles sont plus de 100 fois supérieures à la teneur moyenne de l'Ag dans la croûte terrestre (0,05 $\mu g\ g^{-1}$; Wedepohl, 1995). Dans une étude environnementale du détroit Georgia où se déversent les effluents de la ville de Vancouver, Macdonald *et al.* (2008) ont pour leur part fait ressortir que l'Ag provenant de sources anthropiques, soit principalement des effluents urbains, se disperse dans une grande partie du détroit. Il s'avère aussi, selon Ayrault *et al.* (2010), que la Seine est un fleuve fortement contaminé par l'Ag. Les teneurs de ce métal dans les sédiments déposés au cours des années 1960 et 1970 à 100 km en aval de la ville de Paris étaient de 2 à 3 ordres de grandeur supérieurs à la teneur moyenne de l'Ag dans la croûte terrestre.

La contamination par l'Ag du fleuve et de l'estuaire du Saint-Laurent a également été documentée dans la littérature scientifique (Gobeil 1999; Gobeil *et al.*, 2005). L'analyse de plusieurs carottes de sédiments prélevées le long de cette deuxième plus grande voie d'eau d'Amérique du Nord après le Mississippi, a révélé que la contamination par l'Ag s'étend dans le fleuve à partir de l'exutoire du lac Ontario jusqu'à la limite inférieure de l'estuaire maritime du Saint-Laurent. Il a été démontré que les teneurs en Ag dans les sédiments sont jusqu'à 15 fois supérieures à l'abondance crustale de l'Ag et que la contamination par ce métal a atteint un point culminant au cours des années 1980. Il a en outre été estimé que 43 t d'Ag de source anthropique ont été accumulées dans les seuls sédiments du chenal Laurentien dans l'estuaire du Saint-Laurent, principal grand bassin de sédimentation en aval des Grands Lacs. Les sédiments du tronçon fluvial proprement dit, lequel s'arrête aux environs de l'île d'Orléans, en contiendraient également environ 12 t. Comme les auteurs des études sur les autres environnements aquatiques auxquels on a fait référence précédemment, Gobeil (1999) a

suggéré que les effluents domestiques et industriels déversés dans le Saint-Laurent fluvial et marin constituaient la source principale de la contamination en Ag dans ce milieu. Dans une étude ultérieure, il a été évalué que, au début des années 2000, les effluents municipaux contribuaient pour 60% du flux total d'Ag à l'embouchure du fleuve Saint-Laurent (Gobeil *et al.*, 2005). Jusqu'à ce jour, cependant, on a jamais cherché à quantifier quelle part de la contamination en Ag du Saint-Laurent pouvait provenir de l'atmosphère. Une telle information est pourtant essentielle lorsque l'on veut diminuer la contamination du milieu aquatique en agissant directement sur la réduction des émissions à la source.

Les travaux de plusieurs auteurs au cours des dernières années ont aussi permis de démontrer que l'Ag est un contaminant qui peut être aéroporté sur de longues distances. Dans l'Arctique canadien, sur l'île Devon, loin de toutes sources de pollution majeures, plus de 80% de l'Ag retrouvé dans les couches récentes (1994-2004) de carottes de glace et de neige dériveraient de sources anthropiques selon Krachler *et al.* (2008). D'après cette étude, une partie des apports anthropiques en Ag serait apportée par les masses d'air provenant de l'Eurasie en hiver. D'autres travaux sur la glace et la neige dans les Alpes ont aussi fait ressortir la contamination répandue de l'Ag dans l'atmosphère. Ainsi, une augmentation des concentrations en Ag dans les couches de glace formées postérieurement aux années 1940-1950 a été observée sur le Dôme du Goûter à 4250 m d'altitude dans les Alpes française (Van de Velde *et al.*, 2000) et au Col Gnifetti à 4450 m d'altitude dans les Alpes italiennes (Barbante *et al.*, 2004); cette augmentation de concentration fut attribuée à l'incinération des déchets sur le continent européen. On peut également noter que l'analyse de carottes de sol prélevées dans différentes régions de Chine a révélé que la combustion du charbon dans ce pays a entraîné des retombées atmosphériques d'Ag sur des sites éloignés des grandes villes industrielles et populeuses (Xing *et al.*, 2004). Les auteurs de cette dernière étude ont estimé que 3864 t d'Ag auraient été émises dans l'atmosphère en Chine entre 1947 et 1999 suite à la combustion de 18×10^9 t de charbon. Hou *et al.* (2005) ont par ailleurs mis en évidence des concentrations en Ag anormalement élevées dans des échantillons de précipitations prélevés au Japon, concentrations qui furent imputées à l'activité humaine. Enfin, les travaux de Ranville *et al.* (2010) ont mené à la conclusion qu'entre 25% et 62% de l'Ag contenu dans les eaux de surface le long d'une trajectoire de 15000 km dans le nord de l'océan Pacifique proviendrait de la retombée de l'Ag émis dans l'atmosphère en Asie suite à la combustion du charbon.

Des indices d'une contamination de l'atmosphère par l'Ag au Québec ont également été rapportés dans la littérature. Telmer *et al.* (2003) ont mis en évidence grâce à l'analyse

d'échantillons de neige, que la fonderie de cuivre de Rouyn-Noranda a émis dans l'atmosphère de l'Ag dont la trace peut être perçue dans un rayon de 50 km autour du point d'émission. Cette conclusion a été corroborée par l'analyse d'une carotte de sédiments d'un lac situé à 25 km de la fonderie de Rouyn-Noranda (Quirion, 2004). Les retombées atmosphériques d'Ag d'origine anthropique ont en outre été mises en évidence par l'analyse de sédiments lacustres prélevés à 40 km de la ville de Québec (Quirion, 2004) et au mont Saint-Hilaire à environ 30 km de la ville de Montréal (Gélinas *et al.*, 2000). En dépit de ces travaux, l'importance des retombées atmosphériques d'Ag dans la province de Québec, de même que les variations spatio-temporelles de ces retombées et leur contribution à la contamination du Saint-Laurent fluvial et marin demeurent peu documentées.

L'objectif général de la présente recherche est d'estimer la contamination de l'atmosphère par l'Ag à partir de l'analyse de carottes de sédiments datés de lacs du Québec méridional. Trois buts spécifiques peuvent être énoncés :

1. Évaluer l'importance de la redistribution post-dépôt de l'Ag dans la colonne sédimentaire pour s'assurer que l'enregistrement sédimentaire représente la chronologie du dépôt;
2. Déterminer les variations spatiales et l'évolution temporelle du dépôt atmosphérique de l'Ag d'origine anthropique et inférer les sources potentielles de contamination compte tenu de la localisation des lacs, des tendances temporelles qui se dégagent des enregistrements sédimentaires et de l'information disponible pour certains contaminants dans les mêmes carottes;
3. Évaluer la contribution de l'atmosphère à la contamination de l'estuaire du Saint-Laurent en comparant les résultats obtenus pour les sédiments lacustres à ceux de la littérature pour les sédiments du Saint-Laurent.

2 MÉTHODOLOGIE

2.1 Sites d'étude

Les échantillons d'eau interstitielle analysés dans le cadre de ce travail furent prélevés au lac Tantaré, lequel est situé à 40 km au nord-ouest de la ville de Québec dans la réserve écologique du même nom (figure 2.1, tableau 2.1). Cette réserve a été créée en 1978 spécifiquement pour y permettre la recherche scientifique. Ce site, qui couvre une superficie de 14,5 km^2, se trouve sur le plateau Laurentien à une altitude variant entre 380 et 680 m et abrite une forêt mature jamais exploitée. De plus, cette forêt n'aurait pas subi de feu depuis au moins 6300 ans telle que le révèle la datation au ^{14}C de particules de charbon de bois enfouies dans le sol (Talon *et al.*, 2005). Le couvert forestier y est varié, le régime de précipitation de l'ordre de 1100 mm a^{-1} et la température moyenne annuelle de 3,2 °C (Payette *et al.*, 1990). À environ 400 m d'altitude, on retrouve un peuplement forestier caractérisé par l'érablière à bouleau jaune, puis, plus en altitude, par la sapinière à bouleau jaune. Les milieux humides de la réserve sont majoritairement composés de tourbières ombrotrophes peuplées d'épinettes noires et de sphaignes. Le lac a une superficie de 1,1 km^2 et son bassin versant couvre 10,5 km^2 (tableau 2.1). Comme le lac Tantaré est un lac de tête dont le bassin versant n'a jamais été exploité par l'homme ou affecté par une catastrophe naturelle, il représente un site idéal pour étudier l'évolution chronologique du dépôt atmosphérique de l'Ag à partir de l'analyse de carottes de sédiments datés. Il s'agit d'un lac oligotrophe, dimictique, acide et dont la colonne d'eau devient fortement stratifiée en période estivale. Ce lac comprend quatre bassins dont les deux les plus à l'ouest ont été étudiés antérieurement, notamment par Couture *et al.* (2008) et Gobeil *et al.* (2013). Les eaux de l'un de ces bassins (bassin A, 15 m) sont oxygénées en permanence sur toute la colonne, tandis que celles de l'autre bassin (bassin B, 22 m) développent une forte thermocline dont la profondeur augmente progressivement au cours de l'été alors que la concentration en O_2 diminue (figure 2.2). En 2011, la concentration en O_2 a notamment diminué d'environ 3 mg L^{-1} à moins de 0,5 mg L^{-1} entre le 16 juin et le 11 octobre 2011 (figure 2.2).

Les carottes de sédiments analysées pour ce travail furent prélevées au lac Tantaré et dans sept autres lacs du Québec méridional (figure 2.1). Tous situés à moins de 40 km de l'estuaire du Saint-Laurent, ces autres lacs sont, comme le lac Tantaré, de petits lacs oligotrophes dont les eaux profondes sont périodiquement anoxiques et dont les bassins

versants n'ont jamais été habités ou exploités. Leurs bassins versants n'ont en outre pas été affectés par un feu de forêt répertorié. Comme le lac Tantaré, le lac Bédard se trouve dans la formation du Bouclier canadien à proximité de la région métropolitaine de Québec (~750 000 habitants). Les six autres lacs étudiés sont localisés dans les Appalaches : trois dans la réserve faunique Duchénier au sud de Rimouski, soit les lacs Landry, Orignal et Carré, et trois dans la Péninsule gaspésienne à proximité de la petite localité de Murdochville, soit les lacs Holland, Verreault et du Syndicat. Il est à noter qu'une fonderie de cuivre fut en opération à Murdochville de 1951 à 2002. Les lacs Holland et Verreault, respectivement situés à 8 et 15 km de Murdochville, furent notamment contaminés par les retombées atmosphériques en Pb, As et Mo émis dans l'atmosphère par cette fonderie (Gobeil *et al.*, 2013; Couture *et al.*, 2010; Chappaz *et al.*, 2008). Les coordonnées géographiques et diverses informations relatives à chacun des lacs, incluant les taux d'accumulation des sédiments et les inventaires du ^{210}Pb en excès du ^{226}Ra dans les sédiments sont donnés au tableau 2.1. Ce dernier donne également les dates de prélèvement des carottes de sédiments dans chacun des lacs.

2.2 Prélèvement des échantillons

Les eaux interstitielles des sédiments furent prélevées par dialyse *in situ* au bassin B du lac Tantaré. Les instruments de prélèvement, en l'occurrence des *peepers* (Carignan *et al.*, 1985), furent déployés par des plongeurs dans la partie la plus profonde du bassin. Les *peepers* utilisés, lesquels permettaient d'échantillonner les eaux interstitielles à une résolution spatiale de 1 cm, furent insérés dans les sédiments de manière à obtenir des échantillons dans les 5 premiers cm au-dessus de l'interface eau-sédiment et dans les 10 premiers cm au-dessous de cette interface. Six *peepers* furent déployés côte à côte du 16 juin au 10 juillet et du 30 septembre au 25 octobre 2011; chaque *peeper* permettait d'obtenir 8 cm^3 d'eau interstitielle par niveau de profondeur échantillonné. Ces volumes d'échantillon ont été suffisants pour effectuer trois mesures indépendantes du pH, de l'Ag, de cations majeurs (Fe, Mn, Al, Ca, Mg, Na, K), des sulfures ($\Sigma S(-II)$), du soufre élémentaire ($\Sigma S(0)$), des anions Cl^- et sulfate (SO_4^-), du carbone organique dissous (COD) et du carbone inorganique dissous (CID).

Tableau 2.1 : Coordonnées géographiques, dates de prélèvement des carottes de sédiments et informations relatives à chacun des lacs étudiés. Les données de taux de sédimentation (ω) et les inventaires du Pb^{210} en excès du Ra^{226} (I_{sed}^{210Pb}) proviennent des travaux de Gobeil *et al.* (2013) et de Tessier *et al.* (2013).

Lacs	Tantaré		Bédard
	Bassin A	Bassin B	
Coordonnées	47°04'12"N 71°33'48"O	47°04'15"N 71°33'33"O	47°16'20"N 71°07'23"O
Région géologique	Bouclier canadien		Bouclier canadien
Altitude (m)	450		680
Profondeur (m)	15	22	10
Date d'échantillonnage	Juin 2003	Juin 2006	Septembre 2004
pH colonne d'eau	5,5	6,8	6,5
Conditions rédox des eaux de fond*	O.P	P.A.	P.A.
I_{sed}^{210Pb} (bq cm^{-2})	0,370	0,577	0,696
ω (mg cm^{-2} a^{-1})	4,0-7,3	3,0-11	7,0-44

Lacs	Carré	Landry	Orignal
Coordonnées	48°05'36"N 68°39'12"O	48°07'34"N 68°37'51"	48°04'50" 68°40'00"
Région géologique	Appalaches	Appalaches	Appalaches
Altitude (m)	250	270	240
Profondeur (m)	10	10	14
Date d'échantillonnage	Juin 2010	Juin 2010	Juin 2010
pH colonne d'eau	8,1	8,2	8,3
Conditions rédox des eaux de fond*	P.A.	P.A.	P.A.
I_{sed}^{210Pb} (bq cm^{-2})	0,613	0,356	0,698
ω (mg cm^{-2} a^{-1})	6-18	3-13	2-14

Lacs	Holland	Syndicat	Verreault
Coordonnées	48°56'05"N 65°23'18"O	49°05'10"N 65°55'05"O	48°56'24" 65°20'27"
Région géologique	Appalaches	Appalaches	Appalaches
Altitude (m)	475	690	570
Profondeur (m)	11	-	-
Date d'échantillonnage	Août 2005	Août 2005	Août 2005
pH colonne d'eau	7,5	7,4	-
Conditions rédox des eaux de fond*	P.A.	P.A.	P.A
I_{sed}^{210Pb} (bq cm^{-2})	0,603	1,55	0,220
ω (mg cm^{-2} a^{-1})	4,1-17,2	4,7-12	1-8

* O.P et P.A signifient respectivement « Oxygéné en permanence » et « Périodiquement anoxique »

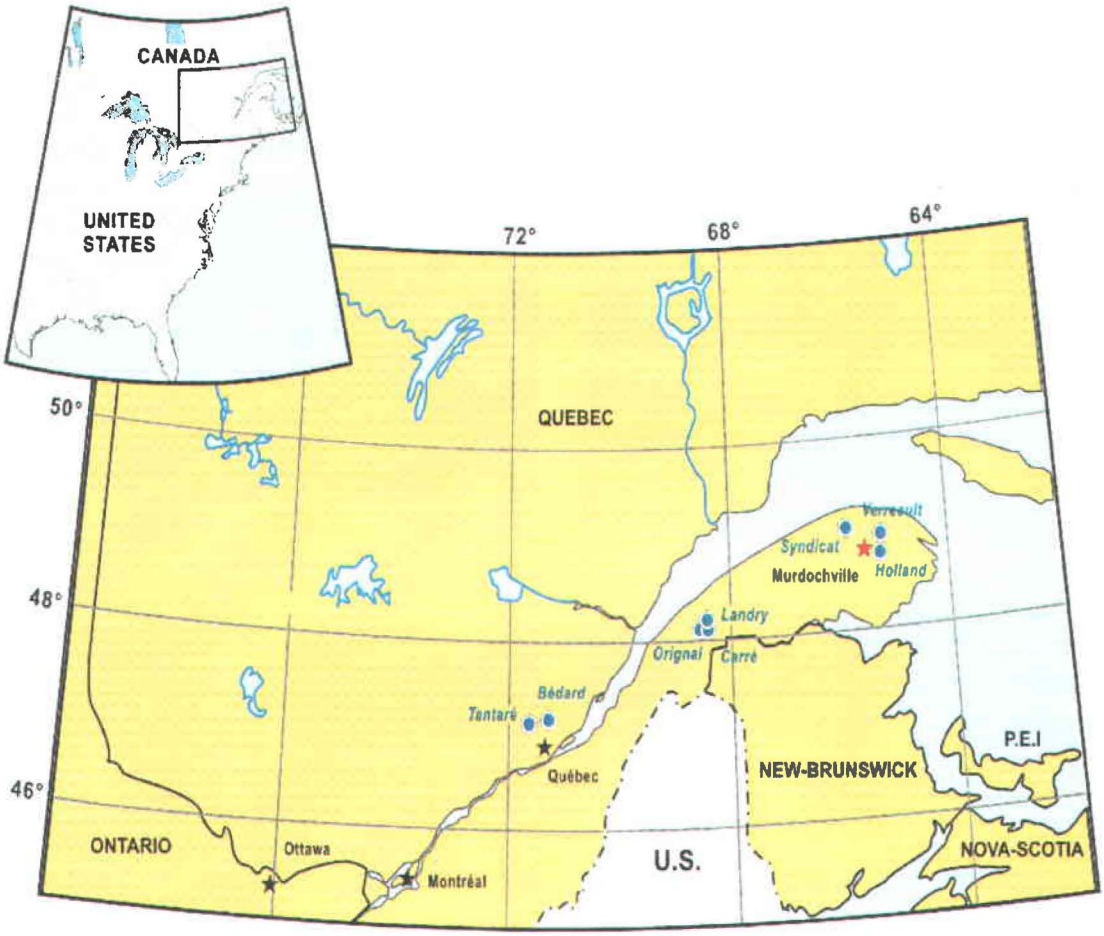

Figure 2.1 : Localisation géographique des lacs étudiés dans la province de Québec (figure modifiée de celle de Couture *et al.* (2010)). Notez que des échantillons furent prélevés dans deux des bassins du lac Tantaré, soit les bassins A et B dont les profondeurs atteignent respectivement 15 et 22 m (une carte détaillée du lac Tantaré est donnée dans Feyte *et al.* (2012)).

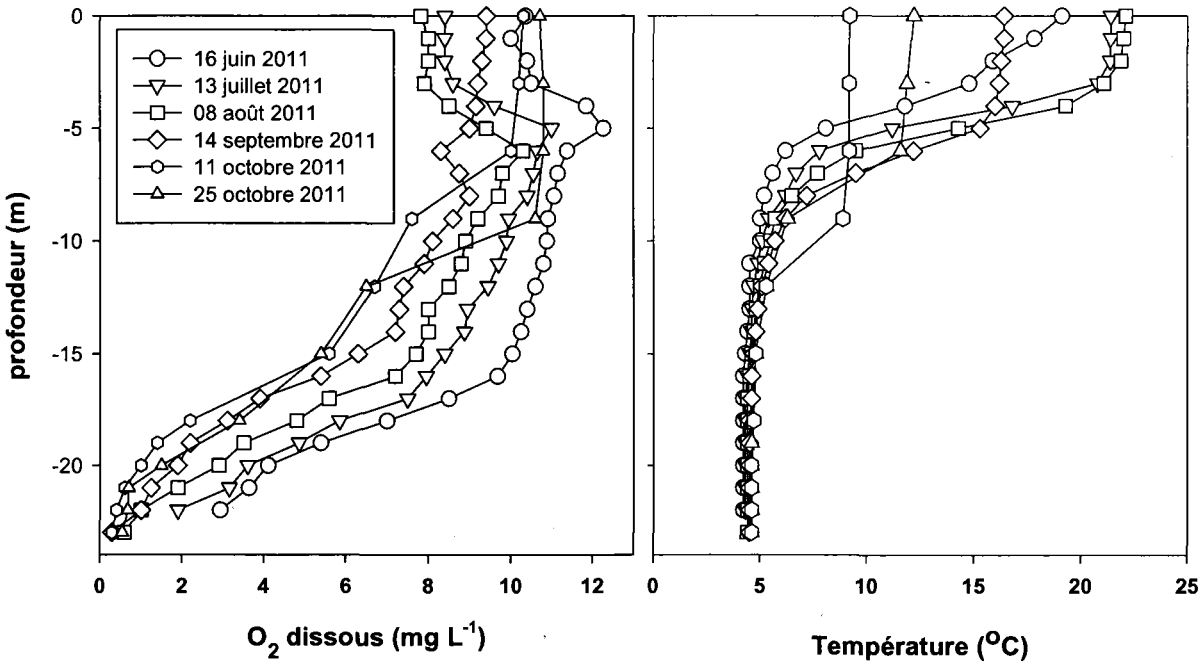

Figure 2.2 : Évolution de la température et de la concentration en O_2 dissous au bassin B du lac Tantaré entre le 16 juin et le 25 octobre 2011.

Tout le matériel entrant en contact avec les échantillons d'eau interstitielle avait au préalable été lavé à l'acide nitrique 15% (v/v), rincé à l'eau déminéralisée, puis séché sous une hotte à flux laminaire. Les *peepers* en plexiglas furent par ailleurs placés sous atmosphère d'azote pour des périodes de 21 jours afin d'éliminer toutes traces d'O_2 se trouvant dans les pores du matériel (Carignan *et al.*, 1994). Après avoir introduit de l'eau déminéralisée dans les cellules des *peepers*, une membrane de polysulfone (0,2 µm de porosité; Gelman HT-200) fut ensuite installée sur les *peepers* et ces derniers furent replacés sous atmosphère d'azote dans un caisson étanche à l'air ambiant pour une période d'une semaine. Cette étape est critique pour dé-oxygéner l'eau contenue dans les cellules des *peepers* et éviter ainsi l'oxydation des substances réduites qui entrent dans les cellules des *peepers* lors du déploiement. Il est à noter que les *peepers* furent transportés sur le terrain dans les caissons étanches et maintenus sous azote jusqu'à ce qu'ils soient installés au fond des lacs par les plongeurs.

Après une période de trois semaines, laquelle est suffisante pour équilibrer la composition de l'eau des cellules des *peepers* avec celle de l'eau interstitielle des sédiments (Carignan *et al.*, 1985), les trois *peepers* déployés furent récupérés un à un. Pour chacune des profondeurs, trois sous-échantillons de 6 mL et trois autres de 2 mL ont été prélevés en perçant

la membrane de trois des *peepers* avec la pointe d'une pipette. Les sous-échantillons de 6 mL ont été transférés dans des contenants en polyéthylène haute densité (HDPE) contenant 60 µL de HNO_3 2 M (Fisher Optima) et furent ultérieurement analysés pour les cations majeurs. Les sous-échantillons de 2 mL ont été conservés dans des récipients en Teflon contenant 20 µL de HNO_3 2M (Fisher Optima) et furent analysés pour l'Ag. La nécessité d'utiliser des contenants en Teflon pour la conservation des échantillons destinés aux analyses d'Ag est discutée à la section 2.2.1. Les sous-échantillons destinés à la mesure de tous les autres paramètres énumérés précédemment furent prélevés dans les autres *peepers*. Des sous-échantillons de 2,5 mL furent prélevés avec une seringue en polypropylène purgée à l'azote pour les mesures des sulfures (ΣS (-II)), du soufre élémentaire (ΣS(0)) et du CID. Les sous-échantillons prévus pour les mesures de ΣS (-II) et de ΣS(0) furent conservés dans des bouteilles de verre ambré purgées à l'azote contenant 2,45 mL d'un mélange éthanol, tétrahydrofurane, nitrate de sodium ($NaNO_3$) et acide nitrique. Les sous-échantillons prévus pour la mesure du CID (0,5 mL) furent conservés dans des contenants auxquels on avait préalablement ajouté 20 µL de HCl 10%. (v/v). Des sous-échantillons de 3 mL ont été gardés dans des fioles ambrées contenant 30 µL de HCl 10% (v/v) pour la détermination du COD. Enfin, d'autres sous-échantillons furent conservés pour la mesure des anions (1 mL) et celle du pH (1 mL), cette dernière mesure étant effectuée immédiatement après les prélèvements au site d'étude avec un pH-mètre de terrain (HANNA instrument, électrode Accumet 13-620-108A) calibré avec des solutions tampons. Il est par ailleurs à noter que des blancs d'analyse furent préparés sur le terrain en ajoutant de l'eau déminéralisée à trois contenants identiques à ceux utilisés pour chacun des solutés analysés dans les échantillons.

Les carottes de sédiments analysées pour l'Ag dans ce travail avaient été prélevées par des plongeurs à l'aide d'un tube en butyrate de 9,5 cm de diamètre au point le plus profond des bassins A et B du lac Tantaré et de tous les autres lacs. Les carottes d'environ 30 cm de longueur furent immédiatement extrudées en couches de 0,5 cm d'épaisseur, entre l'interface eau-sédiment et 10 cm ou 15 cm de profondeur, et de 1 cm d'épaisseur par la suite. Ces carottes avaient été analysées pour le ^{210}Pb, le ^{137}Cs et pour plusieurs éléments majeurs et en trace dans des études antérieures (Chappaz *et al.* 2008; Couture *et al.* 2010; Gobeil *et al.* 2013; Tessier *et al.* 2013) mais jamais encore pour le métal Ag.

2.3 Analyses

2.3.1 Eau interstitielle

Wen *et al.* (2002) ont démontré que l'Ag peut se complexer à la matière organique dans les eaux naturelles et que les complexes formés s'adsorbent rapidement sur les parois des contenants des échantillons en Teflon, HDPE, LDPE et PVC. Selon ces auteurs, l'irradiation aux UV d'échantillons acidifiés dans des flacons en Teflon est un moyen efficace pour contrer ce phénomène. Dans le but de vérifier l'efficacité d'un tel traitement, nous avons irradié des échantillons d'eau dans des flacons en Teflon auxquels on avait ajouté des acides fulviques (Suwannee River 1S101F, 52,44% C_{org}) de manière à obtenir des concentrations comparables à celles du COD dans les eaux interstitielles (Couture *et al.* 2010; Feyte *et al.*, 2012), soit 9,4, 17,5 et 28 mg C_{org} L^{-1}. De l'Ag était par la suite ajouté aux solutions en concentrations comparables à celles des eaux naturelles (Quirion, 2004), soit 0,46, 0,93 et 2,3 nM, puis, les échantillons ont été acidifiés à pH 2 avec HNO_3. L'irradiation aux UV fut effectuée avec une lampe UBLFS20T12-UVB (National Biologic Corporation, Twinsburg, OH) utilisée précédemment dans des expériences de photodégradation de la matière organique (Néron *et al.*, 2006). Les résultats de ces tests ont montré qu'une période de 10 heures d'irradiation était à la fois suffisante et nécessaire pour dégrader la totalité de l'acide fulvique ajoutée, tel que déterminé par la mesure de l'absorbance à 285 nm (Rancourt 1998), et récupérer 103 ± 4 % de l'Ag ajouté, tel que mesuré par ICP-MS. Il est à noter que les taux de récupération pour des échantillons similaires mais non irradiés aux UV variaient entre 43% et 104%.

Nos échantillons d'eau interstitielle stockés dans des contenants en Teflon ont donc été irradiés aux UV pendant 10 h et analysés par ICP-MS (Thermo Elemental X7) pour en connaître la concentration en Ag. L'étalonnage a été effectué avec un standard externe (Étalon multi-éléments, PlasmaCal lot S110126019). La précision (±2%) et la justesse analytique (±4%) furent déterminées suite à l'analyse répétée (n=9) du standard échantillon certifié d'Environnement Canada #FTPM0095-8. La limite de détection analytique, soit trois fois l'écart-type de dix mesures du plus petit point de la courbe de d'étalonnage, est de 6 pM. Les eaux interstitielles prélevées au bassin B du lac Tantaré ont en outre été analysées pour plusieurs autres paramètres importants par des méthodes développées et couramment appliquées à l'INRS-ETE. Les détails de ces méthodes sont notamment décrits dans Laforte *et al.* (2005). Brièvement, le dosage du sulfure (ΣS (-II)) a été effectué moins de 24 heures après les prélèvements par la méthode colorimétrique de Cline (1969) à l'aide d'un auto-

analyseur (Lachat QuickChem, serie 8000). Les polysulfures ont été mesurés par polarographie selon la méthode de Wang *et al.* (1998). Les cations majeurs (Fe, Mn, Mg, Al, K, et Ca) ont tous été mesurés par ICP-AES après dilution des échantillons (Vista AC CCD) et les anions SO_4^{2-} et Cl^- par chromatographie ionique sur colonne échangeuse d'ions avec suppression chimique. Le COD a été mesuré à l'aide d'un analyseur de carbone (Shimadzu TOC-5000A) et le CID par chromatographie en phase gazeuse (Perkin-Elmer Sigma 300).

2.3.2 Phase solide

Les teneurs en Ag dans les sédiments ont été déterminées suite à l'analyse par ICP-MS de solutions de sédiments qui avaient été préparées antérieurement tel que décrit ci-après (Couture *et al.*, 2010; Gobeil *et al.* 2013). Environ 250 mg de sédiment préalablement lyophilisés furent placés dans un bécher en Teflon et chauffés sur plaque avec 10 mL de HNO_3, 4 mL de $HClO_4$ et 5 mL de HF. Les acides furent ensuite évaporés et le résidu dissous dans 1 mL de HNO_3 fut transféré dans un tube en polyéthylène et dilué à 50 mL avec une solution HNO_3 1M. Les tubes avaient préalablement été mis à tremper dans des bains de HNO_3 et rincés à l'eau déminéralisée. La précision et la justesse analytique des dosages d'Ag ont été estimées par analyses répétées (n=7) des matériaux de références standards MESS-3 et PACS-2. Elles furent respectivement évaluées à 5% et 7% pour MESS-3 et 5% et 13% pour PACS-2. Les mêmes échantillons furent également analysés par ICP-AES en vue de connaître les teneurs en Al et en Pb (Gobeil *et al.*, 2013; Couture *et al.*, Feyte *et al.*, 2010).

2.4 Prédiction thermodynamique de la spéciation de l'Ag dissous

En l'absence de méthodes permettant de mesurer directement la spéciation de l'Ag dissous dans les eaux interstitielles, celle-ci a été estimée par calculs thermodynamiques. Pour ce faire, nous avons considéré, en plus des données d'Ag proprement dites, toutes les autres données disponibles pour nos échantillons, en l'occurrence celles du pH et des concentrations en Fe, Mn, Na, Mg, Al, K, Ca, Cl, SO_4, (ΣS (-II)), ($\Sigma S(0)$, acide fulvique (FA) et acide humique (HA). Les concentrations en FA et HA ont été calculées en présumant que les concentrations de la matière organique dissoute sont équivalentes à deux fois celles du COD et que le ratio [FA] :[HA] de la matière organique dissoute est de 9 :1 (Malcom 1985). Les calculs furent effectués à l'aide du logiciel Windermere Humic Aqueous Model (WHAM 7.0; Tipping, 2002). La

base de données de ce logiciel a toutefois été mise à jour de manière à considérer les 27 réactions données au tableau 2.2 pour lesquelles des constantes réactionnelles ont été proposées par Cloke (1963), Stefansson et Seward (2003) et Kamyshny (2004).

Tableau 2.2 : Constantes de formation à 25^{oC} et à force ionique nulle ajoutées à la base de données de WHAM 7.

Réactions	Log K	Référence
$Ag^+ + 2HS^- + OH^- + 3S(0) = Ag(HS)S_4^{2-} + H_2O$	44.50	Cloke (1963)
$Ag^+ + 2HS^- + 2OH^- + 6S(0) = Ag(S_4)_2^{3-} + 2H_2O$	69.69	Cloke (1963)
$Ag^+ + 2HS^- + 2OH^- + 7S(0) = Ag(S_4)(S_5)^{3-} + 2H_2O$	76.06	Cloke (1963)
$2Ag_+ + 3HS_- + OH_- = Ag_2S(HS)_2^{2-} + H_2O$	45.24	Stefansson et Seward (2003)
$Ag^+ + HS^- = AgHS$	15.89	Stefansson et Seward (2003)
$Ag^+ + 2HS^- = Ag(HS)_2^-$	17.54	Stefansson et Seward (2003)
$S(0) + HS^- + H^+ = H_2S_2$	10.36	Kamyshny *et al.* (2004)
$2S(0) + HS^- + H^+ = H_2S_3$	15.06	Kamyshny *et al.* (2004)
$3S(0) + HS^- + H^+ = H_2S_4$	20.88	Kamyshny *et al.* (2004)
$4S(0) + HS^- + H^+ = H_2S_5$	26.89	Kamyshny *et al.* (2004)
$5S(0) + HS^- + H^+ = H_2S_6$	32.83	Kamyshny *et al.* (2004)
$6S(0) + HS^- + H^+ = H_2S_7$	38.50	Kamyshny *et al.* (2004)
$7S(0) + HS^- + H^+ = H_2S_8$	44.31	Kamyshny *et al.* (2004)
$S(0) + HS^- = HS_2^-$	5.25	Kamyshny *et al.* (2004)
$2S(0) + HS^- = HS_3^-$	10.75	Kamyshny *et al.* (2004)
$3S(0) + HS^- = HS_4^-$	16.97	Kamyshny *et al.* (2004)
$4S(0) + HS^- = HS_5^-$	23.28	Kamyshny *et al.* (2004)
$5S(0) + HS^- = HS_6^-$	29.25	Kamyshny *et al.* (2004)
$6S(0) + HS^- = HS_7^-$	35.02	Kamyshny *et al.* (2004)
$7S(0) + HS^- = HS_8^-$	40.91	Kamyshny *et al.* (2004)
$S(0) + HS^- + OH^- = S_2^{2-} + H_2O$	9.22	Kamyshny *et al.* (2004)
$2S(0) + HS^- + OH^- = S_3^{2-} + H_2O$	16.92	Kamyshny *et al.* (2004)
$3S(0) + HS^- + OH^- = S_4^{2-} + H_2O$	24.34	Kamyshny *et al.* (2004)
$4S(0) + HS^- + OH^- = S_5^{2-} + H_2O$	31.25	Kamyshny *et al.* (2004)
$5S(0) + HS^- + OH^- = S^{62-} + H_2O$	37.74	Kamyshny *et al.* (2004)
$6S(0) + HS^- + OH^- = S_7^{2-} + H_2O$	43.84	Kamyshny *et al.* (2004)
$7S(0) + HS^- + OH^- = S_8^{2-} + H_2O$	49.97	Kamyshny *et al.* (2004)

3 RÉSULTATS

Tous les résultats analytiques obtenus pour les échantillons d'eau interstitielle prélevés en juillet et octobre 2011 au bassin B du lac Tantaré et pour les carottes de sédiments prélevées dans les deux bassins du lac Tantaré et dans les lacs Bédard, Landry, Carré, Orignal, Verreault, du Syndicat et Holland sont rapportés en annexe. Ci-dessous, les résultats les plus pertinents sont illustrés sous la forme de graphiques et décrits d'une manière détaillée.

3.1 Distribution des solutés dans l'eau interstitielle

3.1.1 Solutés autres que l'Ag

La figure 3.1 montre les profils des concentrations en Fe, ΣS (-II), ΣS (0), SO_4, COD et CID dans les eaux interstitielles du bassin B pour les deux périodes d'échantillonnage. En dépit d'une certaine hétérogénéité spatiale, également observée par Feyte *et al.* (2012) au même site de prélèvement, les profils des différentes espèces montrent des tendances assez reproductibles et similaires en juillet et en octobre 2011, ceci en dépit du fait que les concentrations en O_2 près du fond aient diminué pendant cette période (voir figure 2.2), devenant proches de la limite de détection de l'instrument de mesure en octobre 2011 (0,5 mg O_2 L^{-1}). Il est à noter que les eaux profondes du bassin B ne sont pas devenues anoxiques en 2011, mais qu'elles l'étaient devenues à d'autres occasions (Couture *et al.*, 2008).

Ainsi, on notera que les concentrations en SO_4 dans les eaux sus-jacentes aux sédiments, lesquelles étaient respectivement de 29,9 ± 3,0 et de 24,8 ± 3,6 µM en juillet et en octobre 2011, diminuent abruptement entre l'interface eau-sédiment et environ 3 cm de profondeur autant en juillet qu'en octobre (figure 3.1 d,l). Dans le même intervalle de profondeur, les concentrations en ΣS (-II) et ΣS (0) tendent à augmenter avec la profondeur sous l'interface eau-sédiment, atteignent un maximum, puis diminuent (figure 3.1b,c,j,k). Les profils des concentrations en Fe, Mn, COD et CID dans les eaux interstitielles sont également reproductibles (figure 3.1a,b,f,g,i,j,n,o). Les concentrations de ces solutés sont plus faibles dans les eaux sus-jacentes aux sédiments que dans les eaux interstitielles et elles tendent à augmenter avec la profondeur sous l'interface eau-sédiment. On notera toutefois que les profils ne montrent pas de gradient prononcé de concentration, notamment pour le Mn et le Fe. Cette observation indique que les oxyhydroxydes de Mn et de Fe sont peu abondants dans les

sédiments du bassin B du lac Tantaré, ce qui est fréquemment observé dans les bassins lacustres qui fluctuent périodiquement entre un état oxygéné et un état anoxique. Enfin, on peut souligner que les valeurs des concentrations et la forme des profils des différents paramètres décrits ci-dessus sont comparables aux observations faites quatre années auparavant (juillet 2007) au même bassin (Feyte *et al.*, 2012).

3.1.2 L'Ag dans les eaux interstitielles

Les concentrations en Ag dissous que nous avons mesurées au basin B du lac Tantaré sont comparables à celles rapportées par d'autres auteurs pour des eaux interstitielles de sédiments marins (tableau 3.1). Par exemple, Riverta-Duarte et Flegal (1997) et Morford *et al.* (2008) ont trouvé des concentrations en Ag dans les eaux interstitielles des sédiments de la baie de San Francisco et dans celles des sédiments du Nord Pacifique se situant respectivement entre 0,02 et 4,6 nM et entre 0,04 et 25 nM, ce qui est du même ordre que les concentrations mesurées au bassin B du lac Tantaré (0,01-3,9 nM). Par contre, les valeurs maximales mesurées au bassin B du lac Tantaré sont un peu plus élevées que celles rapportées dans d'autres études sur des eaux interstitielles lacustres. Adams et Kramer (1999) ont ainsi détecté des concentrations variant entre 0,05 et 0,17 nM dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Ontario et Quirion (2004) a mesuré des concentrations en Ag dans des échantillons d'eaux interstitielles non-irradiés aux UV du bassin A du lac Tantaré qui étaient toujours inférieures à 0,03 nM.

Les résultats illustrés à la figure 3.2 révèlent que les concentrations en Ag dissous varient relativement peu en fonction de la profondeur dans deux des profils du mois de juillet (figure 3.2 a,b), alors qu'elles tendent à diminuer en fonction de la profondeur sous l'interface eau-sédiment dans l'autre profil du même mois (figure 3.2c). Comme souligné précédemment, cette observation dénote une certaine hétérogénéité spatiale au site de prélèvement. En octobre (figure 3.2 d,e,f), les trois profils d'Ag dissous exhibent des valeurs qui sont plus élevées au niveau de l'interface eau-sédiment et qui diminuent en s'éloignant au dessus et en dessous de cette interface. La moyenne de toutes les mesures effectuées en juillet 2011, soit 0,17 ± 0,11 nM (n=45), est par ailleurs inférieure à celle des mesures effectuées en octobre, soit 1,4 ± 1,0 nM (n=45).

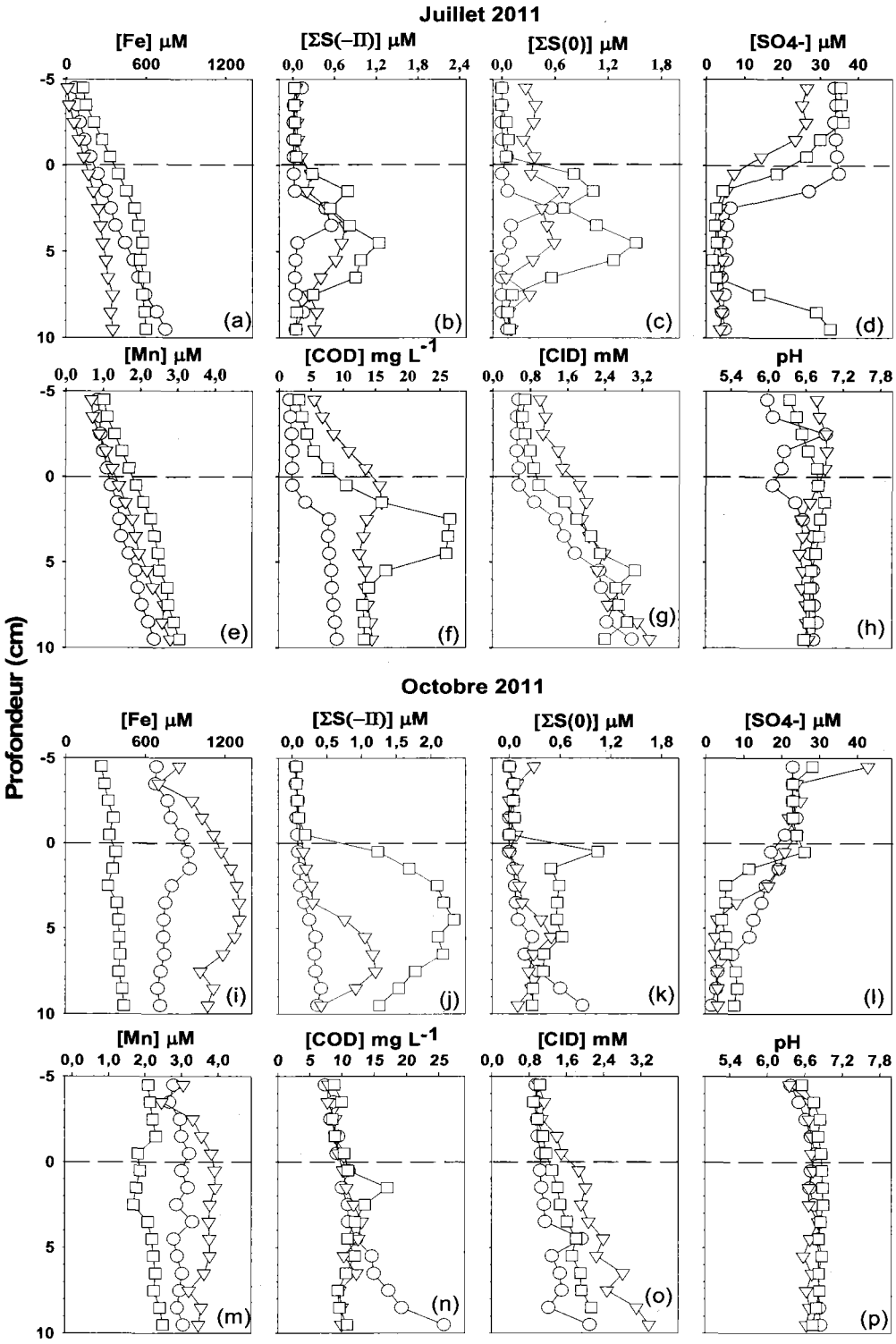

Figure 3.1 : Profils des concentrations en Fe, Mn, ΣS (-II), ΣS(0), SO., COD, CID et du pH dans les eaux interstitielles du bassin B du lac Tantaré en juillet et en octobre 2011. La ligne horizontale pointillée représente l'interface eau-sédiment.

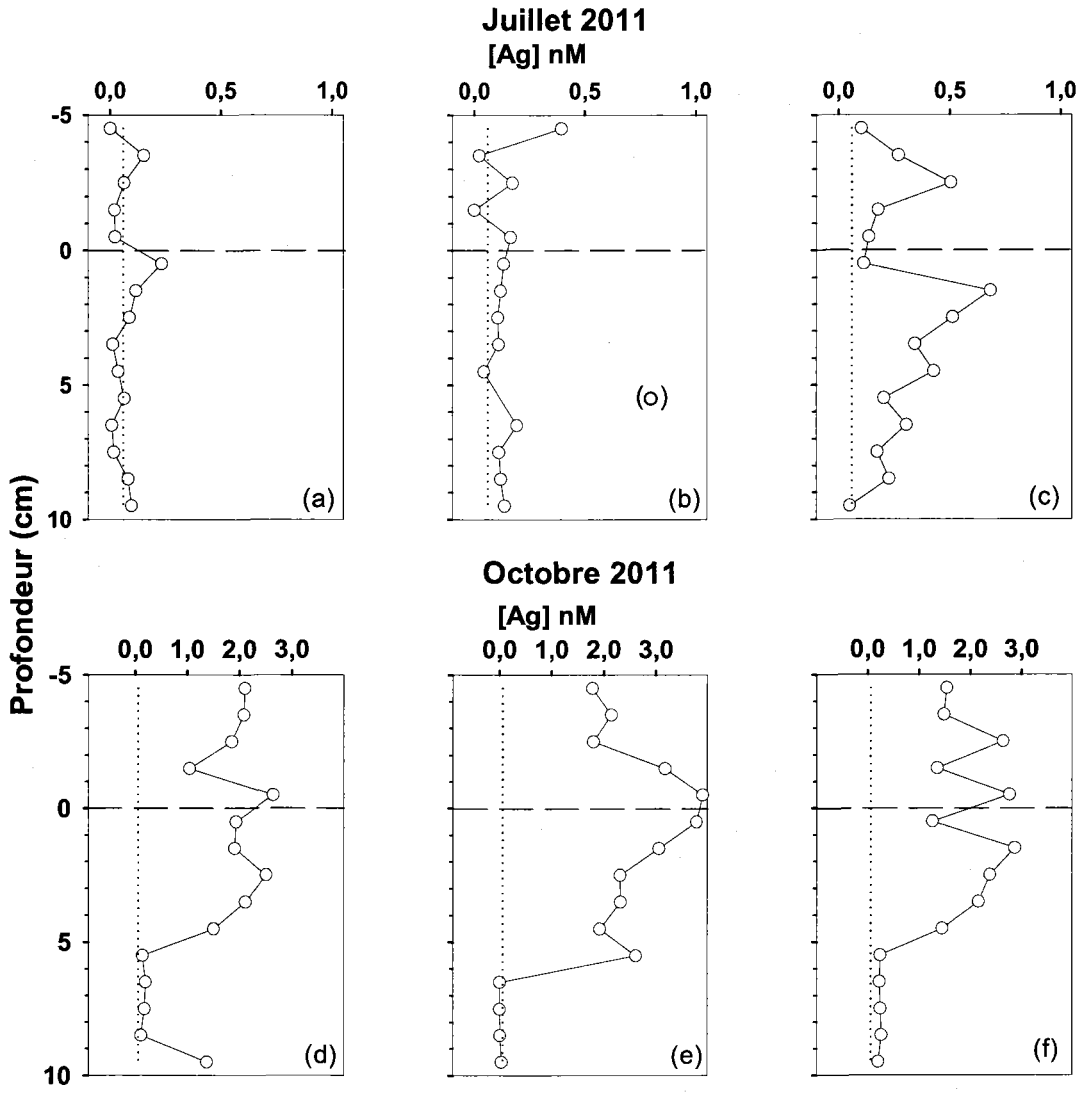

Figure 3.2 : Profils des concentrations en Ag dans les eaux interstitielles du bassin B du lac Tantaré en juillet et en octobre 2011. La ligne horizontale pointillée représente l'interface eau-sédiment et la ligne verticale pointillée la limite de détection analytique (6pM).

Tableau 3.1 : Concentrations en Ag dissous mesurées dans les eaux interstitielles des sédiments de différents milieux marins et lacustres.

Milieu	[Ag] (nM)	Référence
Long Island Sound	2 – 9	Lyons et Fitzgerald (1983)
Baie de San Francisco	0,02 - 4,6	Riverta-Duarte et Flegal (1997)
Océan Pacifique Nord	0,04 – 25	Morford *et al.* (2008)
Lac Ontario	0,05 - 0,17	Adams et Kramer (1999)
Lac Tantaré Bassin A été 2003	0,008 - 0,024	Quirion (2004)
Lac Tantaré Bassin B, été 2011	0,006 – 3,9	Cette étude (2011)

3.2 Enregistrement sédimentaire de l'Ag

La distribution selon la profondeur des teneurs en Ag dans les sédiments des bassins A et B du lac Tantaré et dans ceux des lacs Bédard, Landry, Orignal, Carré, Verreault, du Syndicat et Holland apparaissent à la figure 3.3. À chacun des sites, les teneurs en Ag sont minimales en bas de carottes, augmentent en remontant vers la surface, atteignent des valeurs maximales entre 2 et 10 cm de profondeur dépendamment des lacs, puis diminuent vers l'interface eau-sédiment. Bien que les profils présentent tous des tendances verticales similaires, les valeurs maximales atteintes varient considérablement d'un lac à l'autre. Elles sont d'environ 2-3 nmol g^{-1} aux lacs Bédard, Landry, Orignal et Carré, oscillent entre 5 et 10 nmol g^{-1} aux lacs Tantaré, Verreault et du Syndicat, mais atteignent jusqu'à 23 nmol g^{-1} au lac Holland. Ce dernier lac est notamment celui qui est situé le plus près de la fonderie de Murdochville. Les teneurs mesurées en bas de carotte sont également différentes d'un lac à l'autre. Par exemple, sous l'horizon 1850 défini par les lignes verticales pointillées à la figure 3.3, elles sont en moyenne de 0,82 ± 0,18 nmol g^{-1} au lac Verreault et de 3,2 ± 0,15 nmol g^{-1} au bassin B du lac Tantaré. On peut par ailleurs noter que les valeurs moyennes du rapport molaire Ag/Al des échantillons analysés sous 25 cm de profondeur dans chacun des lacs varient entre 0,97 ± 0,03 x 10^{-6} (bassin A du lac Tantaré) et 3,8 ± 0,5 x 10^{-6} (lac Holland). Ces valeurs sont comparables à celles compilées par Rauch et Pacyna (2009) pour le même rapport dans les sédiments continentaux (3,9 x 10^{-6}), les sédiments marins (1,0 x 10^{-6}), et la croûte terrestre (0,3 x 10^{-6}).

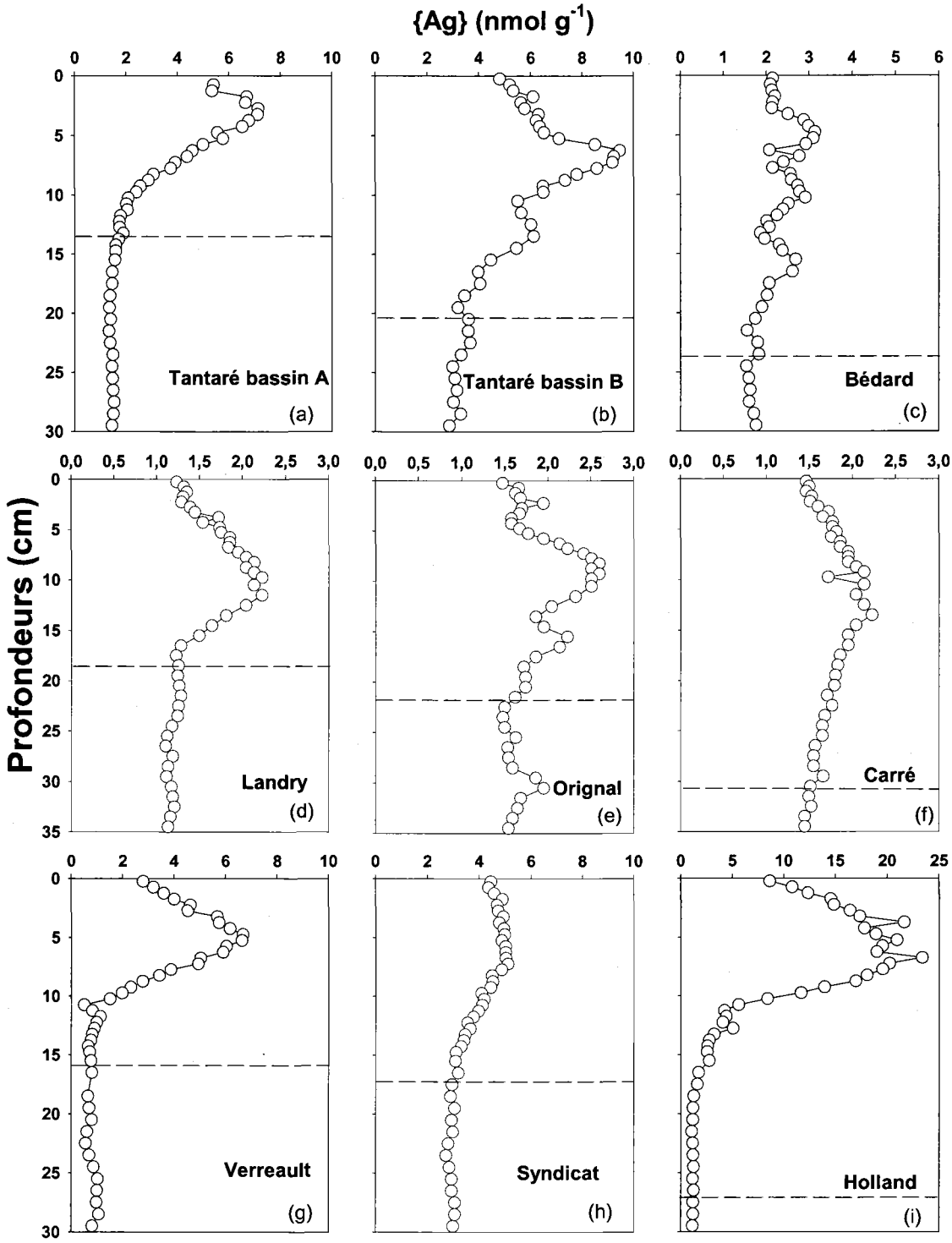

Figure 3.3 : Profils verticaux des teneurs en Ag dans les sédiments des bassins A (a) et B (b) du lac Tantaré et dans ceux des lacs Bédard (c), Landry (d), Orignal (e) Carré (f), Verreault (g), du Syndicat (h) et Holland (i). La ligne pointillée indique l'horizon 1850 tel que déterminé antérieurement (Gobeil *et al.*, 2013; Tessier *et al.*, 2013).

4 DISCUSSION

4.1 Modélisation des profils d'Ag dissous

Pour modéliser la distribution de l'Ag dans les eaux interstitielles, il faut considérer autant les réactions biogéochimiques impliquant l'Ag dans les sédiments que les processus de transport. Les variations en fonction de la profondeur d'un élément dans les eaux interstitielles résultent en effet des réactions qui produisent et/ou consomment l'élément en solution et de son transport par diffusion, bioirrigation, bioturbation et advection. En présumant que les flux advectifs dus à l'enfouissement des sédiments et que la compaction et le transport d'eau souterraine sont négligeables (Gallon *et al.*, 2004), l'équation de conservation de masse à une dimension appliquée à l'Ag dans les eaux interstitielles s'écrit alors (Boudreau 1997) :

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

Dans cette équation, x représente la profondeur (cm), laquelle est positive vers le bas, t le temps (s), ϕ la porosité du sédiment, [Ag] la concentration de l'Ag dans les eaux interstitielles (mol cm^{-3}), D_S le coefficient de diffusion effectif de l'Ag dissous (cm^2 s^{-1}), D_B le coefficient de biodiffusion (cm^2 s^{-1}), α le coefficient de bioirrigation (s^{-1}), $[Ag]_{tube}$ la concentration en Ag dissous dans les tubes des organismes benthiques (mol cm^{-3}), laquelle est présumée égale à celle de l'eau sus-jacente aux sédiments, et R_{net}^{Ag} le taux net (mol cm^{-3} s^{-1}) de la production (valeurs positives) ou de la consommation (valeurs négatives) d'Ag dissous dans les eaux interstitielles. Dans le cas où un système est à l'état stationnaire ($\partial\phi[Ag]/\partial t$ = 0), on peut résoudre l'équation 4.1 pour estimer R_{net}^{Ag} lorsque l'on connaît la porosité des sédiments, la concentration en Ag dans les eaux interstitielles et dans l'eau sus-jacente aux sédiments ainsi que la valeur des différents coefficients de transport. Cette estimation sera en outre facilitée si les processus de bioirrigation et de biodiffusion peuvent être considérés négligeables (D_B et α = 0), comme il est raisonnable de le supposer dans le cas des bassins lacustres périodiquement anoxiques, notamment le bassin B du lac Tantaré (Couture *et al.*, 2008), qui ne sont pas propices à la colonisation des sédiments par les animaux benthiques. L'équation 4.1 peut alors être simplifiée :

$$R_{net}^{Ag} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\phi D_S\right)\frac{\partial[Ag]}{\partial x}\right] \tag{4.2}$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement à l'aide du programme informatique PROFILE (Berg *et al.*, 1998) qui applique la méthode des moindres carrés pour trouver le meilleur ajustement possible entre les points expérimentaux et les valeurs modélisées et calcule ainsi R_{net}^{Ag} pour chaque intervalle de profondeur. Par calculs statistiques, PROFILE évalue en outre si les valeurs de R_{net}^{Ag} d'intervalles adjacents peuvent être combinées sans altérer la qualité de l'ajustement.

La résolution de l'équation 4.2 avec le logiciel PROFILE nécessite toutefois de connaître le coefficient de diffusion effectif de l'Ag dissous dans les sédiments (D_S). Or, selon Boudreau (1999), D_S est approximativement équivalent à $\phi^2 D_w$, où D_w représente le coefficient de diffusion de l'élément dans l'eau pure, lequel coefficient varie en fonction de la spéciation de l'élément et de la température. Tel que suggéré par Quirion (2004), étant donné qu'il n'existe pas de valeur connue de D_w pour AgHS, espèce qui selon WHAM 7 (Tipping 2002) représentant 99% de l'Ag total dissous (voir section 2.3), la valeur donnée par Li et Gregory (1974) pour Ag^+, soit 1,7 x10^{-5} cm^2 s^{-1}, peut être considérée en remplacement. Cette valeur est notamment en accord avec celle donnée par Boudreau (1997) pour un ensemble de petites molécules organiques neutres. La valeur de D_W pour Ag^+ de Li et Gregory (1974) ayant été obtenue suite à des mesures à 25 °C (D_{25}) se doit cependant d'être corrigée pour la température *in situ*, soit 4 °C à notre site de prélèvement, à l'aide de l'équation suivante (Zhang et Davidson, 1995) :

$$\log D = \left(\frac{1{,}37023 \times (T-25) + 8{,}36x10^{-4} \times (T-25)^2}{109+T}\right) + \log\left(\frac{D_{25} \times (273+T)}{298}\right) \tag{4.3}$$

où T représente la température *in situ* en °C. Enfin, pour évaluer D_S à partir de D_W, les valeurs de porosité (ϕ) données par Couture *et al.* (2008) pour le bassin B du lac Tantaré ont été utilisées. En appliquant cette correction, on trouve que D_S est égale 8,7 x10^{-6} cm^2 s^{-1}.

Les profils des concentrations en Ag dissous dans les eaux porales des sédiments du bassin B du lac Tantaré ont tous été modélisés comme décrit ci-dessus en présumant que la bioirrigation et la bioturbation sont négligeables. Les résultats de cet effort de modélisation sont illustrés à la figure 4.1. Cette figure montre des différences entre les profils, d'une part, au niveau des intervalles de profondeur dans la colonne de sédiments où on constate que l'Ag dissous est fixé en phase solide ou remobilisé dans les eaux interstitielles, et ce pour une

même date de prélèvement, et, d'autre part, au niveau de l'ordre de grandeur des vitesses nettes de réactions. Par exemple, en juillet 2011, la modélisation du profil « a » de la figure 3.2 indique la présence d'une zone de production d'Ag dissous entre 0 et 2 cm de profondeur sous laquelle se trouve une zone de précipitation. Par contre, la modélisation des autres profils obtenus pour juillet 2011 (figure 3.2b,c) indique dans un cas une seule zone de précipitation entre l'interface eau-sédiment et 10 cm de profondeur et dans l'autre une superposition de quatre zones dans lesquelles l'Ag dissous est alternativement fixé en phase solide et solubilisé dans les eaux interstitielles. Des différences sont également observées entre les trois profils simulés pour octobre 2011 (figure 3.2 d-f).

Les teneurs de l'Ag ajouté au sédiment ou soustrait de celui-ci pendant la diagenèse ({Ag_{diag}}) peuvent être calculées à partir des valeurs de R_{net}^{Ag} obtenues et de l'équation suivante (Laforte *et al.*, 2005; Chappaz *et al.*, 2010) :

$$\left\{Ag_{diag}\right\} = \sum_{x=0}^{x=10} \frac{R_{net}^{Ag}}{mv_s} \Delta x \qquad (4.4)$$

où m est la masse de sédiment sec par unité de volume de sédiment humide (g cm^{-3}), v_s le taux de sédimentation (cm s^{-1}) et x_i la profondeur de la couche de sédiment. Or, des valeurs de R_{net}^{Ag} qui sont de l'ordre de 10^{-17}-10^{-18} mol cm^{-3} s^{-1}, comme suggéré par PROFILE pour plusieurs profils (figure 4.1a,c,d,e,f), impliqueraient la précipitation et/ou la remobilisation de teneurs en Ag jusqu'à 5 fois plus élevées ou plus faibles que celles mesurées. L'impossibilité de ce résultat suggère soit que les mesures effecuées sont inexactes, peut-être en raison d'une contamination des échantillons, soit que le coefficient de diffusion de l'Ag utilisé dans l'équation 4.1 est trop élevé, peut-être en raison d'une mauvaise prédiction de la spéciation.

Des deux possibilités évoquées pour rendre compte des trop grandes valeurs de R_{net}^{Ag} obtenues, celle reliée à une contamination des échantillons est la moins crédible. En effet, il n'y a pas d'argument convaincant pour discréditer la qualité des données. Il est vrai que certains des profils d'Ag diffèrent entre eux, mais c'est le cas aussi pour d'autres éléments, par exemple, pour le Fe dissous en octobre 2011 (Fig. 3.1 i). Ces divergences peuvent raisonnablement être attribuées à l'hétérogénéité des sédiments. D'autre part, les concentrations en Ag mesurées dans les blancs de terrain que nous avions préparés étaient de loin inférieures aux teneurs mesurées et ne suggéraient donc pas que les échantillons puissent avoir été contaminés. Par contre, un questionnement sur la spéciation de l'Ag disssous mesuré dans les *peepers*

s'impose. Par exemple, on ne peut exclure que l'Ag se trouve sous la forme de nanoparticules dans les eaux porales et non pas sous celle d'une petite molécule neutre comme AgHS. Wen *et al.* (2002) ont par exemple démontré la présence d'Ag colloïdal dans les eaux côtières, et ce avant même l'utilisation répandue de nanomatériaux à base d'Ag par l'homme. Akaighe *et al.* (2011) et Adegboyega *et al.* (2013) ont suggéré la formation de nanoparticules d'Ag suite à la réduction des ions Ag^+ par des substances humiques. Or, si on accepte que l'Ag dans les eaux interstitielles se trouve sous la forme de nanoparticules sphériques d'un diamètre de 10 nm (Adegboyega *et al.*, 2013), dont le volume serait alors de 523 nm^3 par nanoparticule, et que la densité de l'Ag est 2,5 g cm^{-3}, on peut alors calculer qu'une nanoparticule d'Ag contient au moins 5000 atomes. Or, puisque D_S varie d'une manière inversement proportionnelle à la racine carrée du poids moléculaire (Schwarzenbach *et al.,* 1993), on peut estimer que le coefficient de diffusion D_S de l'Ag sous la forme de nanoparticules serait environ 70 ($5000^{½}$) fois plus petit, soit $1,2 \times 10^{-7}$ cm^2 s^{-1} que le D_S de l'Ag se trouvant sous la forme de petites espèces comme Ag+ ou AgHS.

La figure 4.2 illustre les résultats de la modélisation des profils d'Ag dans les eaux interstitielles avec un D_S de $1,2 \times 10^{-7}$ cm^2 s^{-1}. On peut observer que les vitesses de réaction (10^{-20}-10^{-21} mol cm^3 s^{-1}) sont jusqu'à trois ordres de grandeur inférieurs à celles estimées précédemment en présumant une spéciation dominée par l'espèce AgHS. À partir de ces valeurs de vitesse de réaction, on calcule avec l'équation 4.4 que les teneurs en Ag diagénétique varient entre 2% et 7% des teneurs mesurées. Ainsi, les teneurs en Ag diagénétique seraient approximativement de l'ordre de l'erreur analytique et on pourrait conclure que la redistribution post-dépôt de l'Ag dans la colonne de sédiment serait peu importante, voire négligeable.

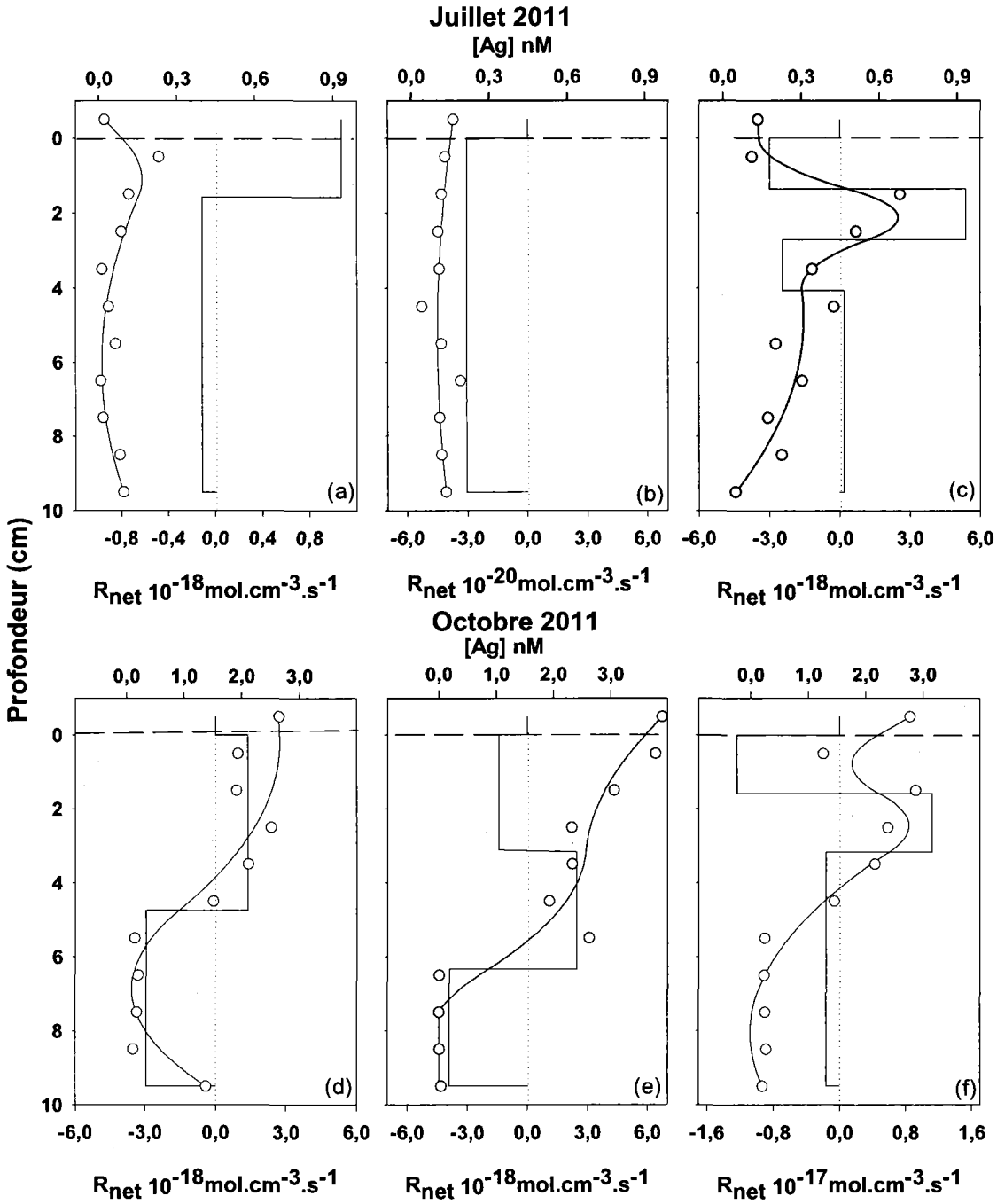

Figure 4.1 : Variations en fonction de la profondeur dans les sédiments du bassin B du lac Tantaré en juillet et en octobre 2011 du taux net de production (valeurs positives) et de consommation (valeurs négatives) d'Ag dissous, en considérant que celui-ci se trouve sous la forme AgHS (D_S = 8,7 x 10^{-6} cm^2 s^{-1}). Les lignes horizontales définissent les zones de réactivité dans la colonne de sédiments, les lignes verticales indiquent les taux nets des réactions et la ligne courbe montre l'ajustement du profil simulé par PROFILE aux valeurs mesurées (n = 3).

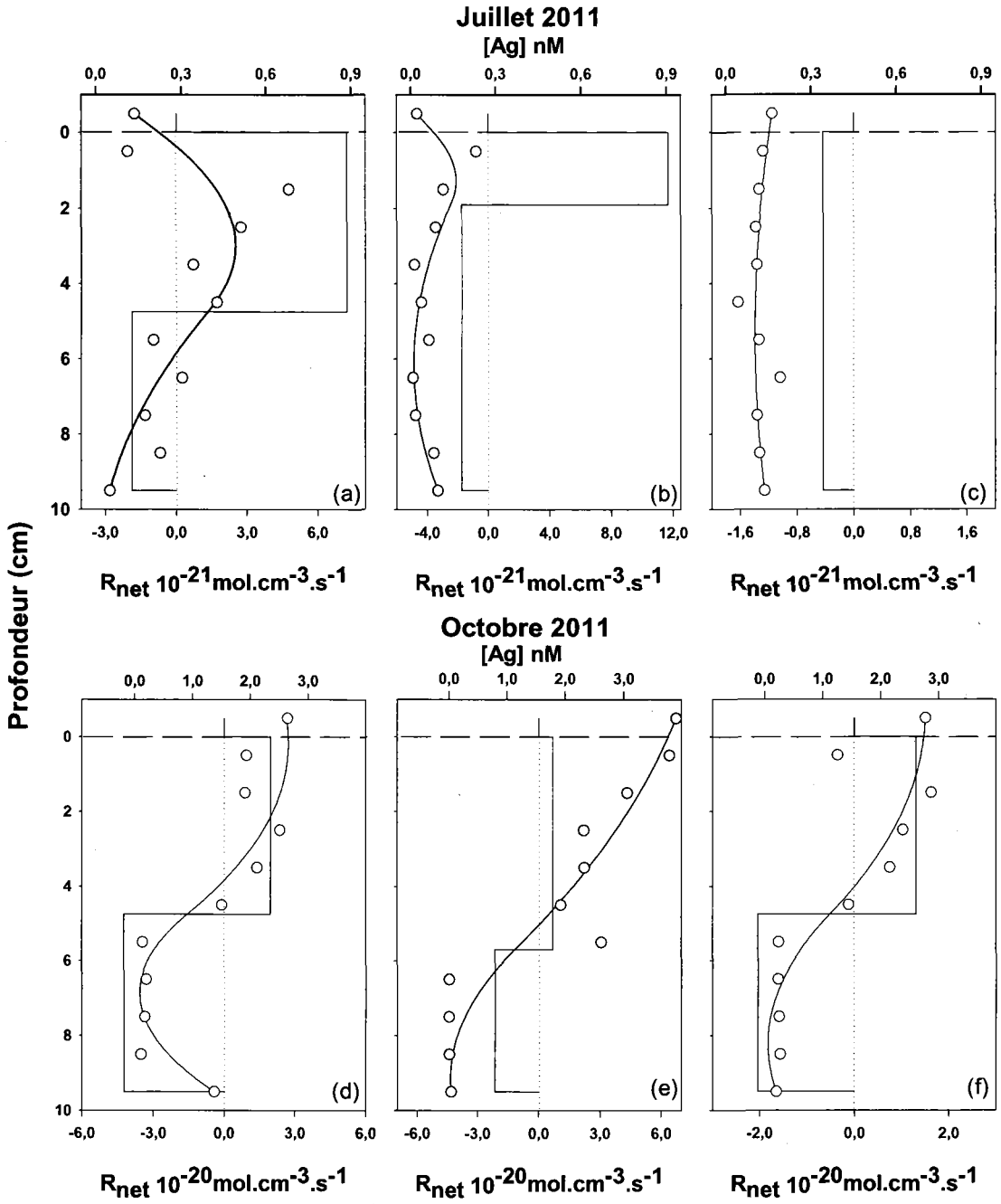

Figure 4.2 : Variations en fonction de la profondeur dans les sédiments du bassin B du lac Tantaré en juillet et en octobre 2011 du taux net de production (valeurs positives) et de consommation (valeurs négatives) d'Ag dissous, en considérant que celui-ci se trouve sous la forme de nanoparticules (D_S = 1,2 x 10^{-7} cm^2 s^{-1}). Les lignes horizontales définissent les zones de réactivité dans la colonne de sédiments, les lignes verticales indiquent les taux nets des réactions et la ligne courbe montre l'ajustement du profil simulé par PROFILE aux points expérimentaux moyens (n = 3).

4.2 Comparaison des profils de l'Ag et du Pb dans les sédiments

Les enregistrements sédimentaires de métaux constituent un outil clé pour révéler les variations historiques des flux de métaux dans l'environnement et en faire ressortir les tendances spatiales lorsque plusieurs sites sont étudiés (Biester *et al.*, 2007). Une telle application nécessite toutefois qu'on s'assure qu'il n'y a pas de redistribution de l'élément considéré dans la colonne de sédiments après son dépôt à l'interface eau-sédiment et pendant l'enfouissement des sédiments. La redistribution post-dépôt peut être quantifiée par une modélisation appropriée du profil vertical de l'élément dans les eaux interstitielles. Pour certains métaux, le Mo par exemple (Chappaz *et al.*, 2008), celle-ci est importante. Par contre, pour d'autres éléments, notamment le Pb, elle est négligeable. Gallon *et al.* (2004; 2006) ont en effet démontré après avoir modélisé les profils du Pb dans les eaux interstitielles de plusieurs lacs du Bouclier canadien, dont un fut échantillonné à maintes reprises au cours d'une même année, que le Pb est un métal dont la redistribution post-dépôt dans la colonne de sédiments est infime; les teneurs en Pb ajouté ou soustrait des couches de sédiments en raison de la diagenèse après leur dépôt sont toujours inférieures à 2% des teneurs mesurées.

La comparaison des enregistrements sédimentaires de l'Ag et du Pb dans les lacs Verreault, Holland de la présente étude et dans le lac Vose, échantillonné par Quirion (2004), est montrée à la figure 4.3. Les résultats concernant le Pb pour les lacs Holland et Verreault proviennent de l'étude récente de Gobeil *et al.* (2013). Les données pour le lac Vose proviennent de Quirion (2004) et de Gallon *et al.* (2006); ce lac est situé à 25 km de la fonderie de Rouyn-Noranda. Cette figure révèle que, dans les trois lacs, les tendances pour le Pb et l'Ag dans les profils sont très similaires. Par exemple, dans les trois profils, les deux métaux atteignent des teneurs maximales à une même profondeur. De plus les taux de variation des teneurs en fonction de la profondeur sont aussi très comparables pour les deux éléments. Ceci est particulièrement notable étant donné que les données sur les isotopes stables du Pb dans les sédiments de ces lacs révèlent la présence de Pb d'origine anthropique provenant essentiellement de la fonderie de Murdochville, dans le cas des lacs Holland et Verreault, et de la fonderie de Rouyn-Noranda, dans le cas du lac Vose. Or, l'excellente similitude entre les profils du Pb et de l'Ag dans les sédiments de ces lacs tend fortement à indiquer que, non seulement l'Ag provient de la même source que le Pb, mais que, comme c'est le cas pour le Pb, la diagenèse n'affecte pas l'enregistrement chronologique du dépôt de l'Ag dans les sédiments des lacs. Ces observations autorisent en conséquence la reconstitution de la chronologie du dépôt de l'Ag à partir de l'analyse de carottes de sédiments datés.

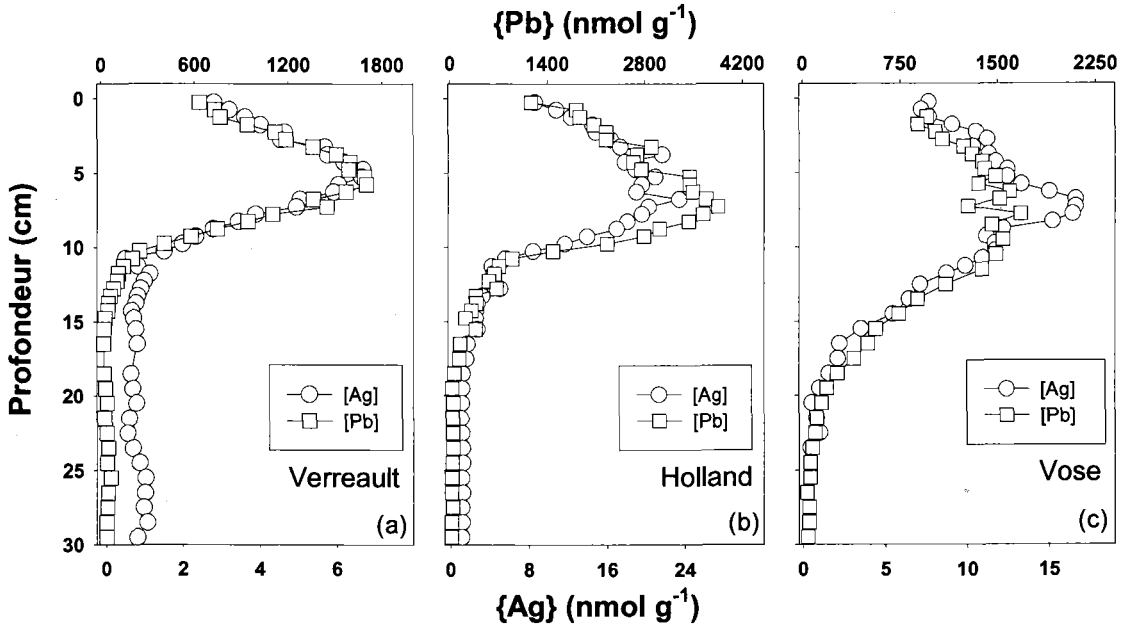

Figure 4.3 : Comparaison des teneurs en Ag (cercle) et en Pb (carré) dans les sédiments des lacs Verreault (a), Holland (b) et Vose (c). Il est à noter que les données de l'Ag au lac Vose proviennent de l'étude de Quirion (2004). Par ailleurs, les données pour le Pb proviennent des études de Gobeil *et al.* (2013) et de Gallon *et al.* (2006).

4.3 Historique du dépôt atmosphérique de l'Ag d'origine anthropique

Les taux de sédimentation et l'âge des couches de sédiments aux sites de prélèvement furent déterminés précisément dans l'étude récente de Tessier *et al.* (2013) pour le lac du Syndicat et de celle de Gobeil *et al.* (2013) pour tous les autres lacs. Selon ces études, les carottes de 30 cm représentent entre 160 et 330 années de sédimentation selon les lacs. Dans ce qui suit, il est considéré que (i) les teneurs mesurées sous l'horizon correspondant à 1850 identifié à la figure 3.3 représentent les teneurs dites naturelles à chacun des sites de prélèvement, soit $\{Ag_{1850}\}$, et que (ii) la différence entre les teneurs mesurées ($\{Ag_{Mesuré}\}$) et $\{Ag_{1850}\}$ donne les teneurs de l'Ag d'origine anthropique ($\{Ag^{Anth}\}$), lequel provient exclusivement de l'atmosphère étant donné que les lacs étudiés ont tous un bassin versant non habité par l'homme et non exploité. Ainsi, le flux de $Ag^{Ag\text{-}Anth}$ déposé à un temps donné ($J^{Ag\text{-}Anth}{}_{(t)}$) est obtenu par l'équation ci-dessous :

$$J^{Ag-Anth} = (\{Ag_{Mesuré}\} - \{Ag_{1850}\}) \times \omega \qquad (4.5)$$

où ω et $\{Ag_{Mesuré}\}$ sont respectivement le taux de sédimentation et la teneur en Ag mesurée au temps t. Il est à noter que l'interprétation qui a été faite des données de ^{210}Pb par le modèle CRS (constant rate of supply) permet de connaître les variations temporelles du taux de sédimentation. Ensuite, pour atténuer l'effet des processus spécifiques à chaque lac, comme le *sediment focusing,* qui peut se définir comme étant l'apport sédimentaire provenant du bassin versant, et la perte de matériel par les effluents du lac, on peut corriger $J^{Ag-Anth}$ comme ce qui suit (Kada and Heit, 1992) :

$$J_{cor}^{Ag-Anth} = J^{Ag-Anth} \times \left(\frac{I_{atm}^{210Pb}}{I_{sed}^{210Pb}} \right) \tag{4.6}$$

où $J_{cor}^{Ag-Anth}$ représente le flux de dépôt atmosphérique direct d'Ag d'origine anthropique au site de prélèvement, I_{sed}^{210Pb} l'inventaire de ^{210}Pb en excès du ^{226}Ra dans la colonne de sédiments et I_{atm}^{210Pb} l'apport atmosphérique cumulatif du ^{210}Pb, lequel est présumé égal à l'inventaire du ^{210}Pb en excès du ^{226}Ra mesuré dans les sols du bouclier précambrien de l'est de l'Ontario, soit 0,44 Bq cm^{-2} (Cornett *et al.*, 1984).

Les variations chronologiques des retombées atmosphériques d'Ag ($J_{cor}^{Ag-Anth}$) dans les lacs de la réserve Duchénier sont montrées à la figure 4.4a. Dans tous les lacs, on peut observer que les valeurs de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ ont augmenté à partir de la première moitié du 20ième siècle, ont atteint un sommet au cours des années 1970 et 1980, puis, ont diminué dans les décennies qui ont suivi. La moyenne des valeurs maximales atteintes au cours des années 1970 et 1980 est de 0,006 ± 0,001 nmol cm^{-2} a^{-1}. Ces valeurs relativement plus élevées que celles des décennies précédentes et subséquentes sont attribuées au transport atmosphérique à longue distance de l'Ag émis dans l'atmosphère par l'activité humaine. Comme certains auteurs l'ont mis en évidence, des aérosols enrichis en Ag peuvent être transportés sur de longues distances, notamment jusque dans l'Arctique, le Pacifique Nord et les Alpes (Krachler *et al.*, 2008; Ranville *et al.*, 2010; Barbante *et al.*, 2004). Selon Ranville *et al.* (2010), Eckelman et Graedel (2007) et Xing *et al.* (2004), la combustion du charbon constituerait la principale activité humaine responsable des émissions d'Ag anthropique dans l'atmosphère. La combustion du charbon dans les centrales thermiques du Midwest américain pourrait être responsable des valeurs maximales de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ au cours des années 1970 dans les lacs de

la réserve Duchénier. D'une part, les données sur les isotopes stables du Pb dans les sédiments des lacs de cette réserve indiquent que des contaminants provenant spécifiquement du Midwest américain y sont déposés (Gobeil *et al.*, 2013). D'autre part, les émissions des centrales thermiques au charbon, tant aux États-Unis qu'au Canada, ont diminué suite à une règlementation plus sévère après avoir atteint un sommet dans les années 1970 et 1980.

Dans les lacs de la région de Québec (figure 4.4b), les valeurs de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ ont aussi augmenté au cours du 20ième siècle, atteint un sommet vers la fin des années 1970 et le début des années 1980, puis ont diminué de façon prononcée par la suite. On notera que les valeurs maximales atteintes entre les années 1960 et 1980 aux bassins A et B du lac Tantaré sont similaires, soit respectivement 0,044 ± 0,007 nmol cm^{-2} a^{-1} et 0,037 ± 0,005 nmol cm^{-2} a^{-1}. Au lac Bédard, les valeurs de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ sont cependant moins élevées que celles estimées au lac Tantaré mais leur évolution temporelle est relativement semblable; on y constate notamment que $J_{cor}^{Ag-Anth}$ a atteint un sommet au cours des années 1970 puis a diminué significativement par la suite. La combustion du charbon, que ce soit pour la production d'énergie dans des centrales thermiques éloignées des lacs étudiés ou pour le chauffage domestique dans la région de Québec, a certes contribué à la contamination en Ag des sédiments des lacs Tantaré et Bédard. Des mesures d'hydrocarbures aromatiques polycycliques effectuées dans les sédiments du lac Tantaré ont notamment révélé que les teneurs de ces composés dans les sédiments du bassin A du lac Tantaré ont atteint un somment au cours des années 1950 sans doute dû à la combustion du charbon pour le chauffage domestique (Gallon *et al.*, 2005). Cependant, d'autres sources doivent aussi avoir contribué à la contamination des lacs car le pic de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ a été atteint au cours des années 1970. Selon Quirion (2004), une autre source potentiellement importante d'Ag d'origine anthropique dans la région de la ville de Québec pourrait avoir été l'incinérateur de la ville de Québec qui a débuté ses opérations en 1974 mais réduit ses émissions dans l'atmosphère suite une réglementation plus sévère dès le début des années 1980. Enfin, une cimenterie située à une cinquantaine de km au sud-ouest du lac Tantaré dans la municipalité de Saint-Basile de Portneuf pourrait aussi constituer une source d'Ag anthropique qui affecterait le lac Tantaré. Selon Eckelman et Graedel (2007), la production de ciment constituerait une source significative de contamination environnementale en Ag à l'échelle globale. On peut noter que la cimenterie de Saint-Basile a débuté ses activités au début des années 1950 et est toujours en opération aujourd'hui.

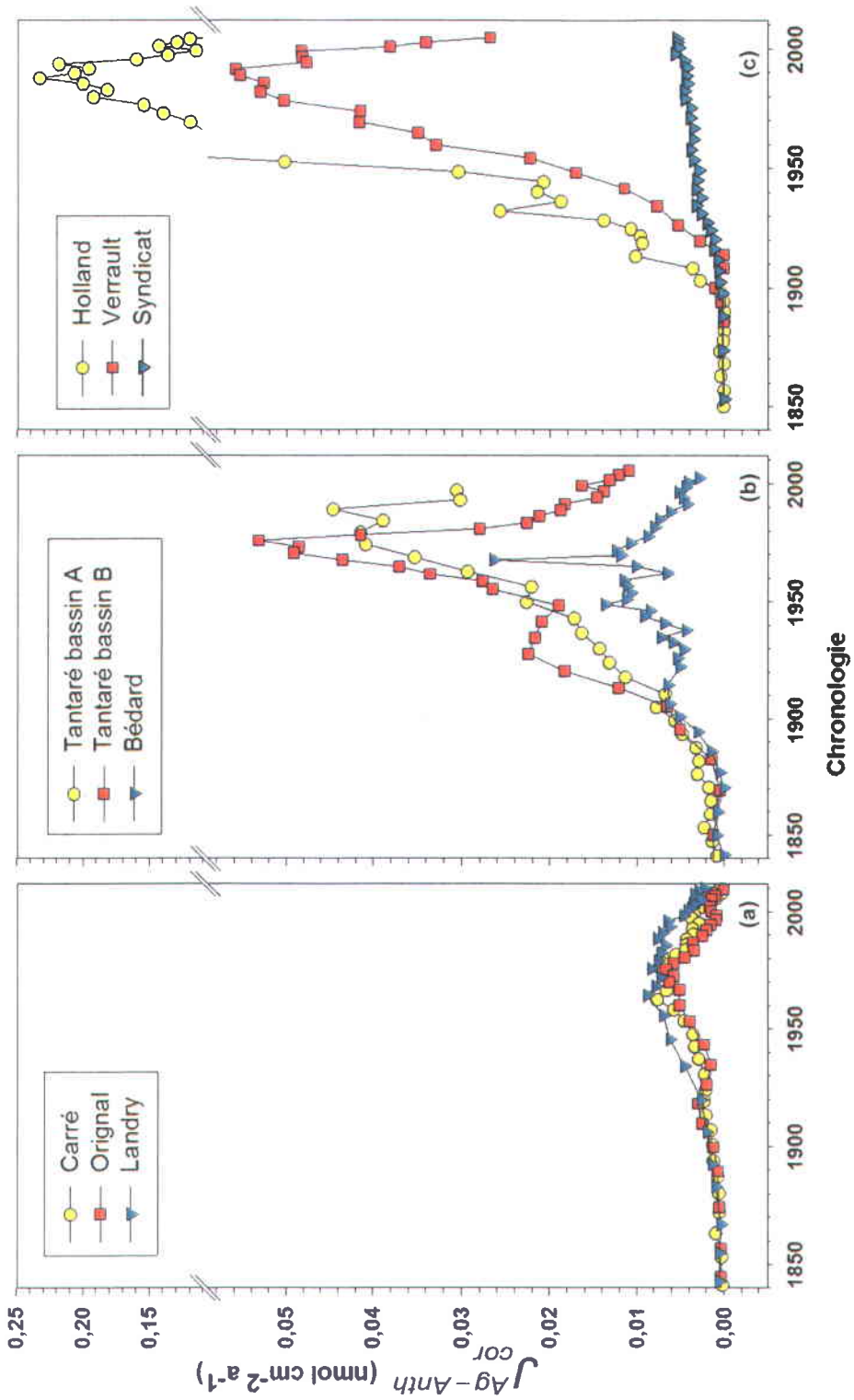

Figure 4.4 : Reconstruction historique du dépôt atmosphérique d'Ag anthropique corrigé pour les processus internes du milieu, aux lacs de la réserve de Duchénier (a), de la région de Québec (b) et de la péninsule gaspésienne (c).

Dans la péninsule gaspésienne (figure 4.4c), les valeurs de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ au lac du Syndicat sont aussi faibles que celles trouvées dans les lacs de la réserve Duchénier. Cette observation suggère que ce lac, comme ceux de la réserve Duchénier, ne se trouve pas sous l'influence d'une source ponctuelle locale de contamination. Cette affirmation est corroborée par les donnés sur les isotopes stables du Pb qui indiquent que la fonderie de Murdochville ne constitue pas une source de Pb anthropique pour le lac du Syndicat (Gobeil *et al.*, 2013). Par contre, les retombées atmosphériques d'Ag d'origine anthropique sont plus élevées aux lacs Verreault et Holland où elles atteignent un sommet au cours des années 1980, ce qui coïncide à la période où la fonderie de Murdochville, qui débuta ses opérations en 1952, commença à réduire ses émissions de contaminants dans l'atmosphère (Chappaz *et al.*, 2008). On peut présumer ici que l'augmentation de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ à partir de 1930 (plutôt qu'en 1952) au lac Holland puisse être dûe à un biais d'échantillonnage, résultant par exemple de bavure le long du tube en plexiglas lors du prélèvement. Il est par ailleurs à noter qu'au lac Holland, situé à 8 km de la fonderie de Murdochville, les valeurs maximales de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ sont jusqu'à cinq fois plus élevées qu'au lac Verreault, situé à 15 km de Murdochville, et environ 30 fois plus élevées qu'au lac du Syndicat, situé à 35 km de Murdochville. Ces informations, ajoutées au fait que les teneurs en Ag sont significativement corrélées à celles du Pb et que les données sur les isotopes stables du Pb indiquent que le Pb anthropique se trouvant dans les sédiments des lacs Holland et Verreault provient principalement de la fonderie de Murdochville (Gobeil *et al.*, 2013), il est permis de conclure que l'Ag anthropique dans ces lacs provient également de cette fonderie.

4.4 Comparaison des valeurs estimées de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ pour le sud du Québec à celles d'autres régions

Les valeurs de $J_{cor}^{Ag-Anth}$ déterminées dans la présente étude pour les années postérieures à 1990 sont comparées à celles de la littérature pour d'autres sites au tableau 4.1. Ce tableau permet de constater que les valeurs les plus faibles estimées à partir de l'analyse des sédiments des lacs du sud du Québec sont comparables aux valeurs trouvées dans la littérature pour des régions comme le Nord du Pacifique et le golfe du Maine. Les valeurs les plus élevées, notamment celles trouvées aux lacs Holland et Verreault, sont par ailleurs

comparables aux valeurs rapportées pour des sites où se trouvent des sources de contamination locales, entre autres à Rouyn-Noranda et à Birkenes en Norvège.

Tableau 4.1 : Dépôts atmosphériques de l'Ag anthropique à différents sites estimés à partir de mesures effectuées sur des échantillons de précipitations (eau de pluie, neige ou aérosol), sauf celles de Krachler *et al.*, (2008) qui découlent de mesures dans des carottes de neige. Il est à noter que le flux rapporté par Telmer *et al.*,(2003) pour la région de Rouyn-Noranda a été déduit de l'analyse d'échantillons prélevés à 10-15 km de la fonderie Horne.

Site – Années	Flux Ag (nmol cm^{-2} a^{-1})	Référence
Arctique Canadien : 2002	<0,001	Krachler *et al.* (2008)
Pacifique nord : 2002	0,003	Ranville *et al.* (2010)
Golfe du Maine : 1996 -1997	0,010	Pike et Moran (2001)
Lac Hertel, Québec: 1994	0,007	Gélinas *et al.* (2000)
Rouyn-Noranda, Québec : 1998	0,370	Telmer *et al.* (2003)
Tsukuba, Japon : 2001-2002	0,012	Hou *et al.* (2005)
Birkenes, Norvège : 1990	0,030	Steinnes (1998)
Lac Landry : 2001	0,004	Cette étude (2013)
Lac Orignal : 2001	0,002	Cette étude (2013)
Lac Carré : 2002	0,003	Cette étude (2013)
Lac Tantaré Bassin A : 1993	0,025	Cette étude (2013)
Lac Tantaré Bassin B : 1994	0,015	Cette étude (2013)
Lac Bédard : 1994	0,005	Cette étude (2013)
Lac du Syndicat : 2001	0,005	Cette étude (2013)
Lac Verreault : 1998	0,048	Cette étude (2013)
Lac Holland : 1998	0,218	Cette étude (2013)

4.5 Inventaires de l'Ag dans les sédiments et émissions de la fonderie de Murdochville

L'inventaire ou la quantité totale d'Ag atmosphérique d'origine anthropique accumulé dans les sédiments par unité de surface ($I_{cor}^{Ag-Anth}$) peut être calculé pour chacun des lacs (Gallon *et al.*, 2006) à l'aide de la relation :

$$I_{cor}^{Ag-Anth} = \sum_{x=0}^{x=xi} \Delta x \times m \times \left\{ Ag^{Anth} \right\} \times \frac{I_{atm}^{210Pb}}{I_{sed}^{210Pb}} \tag{4.7}$$

où x_i représente la profondeur d'une couche de sédiment, Δx l'épaisseur de cette couche et m la masse de sédiment sec par unité de volume de sédiment humide (g cm^{-3}). Les résultats de ces calculs, lesquels sont illustrés à la figure 4.5, confirment les tendances spatiales décrites

précédemment pour $J_{cor}^{Ag-Anth}$, à savoir une contamination en Ag nettement plus importante au lac Holland que dans les autres lacs et nettement moins importante au lac du Syndicat et dans les lacs de la réserve Duchénier.

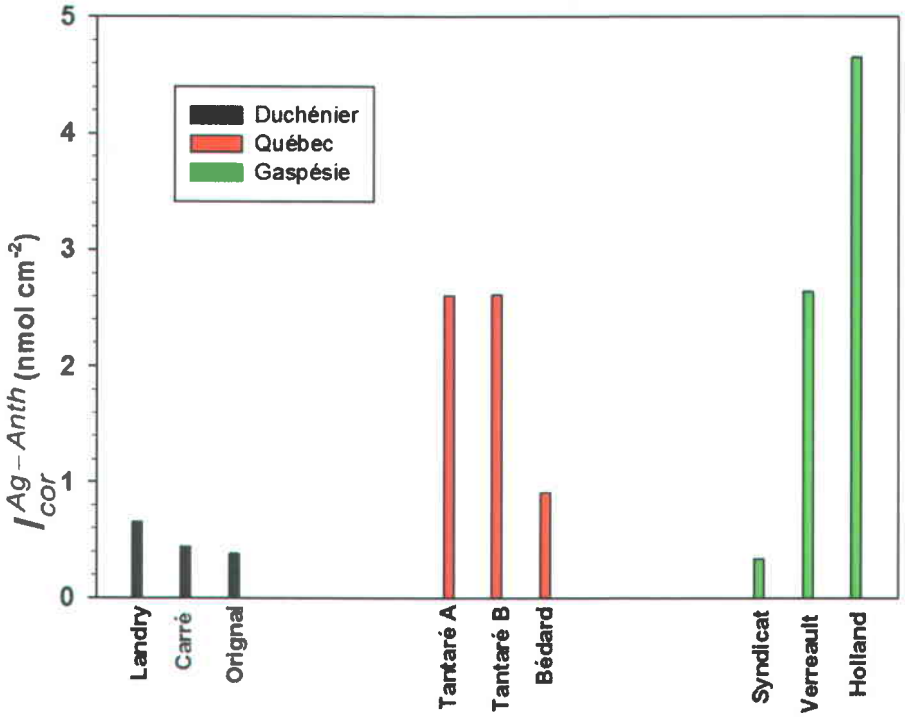

Figure 4.5 : Inventaires cumulatifs de l'Ag d'origine anthropique déposé dans les lacs étudiés regroupés par région.

Telmer *et al.* (2003) ont démontré que les retombées d'Ag de la fonderie de Rouyn-Noranda diminuent exponentiellement dans toutes les directions autour de cette fonderie et deviennent très faibles à environ 25 km du point d'émission. Nos données pour les lacs de la région de Murdochville indiquent que les retombées d'Ag diminuent en s'éloignant de cette municipalité où se trouvait aussi une fonderie. Ainsi, l'inventaire en Ag anthropique dans les sédiments est de 4,7 nmol cm^{-2} au lac Holland et de 2,6 nmol cm^{-2} au lac Verreault, lesquels sont respectivement situés à 8 km et 15 km à l'est de la fonderie. Au lac du Syndicat situé à 40 km de Murdochville, cet inventaire (0,34 nmol cm^{-2}) est cependant aussi faible que l'inventaire moyen (0,50 ± 0,16 nmol cm^{-2}) de l'Ag anthropique dans les sédiments des trois lacs de la réserve Duchénier, ce qui suggère que la retombée d'Ag provenant de la fonderie de Murdochville était négligeable dans ce lac. Dans le calcul ci-dessous, pour estimer la quantité

totale des retombées à la surface terrestre de l'Ag émis dans l'atmosphère par cette fonderie ($C^{Ag}_{fonderie}$), il a en conséquence été présumé que les retombées d'Ag de la fonderie de Murdochville décroissaient selon une tendance exponentielle semblable, et sur une distance comparable à celles observées à Rouyn-Noranda, soit 25 km. Ce calcul a été effectué avec l'équation suivante :

$$C^{Ag}_{fonderie} = \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \int_{x=0}^{x=25} I^{Ag-Anth}_{cor}(x) \times \partial x \times \partial \theta \qquad (4.8)$$

où $I^{Ag-Anth}_{cor}(x)$ est l'inventaire de l'Ag d'origine anthropique dans les sédiments (ou les sols) à une distance de x (km) de la source d'émission. La résolution de cette équation s'obtient par :

$$C^{Ag}_{fonderie} = \frac{I_0 \exp^{-bx}}{-b} \times 2\pi \qquad (4.9)$$

où I_0 est l'ordonnée à l'origine de la relation de $I^{Ag-Anth}_{cor}$ en fonction de x et b la pente de cette relation. Cette dernière relation s'écrit :

$$\ln I^{Ag-Anth}_{cor}(x) = -bx + \ln I_0 \qquad (4.10)$$

Sur la base des inventaires en Ag anthropiques déterminés aux lacs Holland et Verreault et en présumant que la retombée en Ag provenant de la fonderie est négligeable, voire nulle, à 25 km de celle-ci, on trouve qu'environ 20 t métriques d'Ag provenant de la fonderie de Murdochville se sont déposés autour de cette dernière depuis sa mise en opération en 1952. À titre comparatif, cette quantité est équivalente à environ la moitié de tout l'Ag d'origine anthropique accumulé dans les sédiments de l'estuaire maritime du Saint-Laurent depuis le début de l'industrialisation (43 t; Gobeil 1999). Cette quantité doit cependant être considérée comme une borne supérieure, considérant que i) les retombées d'Ag de la fonderie n'ont probablement pas été uniformes dans toutes les directions autour de la fonderie et que ii) l'hypothèse selon laquelle les retombées d'Ag provenant de la fonderie sont négligeables à 25 km repose sur des données pour un nombre limité de sites de prélèvement d'échantillons.

4.6 Contribution de l'atmosphère à la contamination en Ag de l'estuaire du St-Laurent

Le chenal Laurentien dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent, dont la profondeur atteint plus de 300 m, est le seul bassin important où se déposent des sédiments fins en aval des Grands Lacs. Les travaux de Smith et Schafer (1999) sur la distribution du ^{210}Pb dans des carottes de sédiments du chenal Laurentien dans l'estuaire ont notamment montré que l'inventaire du ^{210}Pb en excès du ^{226}Ra dans les sédiments ($^{210}Pb_{xs}$) décroit exponentiellement vers l'aval le long du chenal. De plus, l'inventaire de $^{210}Pb_{xs}$ dans les sédiments de la partie supérieure du chenal est jusqu'à cinq fois plus élevé que l'apport atmosphérique cumulatif du ^{210}Pb (0,44 Bq cm^{-2}; Cornett *et al.* 1984). Ces observations indiquent que les sédiments du chenal Laurentien accumulent, en plus du ^{210}Pb atmosphérique qui se dépose directement à sa surface, du ^{210}Pb atmosphérique qui s'est déposé ailleurs et fut ultérieurement transporté jusqu'au chenal Laurentien. S'appuyant sur un autre jeu de données de ^{210}Pb pour la même région, Lebeuf et Nunes (2005) en sont également venus à cette conclusion.

Les résultats sur la distribution de l'Ag et du ^{210}Pb dans les sédiments du chenal Laurentien de Gobeil (1999) peuvent être utilisés pour déterminer la contribution de l'atmosphère à la contamination en Ag de l'estuaire du Saint-Laurent. Les sédiments du chenal Laurentien dans l'estuaire contiennent 43 t d'Ag d'origine anthropique et il a été suggéré que cet Ag proviendrait majoritairement des effluents domestiques et industriels déversés dans le Saint-Laurent, et non pas de l'atmosphère. Au tableau 4.2, les inventaires du $^{210}Pb_{xs}$ et de l'Ag d'origine anthropique dans les sédiments sont donnés pour trois carottes analysées dans le cadre de l'étude de Gobeil (1999) et dont les positions sont identifiées à la figure 4.6. On remarque que les inventaires totaux du $^{210}Pb_{xs}$ dans les sédiments (I_{sed}^{210Pb}) sont respectivement environ 5, 4 et 1,5 fois plus élevés aux stations 24, 23 et 22 que le dépôt atmosphérique cumulatif de ^{210}Pb (I_{atm}^{210Pb} = 0,44 Bq cm^{-2}), ce qui corrobore les données de Smith et Schafer (1999) et de Lebeuf et Nunes (2005). De ces données, l'inventaire total de l'Ag atmosphérique d'origine anthropique accumulé dans les sédiments du chenal Laurentien depuis le début de l'industrialisation à une station "*y*" donnée du chenal Laurentien ($I_{cor-y}^{Ag-Anth}$) peut être obtenu par :

$$I_{cor-y}^{Ag-Anth} = I_{cor-moy}^{Ag-Anth} \times \left(\frac{I_{atm}^{210Pb}}{I_{sed}^{210Pb}}\right) \qquad (4.11)$$

où $I_{cor-moy}^{Ag-Anth}$ est la valeur moyenne de $I_{cor}^{Ag-Anth}$ pour les trois lacs de la réserve Duchénier (0,50 ± 0,16 nmol cm^{-2}), lesquels ne recoivent pas d'Ag anthropique de sources locales. D'après l'équation 4.11, il est donc présumé (i) que l'accumulation d'un excédent d'inventaire de $^{210}Pb_{xs}$ dans les sédiments par rapport à I_{atm}^{210Pb} se traduit par un excédent d'inventaire d'Ag atmosphérique d'origine anthropique déposé ailleurs et transporté ultérieurement dans le chenal Laurentien et (ii) que le rapport $I_{cor}^{Ag-Anth} / I_{atm}^{210Pb}$ aux stations de l'estuaire est égale au rapport moyen $I_{cor}^{Ag-Anth} / I_{atm}^{210Pb}$ dans les sédiments des trois lacs de la réserve Duchénier qui avoisinent l'estuaire du Saint-Laurent. Bien qu'imparfaite, une telle approche permet d'estimer pour la première fois la contribution de l'atmosphère à la contamination de l'estuaire du Saint-Laurent par un élément métallique.

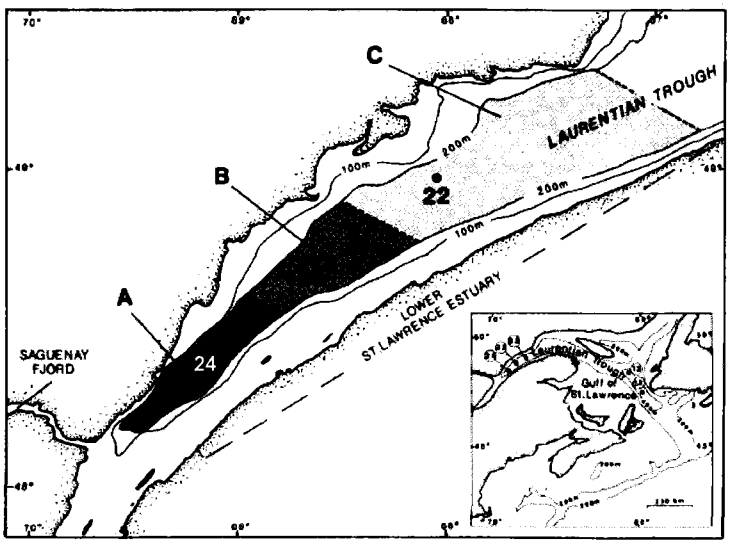

Figure 4.6 : Sites de prélèvement des carottes de sédiments dans le chenal Laurentien pour lesquelles des données de ^{210}Pb et d'Ag sont disponibles (Gobeil, 1999). Les zones hachurées se trouvent sous l'isobathe de 200 m dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent où se déposent essentiellement des sédiments fins. Les résultats obtenus aux stations 24, 23 et 22 sont considérés être représentatifs des sous-régions A, B et C. Cette figure a été tirée de Gobeil et Cossa (1993).

Tableau 4.2 : Inventaires dans les sédiments du $^{210}Pb_{xs}$ (I_{sed}^{210Pb}) et de l'Ag d'origine anthropique aux stations 24, 23 et 22 du chenal Laurentien dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent (données de Gobeil (1999)).

Station	I_{sed}^{210Pb} (bq cm^{-2})	$I^{Ag-Anth}$ (nmol cm^{-2})
24	2,17	27,8
23	1,60	13,9
22	0,678	4,2

Selon cette démarche, les inventaires totaux de l'Ag atmosphérique d'origine anthropique dans les sédiments des stations 24, 23 et 22 sont respectivement estimés à 2,5, 1,8 et 0,8 nmol cm^{-2} (Figure 4.7). Ces inventaires représentent respectivement 9, 13 et 19% de l'inventaire total en Ag anthropique dans les sédiments à chacune des stations (Gobeil, 1999; tableau 4.2). Par extrapolation à toute la zone de plus de 200 m de profondeur de l'estuaire maritime du Saint-Laurent, laquelle occupe une superficie de 5000 km^2 (Gobeil 1999), il peut être inféré qu'approximativement 12% des 43 t d'Ag d'origine anthropique accumulés dans les sédiments de l'estuaire depuis le début de l'industrialisation, soit environ 5 t, provient de l'atmosphère, et non pas des effluents. Toutefois, cette estimation doit être vue comme une borne inférieure car il est peu probable que l'estuaire ne reçoive pas aussi de l'Ag de sources anthropiques des environs de la ville de Québec. Si on considère l'inventaire moyen de l'Ag anthropique dans les sédiments des lacs de la réserve Duchénier et de la région de Québec (1,27 ± 1,0 nmol cm^{-2}), on trouve alors que l'atmosphère apporte 30% (13 t) des 43 t de l'Ag anthropique, accumulées dans les sédiments de l'estuaire, ce qui pourrait constituer une borne supérieure.

5 CONCLUSION

Dans ce travail, des échantillons d'eaux porales des sédiments et des carottes de sédiments datés de lacs du Bouclier canadien et des Appalaches ont été analysées. La modélisation des profils des concentrations en Ag dans les eaux porales et la ressemblance frappante entre les profils d'Ag et ceux de Pb déterminés antérieurement ont mené à la conclusion que, comme le Pb, l'Ag est un métal dont la redistribution post-dépôt dans la colonne de sédiments est peu importante, voire négligeable. Il en découle que l''histoire du dépôt de l'Ag d'origine anthropique dans les sédiments des lacs peut être reconstituée à partir des enregistrements sédimentaires de ce métal. Les conclusions suivantes émanent de ces reconstitutions :

1. Les retombées atmosphériques d'Ag dans les lacs de la réserve Duchénier ont augmenté à partir de la première moitié du 20ième siècle, atteint un sommet au cours des années 1970 et 1980, puis, ont diminué dans les décennies qui ont suivi. Il est probable que les valeurs maximales atteintes au cours des années 1970 et 1980 soient dues au transport atmosphérique à longue distance de l'Ag émis dans l'atmosphère en conséquence de la combustion du charbon dans les centrales thermiques du Midwest américain, dont les émissions ont diminué suite à une règlementation plus sévère, concernant la pollution, adoptée au début des années 1980.

2. Dans les deux lacs étudiés de la région de Québec, les retombées atmosphériques d'Ag ont aussi augmenté au cours du 20ième siècle, atteint un sommet vers la fin des années 1970 et le début des années 1980, puis ont diminué de façon prononcée par la suite. La combustion du charbon est certes aussi à l'origine d'une part de la contamination en Ag de ces lacs. Cependant, d'autres sources doivent aussi avoir contribué à leur contamination car le dépôt atmosphérique y atteint des valeurs nettement plus élevées que dans les lacs de la réserve Duchénier. Une source potentielle de contamination pourrait être l'incinérateur de la ville de Québec qui a débuté ses opérations en 1974 mais dont les émissions de contaminants dans l'atmosphère ont diminué au début des années 1980.

3. Dans la région de Murdochville en Gaspésie, les valeurs des retombées atmosphériques d'Ag anthropique au lac du Syndicat sont comparables à celles trouvées dans les lacs

de la réserve Duchénier. Par contre, les retombées atmosphériques d'Ag sont beaucoup plus élevées dans les deux autres lacs de cette région (Verreault et Holland), lesquelles sont situés plus près de la municipalité de Murdochville. Dans ces lacs, les retombées atmosphériques d'Ag atteignent un sommet au cours des années 1980, soit lorsque la fonderie de Murdochville, qui débuta ses opérations en 1952, commença à réduire ses émissions de contaminants dans l'atmosphère. Au lac Holland, situé à 8 km de la fonderie de Murdochville, les retombées d'Ag sont jusqu'à cinq fois plus élevées qu'au lac Verreault, situé à 15 km de Murdochville, et environ 30 fois plus élevées qu'au lac du Syndicat, situé à 35 km de Murdochville. Ces informations, ajoutées au fait que les teneurs en Ag sont significativement corrélées à celles du Pb, lequel provient principalement de la fonderie (Gobeil *et al.*, 2013), permettent de conclure que la fonderie de Murdochville a également constitué la source principale de l'Ag anthropique aux lacs Holland et Verreault.

4. Considérant les inventaires de $^{210}Pb_{xs}$ dans les sédiments de l'estuaire du Saint-Laurent publiés antérieurement dans la littérature, et les valeurs du dépôt atmosphérique de l'Ag estimées à partir de nos mesures en milieu lacustre, il a pu être inféré dans le présent travail qu'entre 5 t et 13 t d'Ag anthropique provenant de l'atmosphère, et non pas des efffluents domestiques et industriels, furent accumulées dans les sédiments de l'estuaire depuis le début de l'industrialisation.

6 BIBLIOGRAPHIE

Adam N W H & Kramer J R (1999) Silver speciation in wastewater effluent, surface water and porewaters. *Environ. Sci. Technol.* 18 : 2667-2673.

Adegboyega, N.F. *et al.* (2013). Interactions of aqueous Ag+ with fulvic acids: mechanisms of silver nanoparticle formation and investigation of stability. *Environ. Sci. Technol.*, 47: 757-764.

Akaighe N. *et al.* (2011). Humic acid-induced silver nanoparticle formation under environmentally relevant conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 3895-3901.

Ayrault S, Priadi C R, Evrard O, Lefève I & Bonté P (2010) Silver and thallium historical trends in the Seine river basin. *J. Environ. Monit.* 12 : 2177-2185.

Barbante C, Schwikowski M, Döring T, Gäggeler H W, Schotterer U, Tobler L, Van de Velde K, Ferrari C, Cozzi G, Turetta A, Rosman K, Bolshov M, Capodaglio G, Cescon P & Boutron C (2004) Historical record of European emissions of heavy metals to the atmosphere since the 1650s from alpine snow/ice cores drilled near Monte Rosa. *Environ. Sci. Technol.* 38 : 4085-4090.

Berg P, Risgaard-Petersen N & Rysgaard S (1998) Interpretation of measures concentration profiles in sediment porewater. *Limnol. Oceanogr.* 43 : 1500-1510

Biester H, Bindler R, Martinez-Cortizas A & Engstrom D R (2007) Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environ. Sci. Technol.* 41 : 4851-4860.

Blaser S A, Scheringer M, MacLeod M & Hungerbühler K (2008) Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver : Contribution on nano-functionalized plastics and textiles. *Sci. Total. Environ.* 390 : 396-409

Boudreau B P (1997) Diagenetic models and their implementation: modeling transport and reactions in aquatic sediments. *Springer-Verlag.*

Boudreau B P (1999) Metals and models: diagenetic modeling in freshwater lacustrine sediments. *J. Paleolimnol.* 22 : 227-251.

Carignan R, St-Pierre S & Gächter R (1994) Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.*. 39 : 468-474

Carignan R, Rapin F & Tessier A (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 49(11) : 2493-2497.

Chappaz A, Gobeil C & Tessier A (2008) Geochemical and anthropogenic enrichments of molybdenum in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72 : 170-184.

Chappaz A, Gobeil C& 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 & Link D (1984) Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes. *Water Pollut. Res. J. Can.* 19 : 97-109.

Couture R M, Gobeil C & Tessier A (2008) Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environ. Sci. Technol.* 42 : 6508-6513.

Couture R M, Gobeil C & Tessier A (2010) Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74 : 1238-1255.

Eckelman M J & Graedel T E (2007) Silver emissions and their environmental impacts: A multileval assessment. *Environ. Sci. Technol.* 41 : 6283-6289.

Feyte S, Gobeil C, Tessier A & Cossa D (2012) Mercury dynamics in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 82: 92-112.

Flegal A R, Brown C L, Squire S, Ross J R M, Scelfo G M & Hibdon S (2007) Spatial and temporal variations in silver contamination and toxicity in San Francisco Bay. *Environ. Res.* 105 : 34-52.

Gallon C, Tessier A, Gobeil C & 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 & Beaudin L (2005) Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian shield lake: inference from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69 : 3199-3210.

Gallon C, Tessier A, Gobeil C & Carignan R (2006) Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environ. Sci. Technol.* 40 : 741-747.

Gélinas Y, Lucotte M & Schmit J P (2000) History of the atmospheric deposition of major and trace elements in the industrialized St. Lawrence Valley, Quebec, Canada. *Atmos. Environ.* 34 : 1797-1810.

Gobeil C & Cossa D (1993) Mercury in sediments and sediment pore water in the Laurentien trough. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50 : 1794-1800.

Gobeil C (1999) Silver in the sediments from the St. Lawrence river and estuary and the Saguenay fjord. *Environ. Sci. Technol.* 33 : 2953-2957.

Gobeil C, Rondeau B & Beaudin L (2005) Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence River. *Environ. Sci. Technol.* 39 : 456-464.

Gobeil C, Tessier A & Couture R M (2013) Upper Mississipi Pb as mid-1800 chronostratigraphic marker in sediments from seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* DOI : http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.023.

Hou H, Takamatsu T, Koshikawa M K & Hosimi M (2005) Trace metals in bulk precipitation and troughfall in a suburban area of Japan. *Atmos. Environ.* 39 : 3583-3595.

Kada J & Heit M (1992) The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd and the radionucleides ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in lake sediments of the Adirondak region, USA. *Hydrobiologia.* 246 : 231-241

Kamyshny A, Goifman A, Gun J, Rizkov D & 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.

Krachler M, Zheng J, Fisher D & Shotyk W (2008) Atmospheric inputs of Ag and Tl to the artic : Comparaison of a high resolution snow pit (AD 1994-2004) with a firn (AD 1860-1996) and ice core (previous 16000 yr). *Sci. Total Environ.* 399 : 78-89.

Laforte L, Tessier A, Gobeil C & Carignan R (2005) Thallium diagenesis in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69 : 5295-5306

Lanceleur L (2011) L'argent : sources, transfert et bioaccumulation Cas du système fluvio-estuarien girondin. (Université de Bordeaux, École Doctorale Sciences et Environnements, Bordeaux, France). 261 p.

Lanceleur L, Schäfer J, Bossy C, Coynel A, Larrose A, Masson M & Blanc G (2011) Silver fluxes to the Gironde Estuary – Eleven years (1999-2009) of monitoring at the watershed scale. *Appl. Geochem.* 26 : 797-808

Lebeuf M & Nunes T (2005) PCBs and OCPs in sediment cores from the St. Lawrence estuary, Canada : Evidence of fluvial inputs and time lag in delivery to coring sites. *Environ. Sci. Technol.* 39 : 1470-1478.

Li Y & Gregory S (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 38 : 703-714.

Lyons W B, & Fitzgerald W F (1983) Trace metal speciation in nearshore anoxic andsuboxic porewaters. Trace Metals in Seawater. Marine Science Series, 9 : 621-641.

Macdonald R W, Johannessen S C, Gobeil C, Wright C, Burd B, Van Roodselaar A & Pedersen T F (2008) Sedimen redox tracers in strait of Georgia sediments – Can they inform us of the loadings of organic carbon from municipal wastewater? *Mar. Environ. Res.* 66 : S87-S100

Malcolm R L (1985) Geochemistry of stream fulvic and humic substances. *Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization* (ed. G. R. Aiken et al.). Wiley-Interscience, pp. 181–209.

Morford J L, Kalnejais L, Helman P, Yen G & Reinard M (2008) geochemical cycling of silver in marine sediments along an offshore transect. *Mar. Chem.* 110 : 77-88.

Néron R, Auclair J-C & Fortin C (2006) Rate of Cd^{2+} release from dissolved fulvic acid and natural dissolved organic carbon as a function of UV_B dose. *Environ. Chem.* 3 : 433-438.

Payette S, Filion L, & Delwaide A (1990) Disturbance regime of a cold temperate forest as deduced from tree-ring patterns: the Tantare Ecological Reserve, Québec. *Can. J. Forest Res.* 20:1228–1241.

Pike S M & Moran S B (2001) Trace elements in aerosol and precipitation at New Castle, NH, USA. *Atmos. Environ.* 35 : 3361-3366.

Quirion R (2004) Déposition et mobilité de Ag dans les sédiments de lacs du bouclier canadien. Mémoire de maîtrise en sciences de l'eau (Université du Québec. Institut National de la Recherche Scientifique, Québec). 90 p.

Rancourt, L. (1998) Caractérisation de la matière organique dissoute présente dans diférents lacs du québec et de l'Ontario. INRS-ete.

Ranville M A, Cutter G A, Buck C S, Landing W M, Cutter L S, Resing J A & Flegal A R (2010) Aeolian contamination of Se and Ag in the north Pacific from Asian fossil fuel combustion. *Environ. Sci. Technol.* 44 : 1587-1593.

Rauch J N & Pacyna J M (2009) Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn cycles. *Global Biogeochem. Cy.* 23 : GB2001, doi:10.1029/2008GB003376.

Ravizza G E, Bothner M H (1996) Osmium isotopes and silver as tracers of anthropogenic metals in sediments from Massachusetts and Cape Cod bays. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60 : 2753-2763

Rivera-Duarte I, & Flegal A R, (1997) Pore-water silver concentration gradients and benthic fluxes from contaminated sediments of San Francisco Bay, California. U.S.A. *Mar. Chem.* 56 : 15-26.

Rozan T F & Benoit G (2001) Mass balance of heavy metals in New Haven harbor, Connecticut: predominance of nonpoint sources. *Limnol. Oceanogr.* 46 : 2032-2049.

Sañudo-Wilhelmy S A, Tovar-Sanchez A, Fisher N S & Flegal A R (2004) Peer reviewed: Examining dissolved toxic metals in U.S. estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 38 : 34A-38A.

Smith G J & Flegal A R (1993) Silver in San Francisco bay estuarine waters. *Estuaries.* 16 : 547-558.

Smith J N & Schafer C T (1999) Sedimentation, bioturbation and Hg uptake in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence. *Limnol. Oceanogr.* 44 : 207-219.

Stefansson A, & Seward T M (2003) Experimental determination of the stability and stoichiometry of sulphide complexes of silver(I) in hydrothermal solutions to 400°C. *Geochim. Cosmochim Acta.* 67 (7) : 1395-1413.

Steinnes, E. (1998) Long Range Atmospheric Transport of Silver in Northern Europe. In *Argentum V conference proceedings.* University of Wisconsin System, Sea Grant Institute.

Schwarzenbach R P, Gschwend P M & Imboden D M (1993) *Environmental Organic Chemistry.* John Wiley & Sons, 681 p.

Talon B, Payette S, Filion L & Delwaide A (2005) Reconstruction of the long-term fire history of an old-growth deciduous forest in southern Québec, Canada, from charred wood in mineral soil. *Quat. Res.* 64: 36-43.

Telmer K, Bonham-Carter G F, Kliza D A et Hall G E M (2003) The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: Evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68 : 2961-2980.

Tessier A, Laforte L & Gobeil C (2013) Reaction rates, depositional history and sources of indium in sediments from Appalachian and Canadian shield lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* (Soumis).

Tipping E (2002) Cation binding by humic substances. *Cambridge University Press*

Van de Velde K, Barbante C, Cozzi Giulio, Moret I, Bellomi T, Ferrari C & Boutron C (2000) Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont-Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmos. Environ.* 19 : 3117-3127.

Wang F, Tessier, A et Buffle, J (1998). Voltammetric determination of elemental sulfur in porewaters. *Limnol. Oceanogr.* 43 : 1353-1361.

Wedepohl H (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59: 1217–1239.

Wen L-S, Santschi P H, Gill G A & Tang D (2002) Silver concentrations in Colorado, USA, watersheds using improved methodology. *Environ. Toxicol. Chem.* 21 : 2040-2051.

Xing G, Zhu J & Xiong Z (2004) Ag, Ta, Ru and Ir enrichment in surface soil : Evidence for land pollution of heavy metal from atmospheric deposition. *Global. Biogeochem. Cycles.* 18 : GB1046

Zhang, H et Davison, W (1995) Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. Anal. Chem. 67 : 3391-3400.

7 ANNEXES

	Carottes de sédiments								
Lac	Tantaré BassinA (2003)	Tantaré BassinB (2006)	Bédard (2004)	Landry (2010)	Orignal (2010)	Carré (2010)	Verreault (2005)	Syndicat (2005)	Holland (2005)
Profondeur (cm)	{Ag} nmol g^{-1}								
0,25		4,81	2,15	1,23	1,47	1,47	2,81	4,45	8,66
0,75	5,41	5,19	2,10	1,32	1,66	1,50	3,21	4,37	10,84
1,25	5,35	5,34	2,13	1,35	1,62	1,47	3,61	4,58	12,38
1,75	6,71	6,10	2,21	1,31	1,68	1,53	4,01	4,90	14,56
2,25	6,66	5,63	2,15	1,29	1,95	1,51	4,64	4,69	14,82
2,75	7,14	5,78	2,14	1,39	1,70	1,60	4,53	4,72	16,37
3,25	7,12	6,32	2,51	1,45	1,67	1,72	5,67	4,92	17,34
3,75	6,79	6,22	2,88	1,72	1,58	1,66	5,75	4,76	21,63
4,25	6,54	6,36	2,99	1,54	1,58	1,77	6,17	4,94	17,80
4,75	5,57	6,53	3,14	1,73	1,67	1,77	6,68	4,98	18,89
5,25	5,79	7,12	3,10	1,75	1,77	1,82	6,64	4,86	20,93
5,75	5,01	8,52	2,93	1,85	1,95	1,75	6,04	5,01	19,54
6,25	4,60	9,48	2,08	1,85	2,13	1,85	5,91	5,02	18,99
6,75	4,39	9,25	2,78	1,84	2,23	1,85	5,03	5,03	23,37
7,25	3,93	9,19	2,41	1,95	2,41	1,95	4,94	5,10	20,23
7,75	3,75	8,59	2,15	2,04	2,50	1,95	3,88	4,86	19,55
8,25	3,08	7,81	2,57	2,13	2,60	1,95	3,43	4,50	18,06
8,75	2,88	7,34	2,58	2,04	2,50	2,04	2,78	4,52	16,97
9,25	2,56	6,47	2,73	2,13	2,60	2,13	2,33	4,45	13,95
9,75	2,40	6,49	2,77	2,23	2,50	1,72	1,98	4,09	11,67
10,25	2,08		2,90				1,51	4,19	8,41
10,5		5,49		2,13	2,50	2,13			
10,75	2,01		2,51				0,50	4,12	5,60
11,25	2,05		2,39				0,82	3,97	4,22
11,5		5,62		2,23	2,32	2,04			
11,75	1,78		2,24				1,14	3,78	4,40
12,25	1,74		2,00				0,99	3,55	4,06
12,5		6,00		2,04	2,04	1,13			
12,75	1,75		2,07				0,90	3,65	5,07
13,25	1,89		1,85				0,82	3,45	3,23
13,5		6,11		1,81	1,85	2,23			
13,75	1,71		1,96				0,77	3,41	2,77
14,25	1,,60		2,30				0,66	3,30	2,60
14,5		5,44		1,64	1,95	2,04			
14,75	1,59		2,37				0,71	3,11	2,57
15,5	1,57	4,46	2,68	1,49	2,23	1,95	0,77	3,08	2,77
16,5	1,46	3,97	2,61	1,28	2,13	1,95	0,81	3,19	1,74
17,5	1,46	4,05	2,07	1,22	1,85	1,85		2,95	1,61
18,5	1,37	3,44	2,02	1,25	1,72	1,83	0,65	2,89	1,26
19,5	1,35	3,19	1,90	1,24	1,73	1,80	0,70	3,05	1,19
20,5	1,40	3,59	1,74	1,26	1,73	1,79	0,80	2,93	1,17
21,5	1,34	3,59	1,55	1,28	1,61	1,71	0,61	2,98	1,06
22,5	1,38	3,67	1,80	1,25	1,49	1,76	0,56	2,80	1,17
23,5	1,49	3,32	1,82	1,24	1,47	1,68	0,70	2,72	1,19
24,5	1,45	2,99	1,54	1,18	1,49	1,65	0,87	2,84	1,26
25,5	1,48	3,07	1,59	1,12	1,62	1,65	1,03	2,93	1,16
26,5	1,50	3,15	1,62	1,10	1,53	1,57	1,01	2,93	1,25
27,5	1,54	3,02	1,60	1,19	1,54	1,55	0,98	3,06	1,18
28,5	1,51	3,30	1,71	1,13	1,59	1,55	1,08	3,06	1,19
29,5	1,45	2,86	1,76	1,11	1,85	1,66	0,82	2,99	1,14
30,5			1,69	1,17	1,95	1,51			

Carottes de sédiments									
Lac	Tantaré BassinA (2003)	Tantaré BassinB (2006)	Bédard (2004)	Landry (2010)	Orignal (2010)	Carré (2010)	Verreault (2005)	Syndicat (2005)	Holland (2005)
Profondeur (cm)	{Pb} nmol g^{-1}								
0,25		311	324	170	144	226	634	492	1168
0,75	637	338	309	165	149	231	731	503	1821
1,25	619	345	354	177	153	246	766	521	1870
1,75	773	360	352	179	164	254	940	561	2073
2,25	905	385	300	186	207	263	1117	528	2246
2,75	890	418	362	214	181	272	1184	540	2236
3,25	946	458	415	236	186	269	1355	559	2888
3,75	916	501	512	257	183	282	1505	588	2683
4,25	866	545	544	252	182	290	1593	626	2628
4,75	727	613	638	292	211	310	1585	646	2747
5,25	725	704	679	302	237	303	1685	639	3438
5,75	641	897	581	323	299	309	1697	654	3442
6,25	559	973	379	342	367	330	1566	690	3484
6,75	488	974	455	345	521	338	1359	692	3675
7,25	416	929	564	362	637	366	1445	683	3846
7,75	395	853	569	381	681	386	1099	582	3632
8,25	275	790	434	406	709	398	941	501	3430
8,5									
8,75	260	740	514	389	695	412	745	451	3010
9,25	208	658	527	433	709	414	578	388	2785
9,5									
9,75	170	591	473	413	671	336	407	341	2255
10,25	127		430				250	335	1479
10,5		534		408	584	415			
10,75	112		408				204	328	894
11,25	104		359				146	297	704
11,5		485		383	469	400			
11,75	83		315				113	269	639
12,25	78		277				106	249	562
12,5		473		312	352	398			
12,75	68		242				83	266	671
13,25	62		217				63	235	372
13,5		407		237	297	378			
13,75	65		309				49	214	380
14,25	57		341				45	183	309
14,5		316		174	255	365			
14,75	53		361				28	158	223
15,5	50	245	372	115	237	333	21	129	371
16,5	46	207	279	75	219	293	17	173	147
17,5	48	191	165	54	176	254		117	133
18,5	41	138	219	52	142	214	21	56	62
19,5	41	116	156	49	109	192	30	65	33
20,5	40	106	199	46	71	183	43	49	49
21,5	36	95	135	40	58	166	26	44	37
22,5	35	83	132	43	61	156	37	42	37
23,5	36	73	99	39	59	138	47	41	42
24,5	35	65	118	34	46	131	41	42	32
25,5	36	65	125	31	45	125	65	44	27
26,5	36	61	119	32	41	108	46	44	25
27,5	36	62	106	31	43	101	43	30	37
28,5	36	66	108	33	41	91	38	34	22
29,5	35	60	64	32	46	83	38	36	21

	Carottes de sédiments								
Lac	Tantaré BassinA (2003)	Tantaré BassinB (2006)	Bédard (2004)	Landry (2010)	Orignal (2010)	Carré (2010)	Verreault (2005)	Syndicat (2005)	Holland (2005)
Profondeur cm	{Al} µmol g^{-1}								
0,25	1396	1540	1431	804	1051	915	319	1067	494
0,75	1591	1566	1604	853	1069	929	354	1070	663
1,25	1666	1431	1696	889	1179	953	369	1061	660
1,75	1800	1574	1742	858	1182	963	421	1138	763
2,25	1793	1600	1829	850	1332	986	460	1108	825
2,75	1808	1133	1716	990	1213	1015	451	1160	928
3,25	1752	1073	1639	1057	1226	991	505	1098	1008
3,75	1774	943	1504	1077	1248	1039	543	1241	1116
4,25	1705	1130	1398	1060	1269	994	562	1225	1159
4,75	1616	1153	1466	1149	1294	1070	540	1194	1248
5,25	1619	1393	1743	1192	1242	1047	571	1289	1395
5,75	1621	1603	2075	1213	1251	1057	592	1353	1398
6,25	1550	1168	2533	1223	1478	1055	572	1347	1423
6,75	1540	1684	2327	1191	1372	1037	576	1330	1451
7,25	1569	990	2078	1250	1305	1068	608	1266	1432
7,75	1540	1354	1961	1260	1263	1056	618	1270	1379
8,25	1504	1570	1679	1305	1326	1090	586	1223	1405
8,75	1505	1590	1269	1312	1212	1110	562	1163	1481
9,25	1511	1517	1064	1300	1321	1096	515	1068	1525
9,75	1504	1488	1110	1296	1269	893	527	1075	1542
10,25	1529		1063				541	980	1499
10,5		1523		1334	1327	1153			
10,75	1564		1156				505	936	1487
11,25	1530		1243				427	939	1402
11,5		1497		1352	1318	1122			
11,75	1539		1490				392	807	1469
12,25	1604		1706				384	884	1323
12,5		1447		1282	1195	1154			
12,75	1567		2206				361	941	1335
13,25	1613		2294				372	1017	1123
13,5		1547		1262	1355	1155			
13,75	1613		1926				365	1070	1318
14,25	1580		1402				395	1092	1186
14,5		1596		1188	1243	1185			
14,75	1563		1162				420	1025	939
15,5	1557	1773	1160	1076	1301	1181	444	889	895
16,5	1546	1626	1497	984	1321	1156	476	1171	757
17,5	1491	1602	1658	955	1144	1049		963	764
18,5	1444	1560	1167	1000	1102	1174	374	1068	404
19,5	1464	1422	1047	1014	1076	1201	382	1048	343
20,5	1494	1588	1068	1046	1088	1211	362	1103	253
21,5	1473	1564	1179	1034	1208	1114	295	1051	189
22,5	1485	1605	1289	1018	1131	1153	321	1001	201
23,5	1549	1554	1207	1004	1123	1115	427	975	223
24,5	1478	1519	1061	1000	1149	1112	544	1027	269
25,5	1481	1575	1301	987	1241	905	596	786	305
26,5	1510	1551	1290	993	1185	813	646	883	316
27,5	1517	1635	1208	999	1231	646	641	999	340
28,5	1503	1652	1155	1076	1181	824	569	849	358
29,5	1491	1569	1230	1081	1196	998	452	823	329
30,5				1102	1243	733			

Lac Tantaré Bassin B - Eaux interstitielles - juin 2011																					
Profondeur	Ag			Al			Ca			Fe			K			Mg			Mn		
cm	nM			µM			µM			µM			µM			µM			µM		
dyaliseur	513	514	515	513	514	515	513	514	515	513	514	515	513	514	515	513	514	515	513	514	515
-4,5	0,10	0,00	0,39	4,34	2,43	5,94	94	70	110	61	9	124	6,9	7,7	10,2	42,1	34,1	40,7	0,86	0,68	1,02
-3,5	0,27	0,15	0,02	4,77	2,83	6,34	99	74	123	80	19	146	6,6	8,0	9,8	41,8	35,2	41,8	0,90	0,71	1,10
-2,5	0,50	0,06	0,17	4,99	3,44	6,95	99	86	142	101	56	207	6,5	8,2	10,6	40,1	35,4	42,9	0,92	0,89	1,30
-1,5	0,18	0,02	0,00	5,69	4,05	7,56	108	98	161	134	92	268	7,0	8,5	11,3	40,4	35,7	44,0	0,99	1,07	1,49
-0,5	0,14	0,02	0,16	6,83	4,67	8,18	120	111	179	178	128	329	7,0	8,7	12,0	43,1	35,9	45,0	1,11	1,25	1,69
0,5	0,11	0,23	0,13	8,36	5,28	8,79	134	123	198	236	165	390	7,3	9,0	12,7	43,9	36,2	46,1	1,22	1,43	1,89
1,5	0,68	0,12	0,12	9,45	5,89	9,40	148	135	217	295	201	451	10,9	9,2	13,5	46,2	36,5	47,2	1,38	1,61	2,09
2,5	0,51	0,09	0,10	10,23	6,50	10,01	158	148	236	334	238	512	8,1	9,5	14,2	45,4	36,7	48,3	1,44	1,79	2,28
3,5	0,34	0,01	0,11	10,97	6,66	10,32	159	154	245	369	256	542	7,7	9,6	14,5	43,8	36,8	49,4	1,49	1,88	2,38
4,5	0,43	0,04	0,04	12,49	6,82	10,62	182	160	255	441	274	573	8,4	9,7	14,9	47,1	37,0	49,4	1,70	1,97	2,48
5,5	0,20	0,06	0,80	13,91	7,16	9,51	202	169	253	505	297	556	9,0	9,3	13,9	48,9	38,8	48,5	1,88	2,19	2,51
6,5	0,30	0,01	0,19	14,30	7,48	10,69	210	177	282	541	312	585	8,8	10,7	21,7	47,5	40,2	51,2	1,93	2,34	2,73
7,5	0,17	0,02	0,11	14,95	9,74	9,15	218	190	255	593	347	572	8,5	10,3	13,4	47,0	43,2	49,3	2,04	2,64	2,74
8,5	0,23	0,08	0,12	16,57	7,09	9,39	240	175	262	676	330	587	9,4	9,3	13,3	47,8	40,5	49,9	2,21	2,59	2,90
9,5	0,05	0,10	0,14	17,48	7,36	8,99	259	183	268	743	347	598	10,2	9,5	13,6	49,9	42,2	50,5	2,37	2,80	3,05

Lac Tantaré Bassin B - Eaux interstitielles - juin 2011																					
Profondeur	SO_4^{2-}			ΣS(-II)			ΣS(0)			COD			CID			Cl^-			pH		
cm	µM			µM			µM			mg L^{-1}			mM			µM					
dyaliseur	510	511	512	510	511	512	510	511	512	510	511	512	510	511	512	510	511	512	510	511	512
-4,5	33,7	26,5	35,4	0,13	0,04	0,02	0,00	0,27	0,00	1,60	5,46	3,05	0,55	1,01	0,68	8,10	6,69	8,11	5,98	6,78	6,34
-3,5	34,2	25,2	35,5	0,01	0,05	0,02	0,00	0,38	0,00	1,74	6,74	3,53	0,52	1,12	0,63	7,48	6,80	7,00	6,07	6,82	6,45
-2,5	33,7	26,2	36,0	0,01	0,06	0,03	0,00	0,36	0,05	1,93	8,50	4,31	0,52	1,07	0,68	6,91	7,56	7,25	6,92	6,93	6,54
-1,5	34,1	23,4	30,0	0,01	0,07	0,03	0,00	0,24	0,07	2,03	10,86	5,40	0,50	1,40	0,79	8,16	8,46	7,04	6,25	6,94	6,64
-0,5	34,3	14,4	26,3	0,01	0,11	0,05	0,05	0,37	0,05	2,01	13,47	7,52	0,55	1,49	0,87	6,48	8,61	7,42	6,21	6,91	6,78
0,5	34,9	7,2	18,5	0,01	0,26	0,28	0,00	0,33	0,81	2,12	15,74	10,58	0,56	1,87	0,99	6,07	8,99	6,42	6,07	6,8	6,8
1,5	26,9	5,3	4,3	0,03	0,20	0,79	0,06	0,68	1,03	4,13	16,04	16,04	0,89	2,01	1,54	6,61	8,29	8,85	6,44	6,68	6,91
2,5	6,3	3,6	2,6	0,47	0,51	0,54	0,56	0,45	0,70	7,84	13,74	26,60	1,35	1,91	1,80	9,66	8,99	10,28	6,56	6,54	6,84
3,5	5,4	3,0	2,2	0,56	0,76	0,82	0,10	0,51	1,07	7,70	13,24	26,30	1,53	2,07	2,11	8,10	8,31	10,32	6,73	6,56	6,82
4,5	5,0	3,1	2,7	0,06	0,70	1,24	0,09	0,59	1,51	7,90	12,59	26,00	1,76	2,39	2,31	7,36	8,14	32,63	6,67	6,51	6,77
5,5	5,2	4,1	1,6	0,03	0,62	0,98	0,00	0,35	1,26	8,20	13,52	16,70	2,29	2,24	3,05	8,46	10,06	9,96	6,73	6,56	6,7
6,5	3,9	3,1	2,6	0,03	0,40	0,91	0,00	0,05	0,56	8,30	13,50	14,03	2,33	2,81	2,65	8,11	8,08	12,40	6,72	6,54	6,68
7,5	4,7	2,8	13,7	0,04	0,24	0,29	0,00	0,31	0,11	8,55	13,87	13,08	2,60	2,47	2,71	8,94	8,92	9,05	6,74	6,61	6,67
8,5	4,1	3,9	28,9	0,15	0,35	0,05	0,00	0,08	0,06	8,80	14,35	13,37	2,45	3,10	2,89	8,09	9,60	10,89	6,79	6,62	6,66
9,5	4,7	3,6	32,6	0,04	0,31	0,04	0,06	0,11	0,09	9,08	14,56	13,31	2,98	3,36	2,41	9,74	8,76	9,48	6,73	6,65	6,58

Lac Tantaré Bassin B - Eaux interstitielles - octobre 2011

Profondeur	Ag			Al			Ca			Fe			K			Mg			Mn		
cm	nM			µM			µM			µM			µM			µM			µM		
dyaliseur	519	520	521	519	520	521	519	520	521	519	520	521	519	520	521	519	520	521	519	520	521
-4,5	2,10	1,79	1,54	18,8	17,3	14,8	247	297	131	682	853	267	13,0	15,6	12,4	48,0	49,0	39,7	2,78	3,05	2,09
-3,5	2,09	2,15	1,48	22,6	13,9	15,6	239	261	153	674	700	290	12,6	14,1	12,7	45,3	38,1	39,5	2,67	2,45	2,14
-2,5	1,85	1,81	2,65	18,3	17,0	16,3	275	311	141	765	951	318	13,5	16,8	12,5	49,3	49,3	39,0	2,96	3,30	2,21
-1,5	1,05	3,18	1,36	17,2	16,8	17,0	274	324	159	790	1028	357	13,3	16,8	12,1	48,5	50,6	40,2	2,99	3,55	2,30
-0,5	2,65	3,90	2,78	17,2	16,7	14,5	302	341	150	876	1114	326	15,0	18,2	9,9	49,9	51,6	33,4	3,21	3,81	1,80
0,5	1,94	3,79	1,26	13,9	14,7	14,8	330	346	175	919	1169	375	14,3	18,3	10,6	49,2	50,5	37,6	2,99	3,91	1,86
1,5	1,91	3,06	2,87	8,1	11,4	10,2	353	364	174	934	1246	352	16,2	19,8	10,0	54,1	51,2	35,0	3,17	3,92	1,76
2,5	2,51	2,32	2,38	5,3	7,5	7,6	311	374	189	799	1288	315	13,6	18,1	10,1	48,3	50,8	32,2	2,85	3,77	1,68
3,5	2,12	2,33	2,16	9,4	6,5	7,6	288	377	194	750	1306	383	19,6	23,4	10,8	49,9	49,9	38,5	3,29	3,75	2,08
4,5	1,51	1,93	1,45	5,6	6,4	7,5	294	369	203	737	1307	396	13,1	17,5	11,2	46,6	49,7	39,8	2,78	3,76	2,19
5,5	0,14	2,62	0,24	5,2	6,3	7,6	301	353	206	734	1271	402	13,1	16,9	11,4	48,0	50,1	40,2	2,88	3,77	2,23
6,5	0,20	0,00	0,23	6,3	6,4	7,6	323	326	206	740	1184	407	14,6	16,2	11,4	49,6	48,9	40,5	3,01	3,61	2,28
7,5	0,18	0,00	0,25	6,2	5,7	8,0	280	304	198	713	1013	397	13,7	16,1	11,7	48,0	44,1	39,2	2,94	3,20	2,24
8,5	0,11	0,01	0,27	6,1	6,4	11,1	269	303	217	691	1112	424	12,7	16,8	11,5	46,8	48,5	41,9	2,88	3,53	2,40
9,5	1,38	0,04	0,20	8,1	6,5	7,7	277	292	215	710	1069	435	13,3	15,9	11,4	48,0	47,5	42,6	3,04	3,46	2,48

Lac Tantaré Bassin B - Eaux interstitielles - octobre 2011

Profondeur	SO_4^{2-}			ΣS(-II)			ΣS(0)			COD			CID			Cl^-			pH		
cm	µM			µM			µM			mg L^{-1}			mM			µM					
dyaliseur	516	517	518	516	517	518	516	517	518	516	517	518	516	517	518	516	517	518	516	517	518
-4,5	22,9	42,7	28,1	0,05	0,05	0,06	0,00	0,29	0,00	7,34	7,88	8,79	0,94	0,86	1,03	6,2	11,3	7,1	6,38	6,36	6,56
-3,5	22,9	23,9	22,9	0,05	0,06	0,06	0,05	0,10	0,05	8,70	7,76	9,95	0,96	0,92	0,89	6,5	6,2	8,5	6,51	6,69	6,75
-2,5	22,9	25,0	22,9	0,08	0,07	0,08	0,05	0,00	0,05	8,16	8,94	8,50	0,98	0,93	0,98	11,3	6,5	8,5	6,62	6,67	6,85
-1,5	23,9	21,9	22,9	0,06	0,09	0,09	0,00	0,00	0,06	9,41	8,90	8,90	0,98	1,02	1,10	7,3	6,2	20,3	6,7	6,71	6,82
-0,5	20,8	23,9	23,9	0,07		0,19	0,00	0,08	0,00	9,15	9,38	10,35	1,05	0,99	1,16	8,5	6,5	8,2	6,78	6,71	6,87
0,5	17,2	20,8	26,0	0,08	0,16	1,23	0,00	< 0.05	1,05	11,06	10,16	10,97	1,04	0,98	1,29	8,5	7,1	7,9	6,7	6,74	6,88
1,5	19,2	19,4	11,3	0,10	0,20	1,68	0,05	0,09	0,49	10,01	10,71	17,02	1,06	1,02	1,41	8,2	16,9	20,0	6,68	6,67	6,89
2,5	15,8	16,4	5,2	0,12	0,28	2,09	0,07	0,12	0,59	10,91	11,81	13,54	1,12	1,14	1,46	7,3	3,0	11,3	6,75	6,67	6,9
3,5	14,7	8,0	5,2	0,17	0,30	2,18	0,08	0,15	0,56	10,98	13,09	12,00	1,14	1,12	1,61	7,3	8,5	7,3	6,85	6,82	6,86
4,5	12,5	3,0	4,2	0,24	0,76	2,33	0,10	0,37	0,56	12,23	12,55	10,90	1,93	1,32	1,81	7,6	7,6	6,5	6,82	6,69	6,83
5,5	11,5	2,5	5,2	0,34	1,05	2,10	0,27	0,49	0,62	14,64	10,32	12,02	1,29	1,58	1,71	8,5	7,1	7,9		6,58	6,88
6,5	6,9	2,4	5,2	0,32	1,16	2,17	0,18	0,29	0,41	14,94	12,28	10,67	1,46	1,75	1,90	8,5	7,3	7,6		6,72	6,83
7,5	3,0	3,0	7,8	0,33	1,20	1,77	0,34	0,23	0,40	17,20	9,64	9,38	1,49	1,82	1,92	14,1	29,9	7,6		6,63	6,84
8,5	2,7	3,1	8,2	0,41	0,92	1,54	0,60	0,26	0,28	19,25	9,94	9,63	1,21	1,88	2,14	11,3	8,5	8,5	6,84	6,68	6,79
9,5	1,5	3,1	7,4	0,36	0,42	1,26	0,87	0,10	0,27	25,82	9,95	10,80	2,10	2,01		14,1	6,8	7,9	6,86	6,63	6,73