

Université du Québec
INRS-Eau, Terre, Environnement

**DIAGENÈSE, CHRONOLOGIE ET ORIGINE DU PLOMB DANS
LES SÉDIMENTS DE LACS DU BOUCLIER CANADIEN**

Par
Céline Gallon

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

Jury d'évaluation

Examineur externe	Dr. A. Russell Flegal University of California at Santa Cruz
Examineur externe	Dr. Peter M. Outridge Commission Géologique du Canada
Examineur interne	Dr. Martine Savard Commission Géologique du Canada
Directeur de recherche	Dr. André Tessier INRS-ETE
Co-directeur de recherche	Dr. Charles Gobeil INRS-ETE

Mars 2005

Des plateaux provençaux, en bordure de Méditerranée, jusqu'aux terrains volcaniques d'Auvergne, le noyau familial a joué, depuis l'enfance, un rôle important dans le développement de ma passion pour les sciences naturelles. Aussi, il convient ici de saluer ses membres, de leur rendre hommage. Tout d'abord à mes parents, ma sœur et les enfants, un merci simple : ils connaissent déjà la profondeur de mes pensées. Cependant, en cours d'étude, mes grands-parents, une grand-tante et des amis sont disparus, partis, dit-on, vers des mondes meilleurs... J'ai quelques regrets de n'avoir pu les remercier de vive voix, de toutes ces petites choses, qui au bout du compte forgent une personne : on ne soupçonne jamais la mort dans l'heure... C'est pourquoi, je leur dédie cette thèse.

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier M. André Tessier, mon directeur de recherche. Tout au long d'un mémoire et d'une thèse, il m'a appris à discerner la valeur d'un travail, à cerner, parmi les détails, l'importance des données, à remettre en question nos hypothèses, à questionner celles des autres... Nos discussions ont toujours été fécondes, ou à défaut, enjouées. Il a été un directeur consciencieux et restera toujours un mentor.

Quant à M. Charles Gobeil, il a été un codirecteur de recherche impliqué et disponible. Nouvellement arrivé au sein du corps professoral de l'INRS, son enthousiasme, tout au long de ce travail a été pour moi une source de motivation. A son contact, j'ai saisi l'importance de la synthèse et de la concision des idées dans le processus d'écriture.

Aussi, tous les deux, je les remercie grandement pour leur disponibilité, leur synergie et la confiance qu'ils m'ont témoignée en me prenant sous leurs ailes. Ils ont toute ma reconnaissance.

Par ailleurs, en cours d'étude, d'autres chercheurs sont intervenus, contribuant chacun selon leur spécialité. Je tiens donc à remercier M. Peter Campbell, M. Richard Carignan, M. Landis Hare et M. Peter Outridge. Je souhaite également remercier M. Russell Flegel (Examineur externe), M. Peter Outridge (Examineur externe) et Mme Martine Savard (Examineur interne) pour avoir accepté de figurer parmi les membres du jury.

De plus, tout au long du parcours, plusieurs personnes sont venues se greffer au projet. Ainsi, pour leur soutien (et leurs compétences) lors des procédures analytiques, je remercie Mme Jennifer Morissette (HAP), M. Luc Beaudin (Pb et isotopes stables), M. Richard Carignan et M. Michel Courcelles (datations radiométriques), Mme Pauline Fournier (métaux), Mme Michelle Bordeleau et M. Alain Perron (Pb dans les eaux porales), et enfin M. Sébastien Duval (C,N). De plus, pour leur assistance lors des

missions de terrain, je remercie M. Luc Bérubé, Mme Lucie Laforte, M. Pierre Marcoux M. René Rodrigue, Mme Renée Quirion et M. Jord Orvoine. Quant à Mme Lise Rancourt, elle a participé aussi bien aux travaux de terrain qu'aux procédures en laboratoire : je lui suis très reconnaissante.

Un dernier mot, pour saluer amis et collègues de travail, que j'ai eu le bonheur de croiser au cours de ces années. Merci tout spécialement à M. Martin Daigneault pour son soutien quotidien tout au long de ce projet, ainsi que pour ses précieux conseils et corrections lors de la rédaction de ce document.

Enfin, cette recherche a été rendue possible grâce au soutien de plusieurs organismes subventionnaires, parmi ceux-ci : MITE-RN (Metals in The Environment Research Network), CRSNG, Mining Association of Canada, Ontario Power Generating Inc. Je les remercie sincèrement.

Tous, vous avez ma gratitude.

Avant-propos

Cette thèse s'inscrit sous une forme cumulative, dite "*par articles*". Outre les principaux résultats publiés, ou en voie de l'être, elle inclut une synthèse exposant la problématique et présentant une discussion-conclusion faisant état des principaux aboutissements de l'étude. Trois articles de fond relatent quatre années de recherche sur la dynamique biogéochimique du plomb en milieu lacustre et ses origines atmosphériques depuis 150 ans.

La contribution des auteurs à ces articles s'établit comme suit :

1. Gallon, C., A. Tessier, C. Gobeil, Ma. C. Alfaro-De la Torre (2004) Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68** (17) : 3531-3545.

2. Gallon, C., A. Tessier, C. Gobeil, L. Beaudin (2005) Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (accepté pour publication).

3. Gallon, C., A. Tessier, C. Gobeil, R. Carignan (2005) An historical perspective of Pb emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environmental Science and Technology* (en préparation).

Céline Gallon: Conception, réalisation du projet (échantillonnages, analyses, traitement des données) et rédaction des trois articles.

André Tessier: Conception et supervision du projet, contribution au traitement des données et rédaction finale des trois articles.

Charles Gobeil: Conception et co-supervision du projet, contribution au traitement des données et à la rédaction des trois articles.

Ma Catalina Alfaro de La Torre: Échantillonnage et contribution à l'analyse des échantillons pour l'article No 2.

Luc Beaudin : Contribution à l'analyse des échantillons et au traitement des données pour l'article No 2.

Richard Carignan : Contribution à la sélection des lacs et à l'échantillonnage, datation des échantillons et contribution à la rédaction de l'article No 3.

Résumé

Les rapports isotopiques du plomb stable, les concentrations du plomb et de treize hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ainsi que plusieurs variables géochimiques ont été mesurés dans des carottes de sédiment datées (^{210}Pb , ^{137}Cs) provenant de cinq lacs de tête, situés sur le bouclier canadien, dans des bassins versant inhabités par l'homme et non perturbés. Les seules sources de contamination pour ces lacs sont via l'atmosphère. Quatre d'entre eux sont localisés sur un axe Ouest-Est, qui inclut une fonderie de cuivre opérant à Rouyn-Noranda (Qc, Canada) : les lacs Despériers, Vose, Carpe et N56 (respectivement à 10 km SO, 25 km E, 150 km E et 300 km E de Rouyn-Noranda). Un cinquième lac (Tantaré) se trouve quant à lui à proximité d'un centre urbain majeur (Québec, Qc, Canada). À ces sites, outre les sédiments, les eaux surnageantes et interstitielles ont été pélevées par dialyse *in situ* à des fins d'analyse de plusieurs constituants, incluant le Pb.

Les profils de plomb dissous montrent les signes d'une remobilisation de ce métal suivant sa déposition et d'une perte vers l'eau surnageante. Quant aux calculs de spéciation, ils indiquent que le plomb dissous dans les eaux interstitielles se trouve majoritairement sous la forme de complexes avec la matière organique naturelle. L'équation unidimensionnelle de conservation de masse qui tient compte des effets de la diffusion moléculaire, de la bioturbation, de la bioirrigation et des réactions impliquant le Pb dissous, a été résolue en supposant qu'il se trouve à l'état stationnaire. C'est ainsi qu'a été mise en évidence, dans le haut de la colonne sédimentaire, une zone de production où le Pb est mobilisé, vraisemblablement par la dissolution réductive d'oxyhydroxydes de fer. Plus bas le métal est exclu de la phase liquide dans une zone de consommation, ceci par la précipitation de sulfures de plomb ou la co-précipitation et/ou adsorption avec des sulfures de fer. On note, toutefois, que la redistribution du plomb solide, suivant son dépôt au sein de la colonne sédimentaire, est négligeable. Les profils de Pb dans la phase solide représentent donc assez fidèlement les variations historiques de dépôt de ce métal.

Dans les sédiments, l'analyse des rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ a été combinée au Pb total dans des équations de balance de masse, afin de déterminer la contribution de diverses sources de Pb au cours des 150 dernières années. Elle révèle la présence de deux types distincts de Pb anthropique dans chacun des lacs.

Les lacs Despériers, Vose et Carpe présentent des types de plomb similaires. L'un montre une signature isotopique de Pb semblable à celle du minerai traité par la fonderie opérant à Rouyn-Noranda ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 0.99$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} \sim 0.425$). Ce type de plomb présente des flux maximums vers 1980, dont la chronologie est en accord avec l'historique des émissions de Pb de la fonderie et des quantités de minerai traité. La diminution importante de ces flux au cours des 25 dernières années indique l'efficacité des mesures prises pour réduire les émissions de métal par la fonderie. Quant au second type de Pb anthropique ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.30$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} \sim 0.510$), il domine le début du 20^{ème} siècle. Sa signature suggère une combinaison de diverses sources, incluant la combustion de charbon Nord Américain. Ainsi, l'influence de la fonderie a pu être détectée jusqu'à 150 km de distance, mais pas à 300 km. La quantité totale de Pb émis

depuis le début de ses opérations s'élèverait à ~ 88,000 t, un chiffre qui représente ~ 29% de la quantité émise par la combustion d'essence au plomb au Canada. Sur cette quantité, nous avons estimé qu'entre 19% et 36% se serait déposé dans un rayon de 150 km, le reste ayant été transporté sur de plus longues distances.

Par ailleurs, l'influence de la fonderie n'est pas observée dans les lacs N56 et Tantaré. Les données de Pb isotopique y suggèrent un type de Pb anthropique prépondérant ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.18$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} \sim 0.481$) provenant principalement de la combustion d'essence au Pb, et dans une moindre mesure de sources industrielles. Les flux sont maximums dans les années 1970-1980. Un autre type de plomb, moins important ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.22$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} \sim 0.495$) provient sans doute de la combustion de charbon. Au lac Tantaré, les flux, maximum vers 1950, suivent l'historique de la consommation de charbon au Canada. Ils sont corrélés avec la distribution temporelle de HAP provenant de cette activité et enregistrée dans les sédiments. Sur la base de différences significatives entre les ratios isotopiques de Pb atmosphérique canadien et américain à l'époque où le Pb provenait essentiellement de la combustion de l'essence, nous avons déterminé la contribution relative de ces deux pays au dépôt de Pb total à environ 50% dans les deux lacs.

Table des matières

	page
Remerciements.....	v
Avant-propos.....	vii
Résumé.....	ix
Table des matières.....	xi
Liste des figures.....	xiii
Liste des tableaux.....	xv
Liste des encadrés.....	xvii

SECTION 1 : Synthèse

Chapitre 1 : Introduction.....	3
1.1 Généralités.....	3
1.1.1 Origine, transport et accumulation du Pb.....	3
1.1 Les processus diagénétiques.....	5
1.2 Les outils d'identification des sources de plomb.....	9
1.3.1 Les isotopes stables du Pb.....	9
1.3.2 Les HAP : un outil complémentaire.....	12
1.3.3 L'historique d'utilisation des combustibles fossiles et des émissions de plomb.....	13
Chapitre 2 : Problématique.....	15
Chapitre 3 : Analyses et méthodes.....	21
3.1 Sites d'étude.....	21
3.2 Échantillonnages.....	25
3.3 Méthodes d'analyse.....	25
3.3.1 Dans les eaux interstitielles.....	25
3.3.2 Dans le sédiment.....	26
3.4 Méthode de calcul de la contribution diagénétique au profil de Pb sédimentaire..	28
3.5 Méthode de détermination et de calcul de différents types de Pb.....	31
Chapitre 4 : Discussion.....	33
4.1 La diagénèse du plomb dans les lacs du bouclier canadien.....	33
4.1.1 Réactions responsables de la distribution du Pb dans les eaux porales.....	33
4.1.2 Diagenèse du Pb : son influence sur le profil sédimentaire.....	35
4.2 Sources et chronologie de déposition du Pb atmosphérique.....	37
4.2.1 Les sources de Pb atmosphérique au Québec au cours des 150 dernières années.....	37
4.2.2 Inventaires anthropiques de différents types de plomb atmosphérique.....	41
4.2.3 Origine géographique du plomb atmosphérique le long de la vallée du Saint-Laurent.....	44
Chapitre 5 : Conclusions et perspectives de recherche.....	47
Bibliographie.....	49

SECTION 2 : Articles

Article 1 : Modélisation de la diagenèse du plomb dans les sédiments d'un lac du bouclier canadien.....	63
Article 2 : Sources et chronologie de la déposition de plomb atmosphérique dans un lac canadien: emploi des isotopes stables de Pb.....	103
Article 3 : Une perspective historique sur les émissions atmosphériques de Pb par une fonderie canadienne.	141
SECTION 3 : Annexe.....	175

Liste des figures

page

Figure 1.1 :	Variations dans les concentrations de Pb dans la neige et la glace du Groenland depuis les années 1770. D'après Boutron (1995), adapté de Boutron <i>et al.</i> (1991) et Candelone <i>et al.</i> (1995).....	4
Figure 2.1 :	Historique de l'alimentation en minerais et des émissions de la fonderie Horne.....	19
Figure 2.2 :	Direction des vents à Rouyn-Noranda, sur une base annuelle (1954-1993). Noranda Inc.....	19
Figure 3.1 :	Bathymétrie des lacs Desperier, Vose, Carpe, N56 et Tantaré.....	23
Figure 3.2 :	Géologie du Québec.....	24
Figure 3.3 :	Formule chimique et poids moléculaire des 13 HAP parents analysés.....	27
Figure 4.1 :	Profils de concentrations de Pb diagenétique (losanges verts), de Pb total mesuré (cercles vides) dans les lacs Despériers, Vose, N56 et Tantaré. Les cercles rouges représentent la différence entre le Pb total et le Pb diagenétique.....	36
Figure 4.2 :	Carte du Québec montrant la localisation des lacs Despériers, Vose, Carpe, N56 et Tantaré (indiqués par des triangles gris), les apports atmosphériques cumulés (I_{atm}^{Pb} , en $nmol\ cm^{-2}$) de différents types de Pb anthropiques dans les sédiments de chacun des lacs et leurs proportions relatives (%). Le Pb issu principalement de la combustion du charbon est identifié par des barres vertes, celui issu de la fonderie est identifié par des barres oranges et celui issu de l'essence et de sources industrielles mal caractérisées par des barres bleues. Les inventaires présentés pour le lac Carpe correspondent à l'estimation supérieure de l'influence de l'usine.....	43
Figure A1 :	Profils, dans les eaux porales des lacs Despérier, Vose et N56, des concentrations et de la production (trait noir) de plomb (a,g,m), des concentrations de fer (b,h,n), de manganèse (c,i,o), de sulfures (d,j,p), et des produits d'activité ionique (IAP) de PbS (e,k,q) et FeS (f,l,r). La ligne en pointillés horizontale indique l'interface eau-sédiment. Les symboles variés représentent les divers profils. Les lignes verticales, dans les figures e, f, k, l, q et r, indiquent les produits de solubilités de diverses formes de PbS et FeS; les valeurs représentées sont données dans le tableau 1....	182
Figure A2 :	Comparaison, dans le lac N56, a) des flux de HAP (carrés blancs ; Alain Perron, communication personnelle) et du type de Pb provenant de la combustion de charbon (triangles bruns) ; b) des flux du type de Pb provenant de la combustion d'essence au Pb et de sources industrielles (losanges) avec les émissions de plomb	

provenant de l'utilisation d'essence au Pb au Canada (ligne noire pleine; Environment Canada, 1985) et aux USA (ligne noire hachurée ; Graney et al., 1995)..... 183

Figure A3 : Comparaison des flux de HAP (carrés blancs) et du type de Pb provenant de sources associées à la combustion (triangles) dans les lacs (a) Despérier et (b) Vose..... 184

Liste des tableaux

page

Tableau 3.1 : Localisation et caractéristiques générales des lacs de l'étude. L'acronyme MITE-RN désigne un projet de recherche sur la diagenèse des métaux du réseau de recherche MITE-RN (Metals In The Environment) du CRSNG. Dans le cadre de ce projet, la carotte est datée et on a mesuré les profils de concentrations sédimentaires et porales de plusieurs éléments majeurs et métaux traces incluant le Pb.....	22
Tableau 4.1 : Inventaires (A) et apports atmosphériques cumulés (I_{atm}^{Pb}) des divers types de plomb déposés dans chacun des lacs étudiés.....	42
Tableau A1: Concentrations de ^{210}Pb non supporté, $ln^{210}Pb$ non supporté et ^{137}Cs en fonction de la profondeur et de la masse cumulée dans les sédiments des cinq lacs de l'étude. La chronologie, calculée en se basant sur les données de ^{210}Pb et de ^{137}Cs , est indiquée pour tous les lacs.....	177

Liste des encadrés**page**

Encadré 1 :	Les processus de transport diagénétique.....	7
Encadré 2 :	La fonderie Horne de Noranda.....	18
Encadré 3 :	Assises géologiques des lieux d'études : quelques aspects.....	24

SECTION 1

SYNTHÈSE

1. Introduction

1.1 Généralités

Depuis quelques années, les changements environnementaux attribuables à l'activité anthropique, en particulier les diverses formes de contamination à la base de la dégradation de certains écosystèmes, ont fait l'objet d'une prise de conscience collective. Cependant, l'analyse des registres sédimentaires sub-récents, notamment celle des couches mises en place au cours des cent dernières années, montre un accroissement de la plupart des agents contamineurs semblant parallèle à celui du développement industriel. A l'origine des contaminations *lato sensu* l'exploitation minière, la métallurgie, l'incinération des déchets et la combustion des carburants fossiles figurent certes parmi les activités humaines dont l'incidence sur l'environnement est la plus néfaste. Pacyna *et al.* (1995) leur attribuent une large part dans l'augmentation des flux de métaux en milieu aquatique.

Par ailleurs, si l'accroissement des émissions atmosphériques, suivant une forme quasi-exponentielle (depuis environ 1850), est inquiétant, leur transport sur de longues distances est à la base de contaminations aquatiques dépassant largement l'échelle régionale. Les effets écologiques de tels dépôts (*e.g.* pluies chargées de métaux traces) et leur accumulation, peuvent être importants (Galloway *et al.*, 1982).

1.1.1 Origine, transport et accumulation du Pb atmosphérique

Au cours des 150 dernières années, la combustion des carburants fossiles (*e.g.* essence, charbon) et le raffinage des métaux ont été à la source d'émissions substantielles et progressives de plomb dans l'atmosphère (figure 1 ; Pacyna *et al.*, 1995). Ces émissions ont pu être transportées sur de longues distances, comme en témoignent l'analyse de carottes de glace (figure 1 ; Boutron, 1995) et de tourbières ombrotrophiques (Shotyk *et al.*, 2003) du Groenland. L'accumulation de plomb anthropique d'origine atmosphérique est aussi rapportée dans les sédiments lacustres, où l'on note une augmentation des concentrations à partir d'un *niveau de référence naturel* suivie, cependant, d'une décroissance à proximité de l'interface sédiment-eau (Evans & Rigler,

1985; Norton *et al.*, 1990). Selon toute vraisemblance, cette diminution des concentrations serait attribuable à l'élimination progressive du plomb dans l'essence à partir du milieu des années 70 ainsi qu'à la diminution des émissions atmosphériques industrielles (Nriagu, 1990; Norton *et al.*, 1990). Cependant, ces observations ont été effectuées sur la seule base de profils de plomb total, et, de plus, on ne peut exclure une éventuelle contribution de la diagenèse à la distribution du métal.

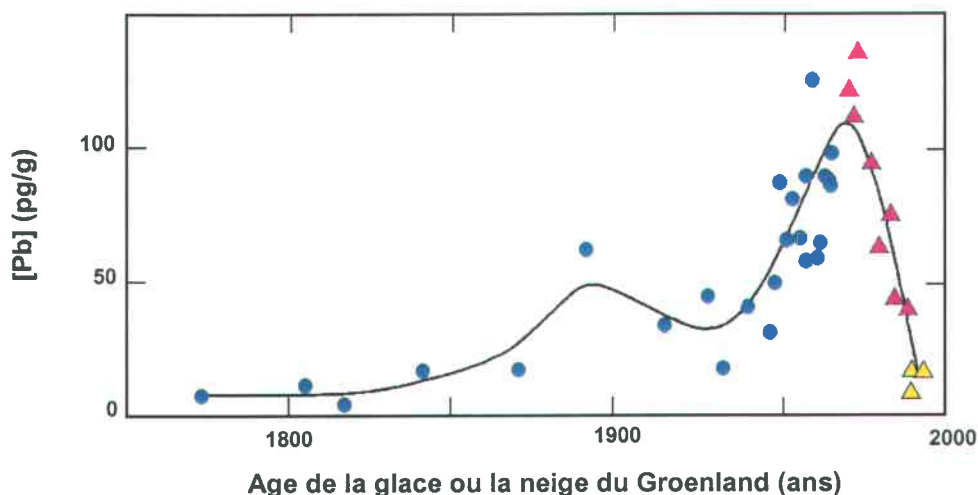


Figure 1.1 : Variations dans les concentrations de Pb dans la neige et la glace du Groenland depuis les années 1770. D'après Boutron (1995), adapté de Boutron *et al.* (1991) et Candelone *et al.* (1995). Les divers symboles représentent différentes études.

A l'heure d'une nouvelle conscience environnementale, aussi bien populaire que politique, identifier et quantifier les différentes sources de plomb atmosphérique sur une base historique semble essentiel afin, entre autres, d'évaluer l'effet bénéfique des mesures restrictives concernant les rejets de plomb issu de diverses sources. L'ensemble de ces informations permettra d'agir avec discernement dans le contrôle des émissions. Quant aux sources considérées comme majeures, au vu de l'ampleur des émissions, elles pourront faire l'objet de mesures spécifiques.

Les sédiments lacustres constituent des pièges efficaces pour les métaux traces anthropiques d'origine atmosphérique. Inclue dans les stratifications (lorsque leur mise en place a été continue), tel un enregistrement, l'histoire de la déposition de ces métaux peut être décryptée. Aussi, dans les lacs présentant des caractéristiques particulières (bassin de

drainage peu ou pas perturbé au cours des 100 dernières années ; faible activité de bioturbation et de bioirrigation par le benthos), les enregistrements historiques de déposition des métaux peuvent être déchiffrés sans trop d'ambiguïté, pour peu que la diagénèse ne les modifie pas.

D'autres médiums que les sédiments, tels que les aérosols (*e.g.*, Sturges & Barrie 1987, 1989), la neige (Telmer *et al.*, 2004; Simonetti *et al.*, 2000) ou les lichens (Carignan & Gariépy, 1995), permettent également de retracer l'étendue de la pollution atmosphérique par les métaux traces. Cependant, ceux-ci fournissent des données pour des périodes courtes (quelques jours pour les aérosols; quelques mois pour la neige) ou inconnues (lichens). Au contraire, les sédiments datés fournissent un enregistrement s'échelonnant sur des périodes relativement longues (~150 ans). De plus, l'analyse de tranches de sédiments représentant plusieurs années de dépôt minimise les variations à court terme qui apparaissent dans la neige ou les aérosols. Il est vrai que les lichens intègrent aussi des données sur plusieurs années, mais leur âge est généralement inconnu. L'analyse dendrochronologique permet de retracer la pollution atmosphérique par les métaux sur des périodes similaires aux sédiments lacustres, ceci avec une précision de datation supérieure, cependant la pertinence des résultats obtenus par cette méthode est encore questionnée (Bindler *et al.*, 2004). Dans l'ensemble, ces divers médiums fournissent toutefois des données complémentaires. Par exemple, on peut retracer le trajet suivi dans l'atmosphère par les aérosols échantillonnés ("back trajectories") et ainsi connaître leur origine géographique (*e.g.*, Sturges et Barrie 1987, 1989). De plus, les aérosols, tout comme la neige et les lichens permettent généralement, de détecter des concentrations de polluants métalliques plus faibles que les sédiments qui en contiennent déjà naturellement des niveaux appréciables.

1.2 Les processus diagénétiques

Il est rare, dans la nature, d'observer un milieu, qu'il soit biologique, chimique ou physique, qui n'ait pas subi son lot de modifications depuis sa formation. Si rien ne se perd, rien ne se crée, tel le veut la maxime de Lavoisier ; les assemblages chimiques évoluent. Les milieux environnementaux sont des cadres dynamiques, en constante

évolution. C'est pourquoi l'étude, sur une base temporelle, de profils sédimentaires nécessite de pouvoir s'assurer qu'ils présentent les variations de déposition des constituants : une étape pré-requise, voire obligée, avant toute interprétation historique.

Divers processus de transformations, regroupés sous le terme de diagenèse, peuvent affecter, parfois même substantiellement, l'aspect d'un profil de dépôt sédimentaire originel. D'une part, des processus de transport, liés aussi bien aux caractéristiques chimiques (*e.g.*, présence de gradients de concentrations) ou physiques (*e.g.*, compaction du sédiment, présence d'écoulements ou de vagues) du milieu, qu'à l'influence de l'activité d'organismes benthiques, peuvent influencer la distribution stratiforme d'un composé. Continus ou épisodiques, ces mouvements incluent la diffusion, l'advection et la dispersion (*c.f.*, encadré 1). D'autre part, diverses réactions chimiques, d'origine inorganique ou organique, peuvent affecter un composé présent dans la colonne sédimentaire (Boudreau, 1999). Ces transformations, selon le cas, résultent de la dégradation de matière organique, d'autres transformations redox, de la dissolution/précipitation de phases minérales, des réactions acide-base, des réactions de complexation, des processus de sorption, des phénomènes impliquant des colloïdes, des transformations abiotiques de molécules organiques ou de la désintégration d'espèces radioactives (Van Cappellen et Gaillard, 1996). La somme de ces processus définit l'évolution du profil d'un composé après son dépôt dans les sédiments.

En l'absence d'écoulement hydrodynamique et de vagues dans le milieu considéré, l'ensemble des transformations diagénétiques s'appliquant à un soluté peut être décrit par l'équation suivante (Berg *et al.*, 2003) :

$$\left(\frac{\partial \phi C}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_s + D_b) \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\phi u C) + \phi \alpha (C_{tube} - C) + R_{net} \quad (7)$$

avec C la concentration du soluté (mol L^{-1}), t le temps (sec), x la profondeur (cm), ϕ la porosité, D_s le coefficient de diffusion effectif, D_b le coefficient de biodiffusion, u la vitesse de l'écoulement d'eau porale (cm sec^{-1}), α le coefficient de bioirrigation (sec^{-1}), et C_{tube} la concentration de soluté dans le tube (mol L^{-1}). Ici, le premier terme à droite de l'équation représente les variations de flux diffusifs (diffusion et bioturbation), le second

l'advection, le troisième le taux de bioirrigation et le quatrième (R_{net} , en $\text{mol cm}^3 \text{s}^{-1}$) le taux de production (valeurs positives) ou de consommation (valeurs négatives) du soluté considéré.

Les processus de transport diagénétique

La diffusion moléculaire et ionique

La diffusion est un processus continu de migration des espèces qui tend vers l'élimination d'un gradient de concentrations. Alors que la *diffusion moléculaire* concerne principalement la migration des espèces neutres, la *diffusion ionique* réfère à la diffusion d'espèces chargées qui interagissent électrostatiquement (Van Cappellen et Gaillard, 1996). Le flux F_d ($\text{mol cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$) produit par la diffusion moléculaire/ionique dans les eaux interstitielles suit la Loi de Fick et s'écrit, dans un modèle à une dimension (1D):

$$F_d = -\phi D_s \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

où D_s est le coefficient de diffusion effectif du soluté à travers les pores en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$, ϕ la porosité, C la concentration du soluté en mol L^{-1} et x la profondeur en cm (Boudreau, 1997). Ici, D_s provient de la correction du coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau D_w pour la tortuosité θ , un paramètre reflétant les détours empruntés par un(e) ion/molécule durant sa diffusion entre des grains de sédiment. La tortuosité est fonction de la porosité du sédiment, et la loi d'Archie : $D_s = \phi^2 D_w$ est l'une des relations les plus couramment employées pour effectuer cette correction dans les sédiments de grande porosité.

La bioturbation

Le fond des lacs représente un biotope important du milieu continental, où sont logés quantités d'invertébrés, habitant pour la plupart dans les dix premiers centimètres de sédiment, dans des structures biogéniques. Par exemple, alors que certains, comme les chironomides, creusent et ventilent des tubes semi-permanents en forme de U, d'autres, comme les oligochètes, vivent la tête en bas, se nourrissant de dépôts en profondeur. Certains bivalves, quant à eux, passent la plus grande partie de leur vie enterrés avec un siphon relié à la surface. L'ensemble de ces animaux, de par leur activité, incluant leur façon de se nourrir et de se déplacer, induisent à la fois un transport des solides et des solutés, désigné sous le nom de *bioturbation*. Celle-ci est généralement considérée comme un phénomène aléatoire, qui s'apparente à une diffusion (Van Cappellen et Gaillard, 1996). Ainsi, le flux F_b (en $\text{mol cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$) produit par la bioturbation dans des eaux interstitielles peut s'écrire :

$$F_b = -\phi D_B \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

où D_B est le coefficient de biodiffusion (en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$). De la même manière, pour un solide, on écrira :

$$F_{bs} = -(1 - \phi) D_{Bs} \frac{\partial C_s}{\partial x} \quad (3)$$

avec F_{bs} en $\text{g cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$, D_{Bs} le coefficient de bioturbation du solide et C_s la concentration du solide en mol g^{-1} . En effet, Berg *et al.* (2001) ont récemment démontré que l'effet de la bioturbation sur les solutés peut être jusqu'à vingt fois plus important que sur les solides.

Encadré 1 : Les processus de transport diagénétique.

Les processus de transport diagénétique

L'advection

Le terme d'advection représente un écoulement de sédiment ou d'eau, quelle que soit sa cause. Ainsi, pour un soluté, le flux advectif F_a (mole $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$) s'écrit (modèle 1D ; Boudreau, 1997) :

$$F_a = \phi u C \quad (4)$$

avec u la vitesse de l'écoulement d'eau interstitielle (cm sec^{-1}). Dans ce cas, l'advection peut être due à l'*enfouissement* (déplacement de l'interface sédiment-eau par rapport à l'eau interstitielle à mesure que le sédiment s'accumule), la *compaction* (rapprochement des particules causé par le poids du sédiment s'accumulant au-dessus et dans le même temps par l'expulsion des fluides contenus dans les pores) et/ou un *écoulement hydrologique externe* (e.g., infiltration d'eau souterraine, pression induite par des vagues).

À titre comparatif, pour un solide, ce processus peut découler de l'*enfouissement*, la *compaction* ou de *processus biologiques* : ici, le vide issu de l'activité des organismes vivant dans des structures verticales provoque un effondrement de sédiment qui s'apparente à un processus d'advection. Le flux advectif ($\text{g cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$) causé par l'enfouissement s'écrit pour un solide :

$$F_{as} = (1 - \phi) w C_s \quad (5)$$

avec w la vitesse d'enfouissement du solide (cm sec^{-1}) (Boudreau, 1997).

La bioirrigation

Afin de combler leurs besoins en oxygène et satisfaire divers autres besoins (Kristensen, 1988), certains invertébrés fouisseurs, vivant dans la zone anoxique du sédiment, irriguent leurs tubes avec de l'eau oxygénée provenant de la colonne d'eau. Cette *bioirrigation* des tubes entraîne un accroissement des flux de composés en solution à l'interface entre le sédiment et l'eau (Aller, 1982; Banta *et al.*, 1999; Christensen *et al.*, 2000; Marinelli, 1994), phénomène qui a donné lieu à quelques tentatives de modélisation (e.g., Aller, 1980; Matisoff et Wang, 1998; Wang et Matisoff, 1997). Ce processus s'apparente à un transport non local de solutés, dont le taux d'échange est caractérisé par le coefficient de bioirrigation α (sec^{-1}). Ce dernier peut être estimé à partir d'informations sur la taille et la densité des tubes ainsi que sur les gradients de solutés autour d'un tube (Boudreau, 1984, voir article 1, section 4.1). En général, α diminue jusqu'à atteindre zéro avec la profondeur, de façon à refléter la densité décroissante de la faune active. Bien que la bioirrigation soit par essence un phénomène tri-dimensionnel (Aller, 1980), Boudreau (1984) a proposé une formule dans un espace à 1D utilisée avec succès dans divers modèles (Boudreau, 1997; Van Cappellen et Wang, 1996; Berg *et al.* 1998). Cette formule considère que la vitesse de la prise ou de l'apport d'un soluté par l'irrigation à une profondeur x est égale à :

$$\left(\frac{\partial \phi C}{\partial t} \right)_x = \phi \alpha (C_{\text{tube}} - C) \quad (6)$$

où C_{tube} est la concentration de soluté dans le tube (mol L^{-1}) et t est le temps (*sec*). On considère généralement que C_{tube} est similaire à la concentration mesurée dans l'eau au-dessus du sédiment (Berg *et al.*, 2003).

La dispersion hydrodynamique

Elle correspond au mélange de solutés accompagnant les écoulements hydrodynamiques à travers des sédiments perméables, ainsi que le mouvement de vagues à la surface du sédiment (Boudreau, 1997).

Encadré 1 (suite) : Les processus de transport diagénétique

Dans le cas d'un composé solide, en ne considérant que l'enfouissement comme terme d'advection, l'équation devient (Berg *et al.*, 2003) :

$$\left(\frac{\partial \rho (1 - \phi) C_s}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho (1 - \phi) D_{BS} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\rho (1 - \phi) w C_s) + R_{net} \quad (8)$$

avec ρ la densité du sédiment solide (g cm^{-3}) et w sa vitesse d'enfouissement (cm sec^{-1}). Comme la plus large part d'une espèce est généralement associée à la phase solide, les eaux interstitielles représentent des indicateurs sensibles des réactions pouvant se produire dans la colonne sédimentaire : un faible changement de concentration d'un composé dans le solide se traduira par une variation importante de sa concentration dans les eaux porales. L'analyse de ces dernières s'avère donc un outil de choix afin d'évaluer l'importance de la diagenèse. En définitive, la complexité du milieu démontre toute l'importance d'estimer l'évolution d'un profil sédimentaire avant son interprétation historique.

1.3 Les outils d'identification des sources de plomb

Il est donc possible, en tenant compte de la diagenèse, d'estimer si un profil de plomb total représente bien le dépôt atmosphérique de ce métal au sein de sédiments lacustres sur une base historique. Toutefois, une quantification sur cette base ne nous renseigne pas sur l'origine du plomb ni sur l'importance relative de ses sources. Pour ce faire, l'utilisation d'outils complémentaires s'avère nécessaire. Parmi ceux-ci, l'analyse des profils sédimentaires d'isotopes stables de plomb et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), en association avec l'examen des données historiques disponibles concernant les sources d'émissions atmosphériques de Pb, est privilégiée.

1.3.1 Les isotopes stables du Pb

Parce qu'il présente des variations naturelles importantes dans l'abondance relative de ses isotopes ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb , le plomb est un métal particulier dans le milieu naturel (Sangster *et al.*, 2000). Alors que les isotopes ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb sont les produits de la désintégration radioactive de ^{238}U , ^{235}U et du ^{232}Th (demi-vies de 4.5×10^9 , 0.7×10^9 et 14.0×10^9 ans respectivement), le ^{204}Pb n'est quant à lui pas radiogénique. L'ensemble de ces isotopes sera désigné dans ce texte sous le terme

d'isotopes stables. La proportion relative des quatre isotopes est en moyenne de 52.6% pour le ^{208}Pb , 24% pour le ^{206}Pb , 22% pour le ^{207}Pb , tandis que le ^{204}Pb représente 1.4%. Elle peut cependant varier légèrement d'un gisement de Pb à l'autre. En effet, la composition isotopique du Pb dans un gisement dépend, outre du taux de désintégration des isotopes parents, de paramètres qui lui sont propres, tels que la composition isotopique initiale du réservoir d'où provient le plomb et le temps durant lequel ce réservoir a évolué avant que le Pb n'en soit séparé par des processus géologiques (Sangster *et al.*, 2000). De plus, comme les rapports isotopiques du Pb ne sont pas affectés significativement par les processus physiques et chimiques en cours de transport, ils conservent les caractéristiques du gisement dont ils sont issus (Ault *et al.*, 1970). Ces caractéristiques isotopiques du plomb font de l'analyse de ses isotopes stables un puissant instrument d'identification des différentes sources de ce métal dans un milieu, pourvu que ces sources présentent des signatures isotopiques suffisamment différentes.

A titre indicatif, plusieurs études suggèrent que la composition isotopique du Pb diffère selon la région source en Amérique du Nord (Carignan & Gariepy, 1995; Chow & Earl, 1972; Sturges & Barrie, 1987, 1989a). C'est ainsi que Sturges & Barrie (1987, 1989a) ont pu découpler les contributions relatives des émissions de Pb atmosphérique provenant des U.S.A. et du Canada. En effet, leurs rapports moyens $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sont respectivement de 1.20 – 1.22 et 1.14 – 1.16, ceci en raison des différents gisements exploités par ces pays à des fins d'applications industrielles (Flegal *et al.*, 1989; Graney *et al.*, 1995; Hopper & Barrie, 1988; Rabinowitz & Wetherill, 1972; Sturges & Barrie, 1987, 1989a). Notamment, la production d'essence au plomb représenta une source anthropique majeure de ce métal en Amérique du Nord. La diminution des émissions attribuées à cette dernière depuis les années 70 (les additifs de Pb sont presque totalement absents de l'essence depuis 1992 au Canada, 1993 aux USA ; Bollhöfer & Rosman, 2001) a conduit depuis à une augmentation de la contribution relative des autres sources industrielles (Véron *et al.*, 1999, Monna *et al.*, 1997).

Les propriétés isotopiques du Pb comme traceur environnemental ont déjà été démontrées et ce à travers divers médiums, tels que :

- des aérosols (*e.g.* Sturges & Barrie, 1987, 1989a,b ; Véron *et al.*, 1992, 1999 ; Monna *et al.*, 1997 ; Bollhöfer & Rosman, 2000, 2001, 2002 ; Veyseyre *et al.*, 2001 ; Erel *et al.*, 2002 ; Franssens *et al.*, 2004 ; Simonetti *et al.*, 2004),
- des précipitations : pluie et neige (*e.g.* Véron *et al.*, 1992, 1998 ; Takeda *et al.*, 2000 ; Veyseyre *et al.*, 2001 ; Planchon *et al.*, 2003),
- de l'eau en milieu marin ou lacustre (*e.g.* Flegal *et al.*, 1989 ; Véron *et al.*, 1993, 1998 ; Outridge, 2000 ; Lepitre *et al.*, 2003 ; Toner *et al.*, 2003 ; Van de Flierdt *et al.*, 2003),
- de la neige au sol (Simonetti *et al.*, 2000),
- des carottes de glace ou de neige (*e.g.* Schwikowski *et al.*, 2004),
- des particules en suspension (*e.g.* Hinrichs *et al.*, 2002),
- des carottes de tourbières ombrotrophiques (*e.g.* Farmer *et al.*, 1997 ; Novak *et al.*, 2003 ; Shotyk *et al.*, 2002, 2003 ; Monna *et al.*, 2004),
- des sédiments (*e.g.* Shirahata *et al.*, 1980 ; Ng & Patterson, 1982, Gobeil *et al.*, 1995 ; Chiaradia *et al.*, 1997 ; Farmer *et al.*, 1997 ; Graney *et al.*, 1995, Outridge, 2000 ; Alfonso *et al.*, 2001 ; Brännvall *et al.*, 2001 ; Ek & Renberg, 2001 ; Erel *et al.*, 2001 ; Hinrichs *et al.*, 2002 ; Outridge *et al.*, 2002 ; Chillrud *et al.*, 2003 ; Farmer *et al.*, 2003 ; Gäbler & Suckow, 2003 ; Muñoz & Salamanca, 2003 ; Seen *et al.*, 2004),
- des sols (*e.g.* Teutsch *et al.*, 2001 ; Kaste *et al.*, 2003 ; Haack *et al.*, 2004 ; Semlali *et al.*, 2001, 2004),
- de la poussière prélevée sur des toits (*e.g.* Chiaradia *et al.*, 1997),
- des arbres (*e.g.* Bellis *et al.*, 2001 ; Bindler *et al.*, 2004),
- des mousses végétales (*e.g.* Rosman *et al.*, 1998 ; Haack *et al.*, 2004),
- des lichens (*e.g.* Carigan & Gariepy, 1995 ; Carignan *et al.*, 2002 ; Simonetti *et al.*, 2003),
- des macrophytes aquatiques (*e.g.* Gelinas & Schmit, 1997 ; Outridge, 2000).

Pour ce qui concerne les rapports isotopiques de Pb dans des organismes aquatiques, quelques études seulement ont été menées à ce jour : sans doute à cause des limitations des techniques de mesure qui prévalaient jusqu'à récemment. On peut cependant citer les études de Outridge *et al.* (1997) et Outridge et Stewart (1999) sur des

dents de béluga et de morse. Quant à Labonne *et al.* (2001), ils rapportent des mesures dans des moules. Enfin, Gelinas & Schmit (1997) ont effectué des analyses sur du périphyton et des macrophytes d'eau douce, mettant en évidence une préservation du signal isotopique de Pb durant le transfert trophique du Pb du phyton au nekton.

1.3.2 Les HAP : un outil complémentaire

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules constituées d'au moins trois cycles de benzène, réunis en arrangements linéaires, angulaires ou en grappe. Ils contiennent seulement des atomes de carbone et d'hydrogène. Leur formation résulte généralement de l'exposition de substances organiques à de très hautes températures. Cependant, l'aromatisation peut aussi avoir lieu à des températures entre 100 et 150°C, bien que la réaction, plus lente, requière davantage de temps. Les produits formés à températures plus basses contiennent généralement des chaînes alkylées substituées.

Pour l'heure, plus de 200 espèces d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air, le sol et l'eau ont été identifiées. De manière générale, les HAP que l'on retrouve en milieu naturel peuvent être regroupés dans trois classes selon leur origine: 1) les HAP *diagéniques* (formés sur place à la suite de la dégradation de plantes), 2) *pétrogéniques* (provenant de la formation de pétrole et autres combustibles fossiles), et 3) *pyrogéniques* (provenant de la combustion incomplète de combustibles fossiles et de biomasse). Cependant, la plus grande part de la contamination en HAP des sols et des sédiments est issue de la sédimentation de particules pyrogéniques d'origine atmosphérique (Zedeck, 1980). En particulier, des HAP peuvent être relâchés dans l'environnement à la suite d'événements naturels occasionnels tels que des feux de forêts ou une activité volcanique, mais surtout suite aux activités humaines, principalement la combustion de charbon et dans une moindre mesure celle du pétrole brut, de gaz naturels et de l'essence. En fait, parmi les différentes sources naturelles et anthropiques de HAP, la combustion du charbon est l'une des plus importantes : aux USA, elle peut représenter jusqu'à 80% de la quantité totale de benzo(a)pyrène (un HAP abondant dans les sédiments) émis dans l'air (Zedeck, 1980). Le US EPA (1975) a estimé qu'en 1968, 90%

des émissions atmosphériques de ce HAP provenaient de la combustion de charbon. Ces émissions élevées sont liées à la différence entre le contenu en HAP du pétrole brut, qui est d'environ 1% de la masse, et celui de l'huile obtenue à partir de charbon, qui contient 5 à 20% de HAP (Guerin, 1978, dans Zedeck, 1980).

Par conséquent, certains HAP identifiés en milieu lacustre proviendraient de sources communes avec le Pb, puisque ce dernier, comme les HAP parents (i.e. non-alkylés) résulte en partie de la combustion du charbon ou de l'essence. Les profils de HAP pyrogéniques sont généralement bien préservés dans les sédiments, car ils sont associés à de très fines particules (aérosols) de suie qui les protègent de la dégradation durant leur transfert dans l'atmosphère et leur séjour dans la colonne d'eau et les sédiments (Behymer & Hites, 1988; Simo *et al.*, 1997; Tolosa *et al.*, 1996). Ainsi, il est vraisemblable que la combinaison des mesures de HAP avec les données isotopiques de Pb puisse permettre l'identification de sources spécifiques du Pb dans des sédiments lacustres.

1.3.3 L'historique d'utilisation des combustibles fossiles et des émissions de plomb

L'analyse des variations chronologiques d'indices sédimentaires est incomplète, si elle ne s'appuie sur une connaissance historique. Une étape essentielle, afin de valider les observations effectuées à l'aide de mesures d'isotopes stables ou de HAP, est l'examen des correspondances entre les changements chronologiques de ces derniers et les historiques d'utilisation des diverses sources de plomb suspectées et de leurs émissions.

Au cours de l'histoire, du plomb d'origine anthropique a été émis par des sources diverses. On peut citer, parmi les principales, la combustion de bois, de charbon, d'essence au plomb ou le raffinage de métaux, dont l'importance relative a varié dans le temps, aussi bien aux USA qu'au Canada (voir article 2, figure 1). Ce type d'information peut être obtenu par l'intermédiaire de ressources variées. Ainsi, au Canada, des organismes gouvernementaux tels que Statistiques Canada et Environnement Canada fournissent des données de consommation de charbon et d'émissions de Pb suite à l'utilisation d'additifs dans l'essence. Des informations complémentaires sont

également disponibles sur le site de l'association canadienne du charbon (Coal Association of Canada ; www.coal.ca). Pour les USA, des données similaires peuvent être obtenues sur le site Internet de la US Energy Information Administration (www.eia.doe.gov/emeu/aer/coal.html), ainsi que de compilations disponibles dans la littérature (*e.g.*, Graney *et al.*, 1995). Pour ce qui concerne les émissions de plomb résultant du raffinage de métaux, certaines compagnies rendent une partie de ces informations disponible au public (voir, par exemple, le site de Noranda Inc ; www.noranda.com).

L'analyse de ces documents indique que la combustion de bois aurait dominé les émissions atmosphériques anthropiques de Pb jusque vers 1885. Par la suite, l'utilisation grandissante du charbon à des fins de chauffage a conduit à des émissions substantielles de contaminants. Dans le même temps, le raffinage de métaux a également vu son essor. Ces types de sources ont dominé les émissions de Pb jusqu'à l'apparition de l'essence au plomb, en 1930, qui a largement surpassé toutes les autres sources de Pb en Amérique du Nord jusque vers 1990 (maximum vers 1972). Pour ce qui concerne les émissions industrielles, elles ont vu leur apogée vers les années 1970-1980. À cette époque, suite à une prise de conscience collective et à l'adoption de lois (Federal Clean Air Act, 1976), les industries ont pris des mesures afin de limiter l'impact de leurs activités sur l'environnement.

À l'heure actuelle, le charbon est encore utilisé de façon intensive, dans le Midwest et l'Est des USA ainsi qu'en Ontario, pour la production d'électricité. Il est donc potentiellement, dans ces régions, une source importante d'émissions de Pb. Au Québec, cependant, la production d'énergie repose essentiellement sur l'hydroélectricité, et la consommation de charbon est aujourd'hui faible (voir article 2, figure 7). Pour ce qui concerne l'essence, les additifs de Pb en ont été presque totalement éliminés vers 1990. Enfin, les industries, bien qu'ayant grandement diminué leurs émissions au cours des vingt dernières années, relâchent encore du plomb dans l'atmosphère. À titre indicatif, la seule fonderie Horne de la compagnie Noranda Inc. (Rouyn-Noranda, PQ, Canada) a émis, en l'an 2000, 80 tonnes métriques de Pb dans l'atmosphère.

2. Problématique

L'accumulation du plomb d'origine anthropique dans l'environnement constitue une problématique à multiples composantes. Depuis plusieurs années, son origine, sa quantification et son impact sur la santé ont été à la base du questionnement. L'objectif principal de ce projet est d'identifier et de quantifier sur une base historique les sources de plomb atmosphérique dans des lacs de l'Est du Canada. Dans ce cadre, les objectifs spécifiques sont doubles.

1) *Quantifier la diagenèse du plomb dans les sédiments de lacs caractéristiques du Bouclier canadien*

Les enregistrements sédimentaires de ^{210}Pb et d'isotopes stables de plomb sont des outils connus d'estimation des taux de sédimentation et de la chronologie de contamination en Pb dans le milieu aquatique (Norton *et al.*, 1990 ; Heyvaert *et al.*, 2000 ; Graney *et al.*, 1995). Ces applications reposent toutefois sur l'hypothèse que ce métal n'est pas significativement mobilisé et redistribué au sein de la colonne sédimentaire après son dépôt. Or, l'information disponible dans la littérature sur la validité de cette hypothèse est contradictoire. Le plomb, comme tous les métaux, n'est pas totalement immobile dans les sédiments. Toutefois, à notre connaissance, il n'existe pas d'évaluation convenable de l'importance de sa mobilité et les connaissances sur les réactions qui régissent ses concentrations dans les eaux poreuses sont limitées.

C'est pourquoi, le premier article de cette thèse présente une étude détaillée du plomb dans l'eau interstitielle et le sédiment d'un lac de tête oligotrophe, le lac Tantaré. Localisé près de Québec, dans une réserve écologique, il est représentatif de nombreux lacs du Bouclier canadien. Un modèle diagénétique est utilisé afin de localiser les zones de production et de consommation de plomb dans les eaux interstitielles. On précise ainsi les réactions qui régulent les concentrations de Pb, puis on estime les constantes de vitesse de ces réactions. De plus, on évalue les flux de Pb à travers l'interface sédiment-eau et au sein de la colonne sédimentaire. Enfin, on quantifie l'importance des processus diagénétiques en regard du profil de Pb sédimentaire observé. Le troisième article

présente une évaluation de la contribution diagénétique aux profils de Pb sédimentaire, cette fois dans trois autres lacs du Bouclier Canadien situés au Québec.

2) *Identifier et quantifier sur une base historique les sources de plomb atmosphérique dans des lacs de l'Est du Canada.*

Des mesures d'isotopes stables de plomb ont été utilisées dans un nombre limité d'études dans l'Est du Canada sur des aérosols (Outridge, 2000; Simonetti *et al.*, 2004; Sturges & Barrie, 1987, 1989b), de la neige (Simonetti *et al.*, 2000), et des lichens (Carignan & Gariépy, 1995) afin d'estimer les sources d'émissions atmosphériques de ce métal. Ces évaluations s'appliquent cependant à des périodes courtes (de quelques jours à quelques mois), voire inconnues. Si l'on tient compte de la diagenèse, des mesures similaires dans des carottes de sédiments datés fournissent un enregistrement intégrant plusieurs années, et ainsi minimisent les variations à court terme. De plus, elles permettent de retracer l'historique de la contamination d'un lac. Blais (1996) rapporte des mesures dans les sédiments de vingt lacs de l'Est Canadien : des résultats s'appliquant seulement aux dépôts de surface (5 premiers millimètres), et supposant une diagenèse négligeable. À notre connaissance, la seule autre étude concernant la composition isotopique du Pb anthropique dans l'Est du Canada a été menée dans les sédiments de l'estuaire du Saint-Laurent (Gobeil *et al.*, 1995). Là, le Pb provenant de sources atmosphériques est largement surpassé par les apports d'effluents industriels et d'égouts municipaux.

Dans le second et troisième article de la thèse, on utilise des mesures de concentrations et de rapports isotopiques de plomb analysés dans les sédiments de cinq lacs de l'Est du Canada afin de déterminer l'amplitude de la pollution atmosphérique. On identifie les sources de Pb et on établit leur chronologie de déposition, ainsi que l'origine géographique des émissions de ce métal. On utilise des données historiques d'utilisation de combustibles fossiles et d'émissions de plomb, et pour la première fois des mesures d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), afin d'authentifier l'identification des sources.

Plus spécifiquement, nous nous sommes intéressés à:

i) déterminer les sources historiques de plomb à proximité d'un centre urbain majeur

Ainsi, le second article présente l'étude détaillée du lac Tantaré, situé près de Québec (~520,000 habitants). La position géographique de ce lac, outre la proximité d'une ville d'importance, le place également sous l'influence des émissions atmosphériques en provenance du Midwest, des Grands lacs et de l'Est des USA, ainsi que des villes situées le long du fleuve Saint-Laurent. Il nous est donc permis de faire la part, non seulement des différentes sources de plomb sur une base historique, mais aussi d'estimer les contributions relatives du Canada et des USA à ces dernières.

ii) délimiter la zone d'influence des émissions dans l'atmosphère de fonderies de métaux, telles que celle de Rouyn-Noranda.

Depuis le début de l'ère industrielle, les fonderies ont rejeté des quantités importantes de métaux dans l'environnement (Nriagu & Pacyna, 1988; Pacyna *et al.*, 1995), bien que l'on garde généralement à l'esprit que c'est l'essence au plomb qui a contribué pour la plus grande part aux émissions de ce métal. Ainsi, s'il est vrai que les rejets provenant de cette source sont répandus à travers le globe, ceux des fonderies, bien que restreints géographiquement, pourraient avoir contribué de façon substantielle aux émissions totales de ce métal dans l'atmosphère. Dans notre troisième article, nous étudions quatre lacs situés le long d'un axe de 300 km comprenant la fonderie de cuivre Horne (Noranda Inc., Rouyn-Noranda, Québec, Canada), une source majeure d'émissions ponctuelles de Pb industriel au Canada (*c.f.*, encadré 2). La signature isotopique particulière du minerai traité par cette usine ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1.00$; Simonetti *et al.*, 2000; Sturges & Barrie, 1989), très différente de celles des marqueurs Canadien (1.14–1.16) et Américain (1.20–1.22) (Rabinowitz & Wetherill, 1972; Sturges & Barrie, 1987; Tera *et al.*, 1985) nous permet d'identifier et de quantifier la contribution des émissions de la fonderie aux dépôts de Pb sur une base historique, ainsi que d'estimer la sphère d'influence de l'usine.

Au total, on montre qu'il existe des possibilités d'exploitation future des rapports isotopiques du Pb comme traceurs pour d'autres constituants émis dans l'atmosphère par ces mêmes sources.

La fonderie Horne de Noranda

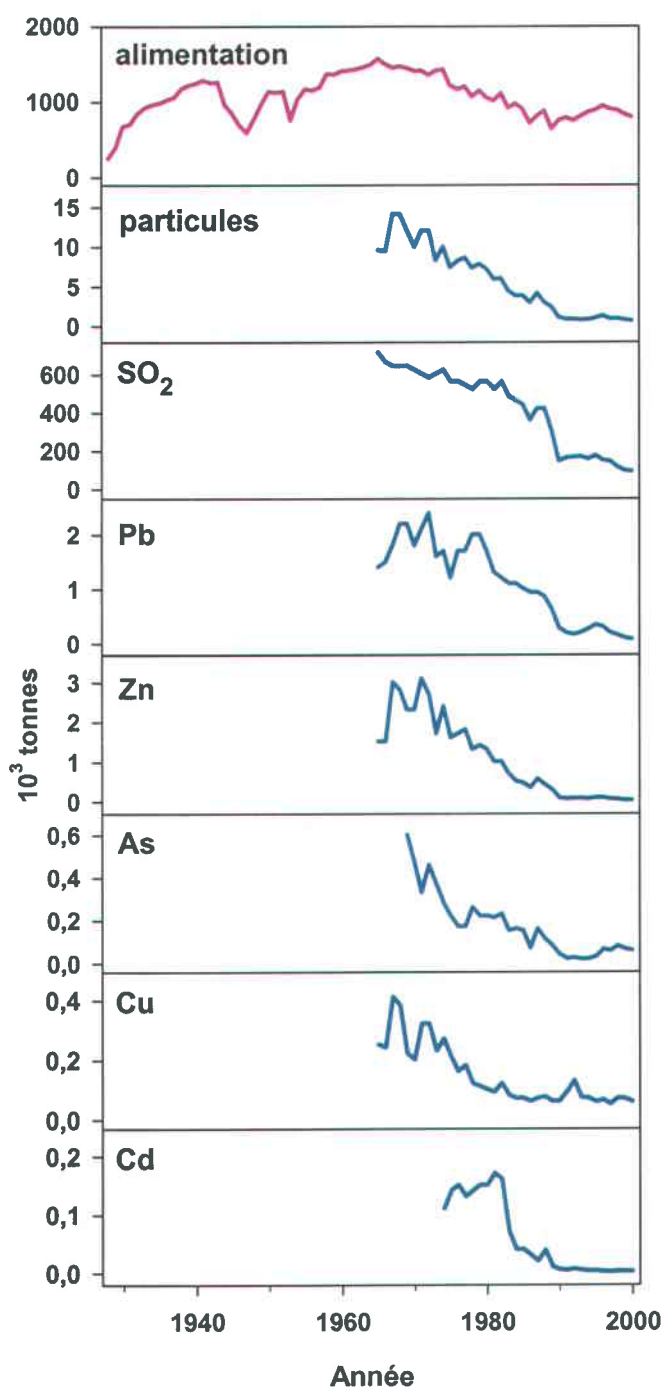
La compagnie Noranda Inc. figure parmi les principales sociétés internationales d'exploitation minière et de métallurgie. Elle est l'un des plus grands producteurs de zinc et de nickel au monde, mais produit également du cuivre, de l'aluminium, du plomb, de l'argent, de l'or, de l'acide sulfurique et du nickel. Parmi ses activités, elle recycle également le cuivre, le nickel et autres métaux. Quant à la fonderie Horne de Rouyn-Noranda, sa capacité annuelle de traitement est de 850 000 tonnes de matériaux contenant du cuivre. Environ 30% des matières traitées actuellement à la fonderie sont issues des mines de Noranda, incluant Louvicourt. À titre indicatif, la fonderie a traité 702 000 tonnes de matériau renfermant du cuivre, 86 000 tonnes de matériaux précieux recyclés, produisant 182 000 tonnes d'anodes de Cu et 550 000 tonnes d'acide sulfurique en 2000.



Aperçu historique

Mines Noranda fut constitué en société en 1922. Quant à la fonderie Horne, sa production débute en 1927. Deux grèves ont diminué d'environ 50% la production hivernale : en 1946-47 (3 mois) et 1953-54 (6 mois). L'effet se retrouve au niveau de la courbe d'alimentation en minerais de l'usine, où l'on observe 2 creux (figure 2.1). À l'origine, l'alimentation en énergie de la fonderie est assurée par la combustion du charbon, avant qu'elle ne soit convertie à l'électricité, probablement dans les années 60 (cette information n'est pas publique). Le charbon a cependant toujours été utilisé dans le procédé de production, afin de produire de la chaleur dans les fours à reverbération, et aujourd'hui, en de plus faibles quantités, dans les réacteurs (~0,5 t/m/h). Jusqu'en 1976, l'essentiel de l'alimentation en minerais de la fonderie provient de sulfures d'Abitibi ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 0.91 et 1.04; Carignan & Gariépy, 1995). Cette décennie voit également une diminution des activités de l'usine, qui devient une fonderie de service. Elle traite alors, en plus des sulfures d'Abitibi, des sulfures provenant de partout dans le monde, surtout d'Europe. Au milieu des années 80, l'usine ne traite plus seulement des minerais, mais commence le recyclage des métaux, en particulier des composantes d'ordinateur, qui contiennent peu de Pb. Dans la même période, le gouvernement exige une diminution des émissions de métaux: en l'an 2000, les émissions de dioxyde de soufre SO_2 doivent être inférieures de 80% à celles de 1980. L'usine satisfait à ces exigences (figure 2.1) grâce en partie à la mise en fonction du processus continu de fusion remplaçant les fournaies de réverbération, réduisant les coûts et permettant la réduction de l'anhydride sulfureux, ainsi que des émissions de particules. En 1997, la mise en place d'un convertisseur réduit encore les émissions. Aujourd'hui, l'usine satisfait aux normes, mais il arrive de manière ponctuelle que les émissions de SO_2 leur soient supérieures. En 2002, à la mise en place de la dernière phase du projet, la fixation du SO_2 devait dépasser 90%.

La fonderie Horne de Noranda



www.noranda.com
Noranda Inc.

Transport atmosphérique

Étant donné que la dispersion des polluants se fait via l'atmosphère, les vents jouent un rôle important dans ce processus. La répartition de la direction des vents dominants est présentée à la figure 2.2. Elle varie en fonction des saisons ou des systèmes atmosphériques.

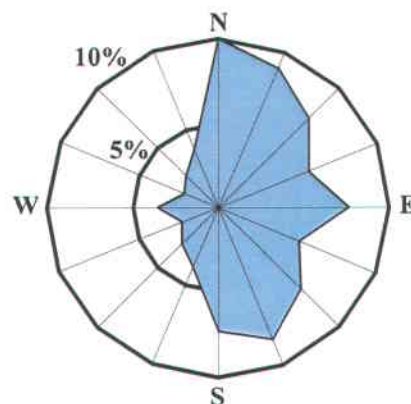


Figure 2.2 : Direction des vents à Rouyn-Noranda, sur une base annuelle (1954-1993).
Noranda Inc.

Figure 2.1 : Historique de l'alimentation en minerai et des émissions de la fonderie Horne.

Encadré 2 : La fonderie Horne de Noranda (suite)

3. Analyses et méthodes

3.1 Sites d'étude

La sélection des lacs et des sites de prélèvement des carottes reste une étape délicate qui détermine pour une large part la consistance d'une étude (i.e. reproductibilité, extrapolation, etc.). En particulier, afin de quantifier des sources de Pb atmosphérique sur une base historique, on doit pouvoir s'assurer que sa distribution dans les sédiments n'a pas été modifiée de façon appréciable par des processus de diagenèse. Une condition essentielle de la mise en évidence des différentes sources est également que leurs signatures isotopiques de plomb soient suffisamment différentes pour permettre une bonne discrimination. L'ensemble de ces considérations a guidé la sélection des sites/lacs dont les sédiments font l'objet de la présente étude.

Au total, on a sélectionné cinq lacs de tête oligotrophes situés sur le Bouclier canadien. L'un d'eux est localisé dans la région de Québec (lac Tantaré), tandis que les quatre autres sont situés le long d'un axe Ouest-Est comprenant la fonderie de cuivre Horne (Noranda Inc.), située à Rouyn-Noranda: ce sont les lacs Despériers, Vose, Carpe et N56. La localisation de ces lacs est illustrée dans les articles 2 (figure 2) et 3 (figure 1) ; leurs caractéristiques générales sont données dans le tableau 3.1, tandis que la figure 3.1 présente leurs bathymétries. Les bassins versants de tous ces lacs sont inhabités, et ont été peu ou pas perturbés par des feux de forêt ou des coupes de bois durant les cent dernières années. De plus, les dépôts atmosphériques y sont la seule source de contamination. Excepté pour le lac à la Carpe, les activités de bioturbation et de bioirrigation y sont faibles ou nulles. Par ailleurs, les lacs présentent un ratio surface du lac *versus* surface du bassin versant élevé en vue de révéler les apports de Pb par la voie atmosphérique. Un aperçu du contexte géologique de cette étude est présenté en encadré (encadré 3).

Tableau 3.1 : Localisation et caractéristiques générales des lacs de l'étude. L'acronyme MITE-RN désigne un projet de recherche sur la diagenèse des métaux du réseau de recherche MITE-RN (Metals In The Environment) du CRSNG. Dans le cadre du projet MITE, la carotte est datée et on a mesuré les profils de concentrations sédimentaires et porales de plusieurs éléments majeurs et métaux traces incluant le Pb.

	Despériers	Vose	Carpe	N56	Tantaré
localisation	48°11'N 79°09'W	48°28'N 78°50'W	48°45'N 76°43'W	48°00'N 75°24'W	47°04'N 71°32'W
altitude (m)	418	350	395	440	450
superficie du lac (km²)	0.10	0.12	0.51	0.80	1.1
superficie bassin versant (km²)		4.5	2.62	1.21	9.2
volume (10⁶ m³)	0.51	0.85	1.75	0.75	1.08
profondeur maximum (m)	14	17	10	10	15
profondeur moyenne (m)	5.1	6.7	2.8	2.8	7.4
pH (colonne d'eau)	5.9	6.4-6.7	5.7	6.0-6.3	5.3-5.6
hypolimnion	anoxie saisonnière	anoxie saisonnière	oxique	anoxie saisonnière	oxique
porosité du sédiment	0.97-0.99	0.97-0.99	0.91-0.97	0.86-0.98	0.95-0.98
bioturbation du sédiment	non	non	oui	non	négligeable
provenance des échantillons					
sédiments	(a) 2001	(a) 2000	(b) 2002	(a) 1999	(c) 1997
eaux porales	(a) 2001	(b) 2002	-	(a) 1999	(c) 1997-99

(a) = MITE-RN

(b) = cette étude

(c) = Alfaro de la Torre & Tessier, 2002

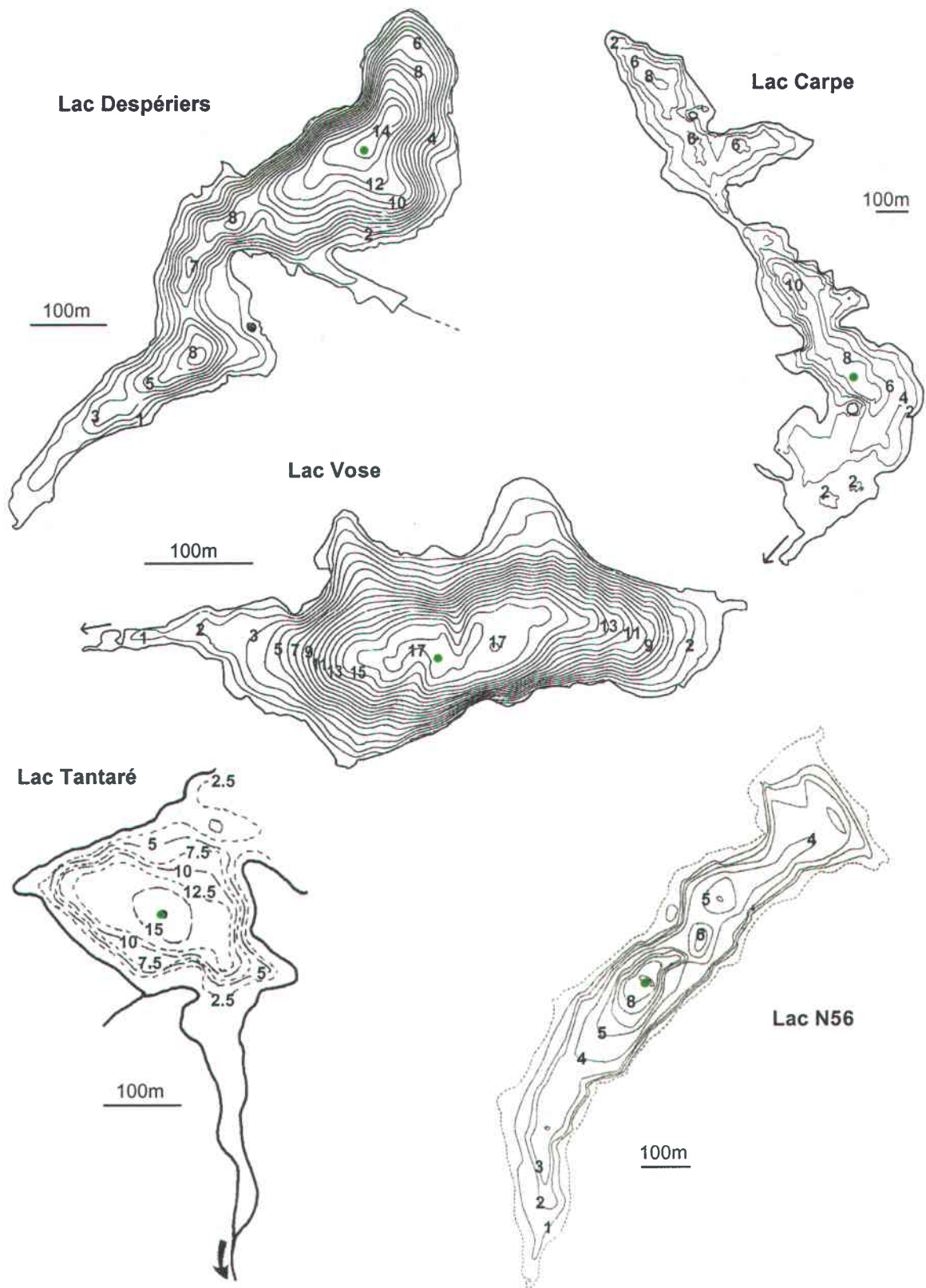


Figure 3.1 : Cartes bathymétriques des 5 lacs de l'étude (L. Tantaré, L. Despériers, L. Vose, L. Carpe, L. N56). Les points verts indiquent les zones d'échantillonnage.

Assises géologiques des lieux d'études : quelques aspects

La région abitibienne a pour assise, non sans intérêt par ailleurs, le noyau archéen du Lac Supérieur. Dans son ensemble, il s'étend de Povungnituk, au nord, jusqu'à la réserve de La Vérendrye, au sud. Alors qu'il couvre une part importante du Canada à l'ouest, ce noyau s'étend au Québec jusqu'à Schefferville. Par ailleurs, si la portion nord du noyau est caractérisée par des assemblages granitiques, les régions de Rouyn-Noranda et de Val-d'Or, ont pour assises des roches d'origine volcanique et sédimentaire dont certaines ont été datées à 2.7 Ga. Le patron général, constitué d'une suite emboutie d'arcs insulaires et d'édifices granitiques, souligne les multiples accrétiens à l'origine du noyau du Lac Supérieur.



Figure 3.2 : Géologie du Québec.

A quelques kilomètres de la ville de Québec, au nord du Saint-Laurent, la province de Grenville, un socle rocheux dont l'âge des plus vieilles roches est un peu supérieur à 1 milliard d'années, occupe une bande d'environ 400 km de large (figure 3.2). Il s'agit de roches ultramétamorphiques (faciès des amphibolites et des granulites) mises en place lors du télescopage continental, incluant des arcs insulaires. L'orogénèse donnera naissance à une chaîne de montagne plus imposante encore que celle de l'Himalaya actuel, communément dénommée *les Laurentides*.

Plus récemment dans l'histoire géologique, des calottes glaciaires continentales ont envahi depuis le centre du Québec l'ensemble du territoire pour s'étendre jusqu'à la ville de New York au moment de l'optimum glaciaire (i.e. vers 18 ka). Dans sa mouvance, le glacier a érodé, transporté et déposé à sa base une quantité considérable de débris rocheux : les tills. D'autres structures, plus imposantes encore témoignent de la dynamique glaciaire lors de son retrait : la moraine de Sakami au sud-ouest de Rouyn-Noranda et celle d'Harricana plus au nord. Ces structures linéaires datées à 9 ka représentent la position du front du glacier au moment du retrait. Dans la région du lac Tantaré, la glace s'est retirée plus tôt : vers 12 ka (Bourque, 1999).

Encadré 3 : Assises géologiques des lieux d'études : quelques aspects

3.2 Échantillonnages

Le carottage des sédiments a été effectué dans la zone la plus profonde de chaque lac, par des plongeurs utilisant des tubes de plexiglas de diamètre interne de 9.5 ou 12 cm. Les carottes ont été par la suite extrudées et sectionnées à des intervalles de 0.5 cm de la surface du sédiment à 10 cm, et à des intervalles de 1 cm de 10 cm à 28 cm. Les tranches ont été placées dans des pots de plastique de 100 mL, gardées dans une glacière pendant leur transport, puis congelées jusqu'à leur lyophilisation.

Dans tous les lacs, à l'exception du lac Carpe, on a prélevé des eaux interstitielles pour la mesure de divers paramètres : pH, Pb, Ca, Fe, Mg, Mn, sulfure, SO_4^{2-} , C organique et inorganique. À cette fin, 3 échantillonneurs en acrylique (dialyseurs de résolution verticale de 1 cm ; 2 colonnes de cellules de 4 mL) étaient déployés et laissés en place durant 2 à 3 semaines. La préparation des dialyseurs (dégazage avec N_2 ; remplissage des cellules avec de l'eau MilliQ, couverture avec une membrane : Gelman HT-200; 0.2 μm) suivait les procédures décrites par Alfaro de la Torre et Tessier (2002). Lors de leur récupération, les échantillons pour le Pb et les cations majeurs ont été prélevés en perçant la membrane couvrant les cellules avec une pipette Gilson munie d'un embout de plastique lavé à l'acide, puis injectés dans des bouteilles de 10 mL en polyéthylène haute densité (HDPE) préalablement lavées et acidifiées (45 μL de 1.5 M HNO_3 ; Seastar). Les échantillons témoins ont été préparés sur le terrain en injectant de l'eau ultrapure dans des bouteilles contenant les mêmes réactifs. Les procédures utilisées pour prélever les échantillons pour S(-II), SO_4^{2-} , le C organique et inorganique et le pH sont décrites en détail par Alfaro de la Torre et Tessier (2002).

3.3 Méthodes d'analyse

3.3.1 Dans les eaux interstitielles

Plomb : Les concentrations de Pb dans les eaux interstitielles ont été mesurées par spectrométrie d'absorption au four au graphite (GFAAS; Perkin-Elmer SIMAA 6000; correction Zeeman) ainsi qu'à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à un plasma

induit par haute fréquence (ICP-MS). Les détails concernant ces deux techniques sont donnés dans les articles 1 (section 2) et 3 (section “material and methods”) de la thèse.

Autres mesures: Les méthodes utilisées pour les autres mesures effectuées dans les eaux interstitielles (pH, Ca, Fe, Mg, Mn, sulfure, SO_4^{2-} , C organique et inorganique) sont décrites en détail par Alfaro-De La Torre et Tessier (2002).

3.3.2 Dans le sédiment

Datations : Pour chaque lac, une partie des échantillons de sédiment lyophilisés a été placée dans des tubes d’Al scellés, à des fins de datation. Après au moins 1 mois, afin de permettre à l’équilibre séculaire de ^{222}Rn et ^{214}Pb avec ^{226}Ra d’être atteint, les concentrations de ^{137}Cs , ^{241}Am et ^{210}Pb ont été mesurées par spectrométrie gamma, et corrigées pour l’absorption et la géométrie des échantillons tel que décrit par Carignan *et al.* (1994). L’activité non-supportée de ^{210}Pb a été obtenue par soustraction, à l’activité totale de ^{210}Pb , de l’activité de ^{210}Pb supportée par ^{226}Ra , telle que mesurée par l’activité de ^{214}Pb à l’équilibre séculaire. La chronologie au ^{210}Pb des carottes de sédiment des lacs Tantaré, Vose, Carpe et N56 a été établie en utilisant le modèle CRS (constant rate of supply) décrit par Robbins (1978). Dans le lac Carpe, un mélange des sédiments est évident dans les 5 premiers centimètres (*c.f.*, article 3, matériel supplémentaire). Dans le cas du lac Despériers, les dates fournies par les modèles CRS et CIC (constant initial concentration) sont en désaccord avec l’historique connu des émissions de plomb dans la région et avec l’emplacement du pic marqué de ^{137}Cs . Dans ce cas, nous avons établi une chronologie basée sur la position du pic de ^{137}Cs , en supposant un taux de sédimentation constant (*c.f.*, article 3, matériel supplémentaire). Le tableau A1 de l’annexe fournit les concentrations de ^{210}Pb non supporté et de ^{137}Cs mesurées dans les sédiments des cinq lacs de l’étude, ainsi que la chronologie utilisée.

Plomb : Pour l’analyse du Pb sédimentaire total, on a procédé à des minéralisations acides sur plaque ou au micro-onde. Les procédures utilisées pour la digestion du Pb sédimentaire total et labile sont exposées en détail dans les sections matériel et méthode des trois articles. Les concentrations de plomb ont par la suite été mesurées par

spectrométrie d'émission atomique avec ionisation par plasma induit par couplage haute fréquence (ICP-OES) ou d'un spectromètre de masse couplé à un plasma induit par haute fréquence (ICP-MS), tel que décrit dans la section matériel et méthode des articles.

Isotopes stables de Pb : L'analyse des isotopes stables de plomb (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) a été effectuée par ICP-MS sur les échantillons minéralisés, selon les procédures décrites dans les articles 2 et 3 (sections 2.1 et analyses, respectivement).

Autres mesures : Les méthodes utilisées pour les autres mesures effectuées sur les solides (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, N total, C total) sont décrites en détail par Alfaro-De La Torre et Tessier (2002).

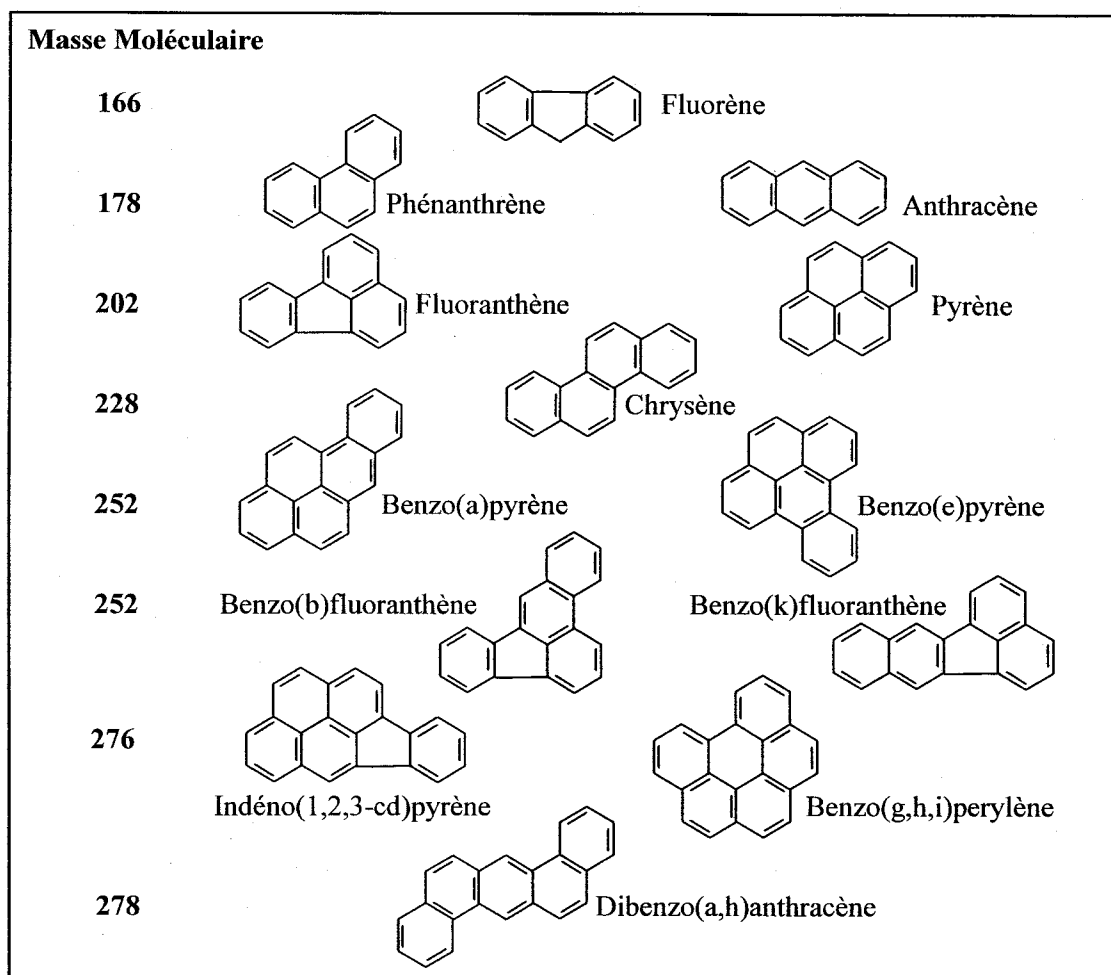


Figure 3.3 : Formule chimique et poids moléculaire des 13 HAP parents analysés.

HAP : Pour chacun des cinq lacs, les concentrations sédimentaires des 13 HAP parents présentés à la figure 3.3 ont été mesurées, après une extraction au sohxlet avec du dichlorométhane, à l'aide d'un chromatographe, couplé à un spectromètre de masse (GC-MS), selon les procédures décrites dans l'article 2 (section 2.2).

3.4 Méthode de calcul de la contribution diagénétique au profil de Pb sédimentaire

Les profils de Pb sédimentaire (*e.g.*, article 1, figure 2; article 3, figure 3) que l'on mesure sont le résultat :

- i) des variations temporelles de dépôt de plomb à la surface des sédiments (c'est cette information que l'on recherche particulièrement),
- ii) des processus physiques et biologiques qui mélangent les sédiments (*cf.*, encadré 1),
- iii) des réactions qui ajoutent ou enlèvent du plomb au sédiment.

Dans le cadre de cette étude, seuls les profils sédimentaires du lac Carpe présentaient des évidences de bioturbation importante (*c.f.*, article 3, section "material and methods"); les eaux porales n'ont pas été analysées dans ce lac. Le lac Tantaré renferme quant à lui une faible population benthique, dont l'activité a une influence négligeable sur les profils sédimentaires (*c.f.*, article 1, section 1). Pour ce qui concerne les lacs Despériers, Vose et N56, tous trois voient leur hypolimnion devenir anoxique de façon saisonnière, une propriété qui prévient l'installation d'une population benthique dans les zones les plus profondes du lac, où nous avons échantillonné. L'absence de preuves de bioturbation dans ces lacs est discutée dans l'article 3 (section "material and methods").

Dans les sédiments complets (*c.à.d.* incluant l'eau et le solide), on calcule que >99.99% du plomb est associé à la phase solide. Ceci implique que tout changement perceptible des concentrations de Pb dans le solide se traduira par des changements des concentrations importants dans les eaux porales. Ces dernières sont donc des indicateurs sensibles des réactions diagénétiques qui affectent le Pb solide. Pour cette raison, des efforts importants ont été consacrés à la mesure du plomb dans les eaux porales.

Les profils de Pb mesurés dans les eaux porales (*e.g.*, article 1, figure 1 et article 3, figure 2) sont le résultat net du transport de Pb dissous par diffusion, biodiffusion et bioirrigation et des réactions qui ajoutent ou enlèvent du Pb aux eaux porales. Pour estimer les vitesses de ces réactions et quantifier la contribution de la diagenèse aux profils sédimentaires, l'utilisation de modèles s'avère une approche efficace. On présente ici un résumé de la méthode utilisée dans le cadre de ce projet ; des explications plus détaillées sont fournies dans l'article 1 (section 4.6), et dans le matériel supplémentaire de l'article 3.

Ainsi, en supposant que les profils de Pb dans l'eau interstitielle sont à l'état stationnaire, et que le transport par advection est négligeable, R_{net}^{Pb} , le taux net ($\text{mol cm}^3 \text{s}^{-1}$) de production (>0) ou de consommation (<0) du Pb dans les eaux interstitielles s'écrit (Boudreau, 1997) :

$$R_{net}^{Pb} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_s + D_B) \frac{\partial [Pb]}{\partial x} \right) - \phi \alpha ([Pb]_{tube} - [Pb]) \quad (9)$$

avec x la profondeur (positive sous l'interface sédiment-eau), ϕ la porosité du sédiment, D_s et D_B ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) respectivement les coefficients de diffusion effectif et de bioturbation, $[Pb]$ (mol L^{-1}) la concentration de Pb dans l'eau porale, α le coefficient de bioirrigation (sec^{-1}) et $[Pb]_{tube}$ (mol L^{-1}) la concentration de Pb dans les tubes formés par la population benthique (*c.f.*, encadré 1).

Afin de résoudre numériquement l'équation 9 pour R_{net}^{Pb} , on utilise le programme PROFILE développé par Berg *et al.* (1998). Celui-ci permet d'obtenir les valeurs de R_{net}^{Pb} sur des intervalles sédimentaires qui assurent, basé sur la méthode des moindres carrés, le meilleur accord entre les profils de Pb dans l'eau porale modélisés et expérimentaux. Les données d'entrée fournies au programme sont les valeurs mesurées de ϕ et la moyenne des profils de Pb dans les eaux interstitielles pour chaque lac. Ici, $D_s = \phi^2 D_w$ (Berner, 1980), où D_w représente le coefficient de diffusion représentatif des espèces de Pb présentes en solution à 4 °C, corrigé pour la température avec l'équation de Stokes-Einstein (Li & Gregory, 1974). Ces espèces de Pb dissous sont identifiées par des calculs de spéciation (effectués à l'aide programme WHAM 6; Tipping, 2002), prenant

en compte les divers paramètres mesurés dans les eaux porales (pH, Ca, Fe, Mg, Mn, sulfure, SO_4^{2-} , C organique et inorganique). Ils indiquent que, dans tous les lacs étudiés, la majorité du Pb ($\geq 82\%$) est associé à des complexes avec les acides humiques et fulviques. Les coefficients de diffusion de ces acides dans l'eau sont obtenus à partir de graphiques les représentant en fonction du pH et de la force ionique, dans Lead *et al.* (2000), pour des substances humiques de la rivière Suwannee. On suppose que le Pb associé à des acides humiques ou fulviques a le même coefficient de diffusion que ces acides. Dans le cas du lac Vose, on prend également en compte l'ion libre Pb^{2+} , qui représente en moyenne près de 4 % des espèces présentes; son coefficient de diffusion dans l'eau est obtenu de Li & Gregory (1974). On peut alors calculer un coefficient de diffusion composite, qui tient compte de la spéciation du plomb. Enfin, on peut évaluer D_B et α dans le lac Tantaré à partir d'informations sur la densité de sa population benthique (*c.f.*, article 1, section 4.1), tandis que pour les lacs Despériers, Vose et N56, D_B et α sont nuls en raison de l'absence de populations d'animaux benthiques aux sites d'échantillonnage.

De cette façon, le programme PROFILE permet de révéler, dans les eaux porales de chacun des lacs modélisés, la présence de zones de production/consommation de Pb. Puisque ces réactions sont couplées à celles de dissolution/fixation du Pb solide, les taux de réaction du Pb dans l'eau porale et le solide sont liés par :

$$R_{net}^{Pb} = \left(\frac{d[Pb]}{dt} \right)_{reaction} = -\frac{m}{\phi} \left(\frac{d\{Pb\}}{dt} \right)_{reaction} \quad (10)$$

où l'indice "réaction" indique le taux de réaction pour la production/consommation du Pb dans la phase liquide ($d[Pb]/dt$) et de dissolution/fixation du Pb dans la phase solide ($d\{Pb\}/dt$). À partir de cette relation, on peut estimer la concentration de Pb solide gagné ou perdu par une couche de sédiment durant son enfouissement jusqu'à atteindre la zone sous laquelle la diagenèse n'opère plus (considérée ici comme égale à 10 cm), ($\{Pb\}_{diag}$), à l'aide de l'équation 11 (Laforte *et al.*, 2005a ; article 3, Matériel Supplémentaire):

$$\{Pb\}_{diag} \approx -\sum_{x=0}^{x=x_i} R_{net}^{Pb} \frac{\phi}{m v_s} \Delta x \quad (11)$$

où x_i (≤ 10 cm) est la profondeur d'une tranche de sédiments, v_s la vitesse de sédimentation (cm sec^{-1}) et m la masse sèche de solide dans un intervalle de sédiment (g cm^{-3}). Dans l'hypothèse où le mélange de sédiments (bioturbation ou mélange physique) peut être considéré comme négligeable, le retrait du Pb diagénétique au profil de Pb sédimentaire fournit une estimation de l'historique de dépôt de ce métal au site d'échantillonnage. Le profil de Pb reconstitué (ou profil de "Pb historique") représente alors le profil de Pb sédimentaire tel qu'il apparaîtrait s'il n'avait pas été modifié par la diagénèse, dans l'hypothèse où les conditions dans l'eau porale n'ont pas changé. Ainsi, ce simple exercice permet d'estimer si un profil de Pb mesuré dans une carotte sédimentaire reflète convenablement la chronologie de dépôt du Pb à la surface du sédiment.

Notons, cependant, qu'il est aussi permis d'estimer le Pb sédimentaire tel qu'il apparaîtra une fois enfoui sous 10 cm, en utilisant l'équation 11, mais en sommant cette fois les termes entre $x = x_i$ (≤ 10 cm) et $x = 10$ (c.f., article 1, section 4.6). Le profil de Pb reconstitué (ou profil de "Pb après enfouissement") est alors fourni en ajoutant $\{Pb_{\text{diag}}\}$ aux concentrations de $\{Pb\}$ mesurées. Ces deux méthodes fournissent des conclusions généralement similaires quant à l'importance de la diagénèse en regard des enregistrements historiques.

3.5 Méthode de détermination et de calcul de différents types de Pb

Afin de calculer les contributions de différents types de Pb aux profils sédimentaires analysées dans les cinq lacs de l'étude (c.f., article 2, section 3.3; article 3, section "Inputs of main anthropogenic Pb types to lakes Despériers and Vose"), on utilise des équations de conservation de masses décrites par Gobeil *et al.* (1995) :

$$F_1 + F_2 + F_3 = 1 \quad (12)$$

$$\begin{aligned} & (^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})_1 \cdot F_1 + (^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})_2 \cdot F_2 + (^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})_3 \cdot F_3 + (^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})_4 \cdot F_4 \\ & = (^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})_{\text{mesuré}} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_1 \cdot F_1 + (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_2 \cdot F_2 + (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_3 \cdot F_3 + (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_4 \cdot F_4 \\ & = (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{mesuré}} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}
 & (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_1 \cdot F_1 + (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_2 \cdot F_2 + (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_3 \cdot F_3 + (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_4 \cdot F_4 \\
 & = (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{mesuré}}
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

F_1 , F_2 , F_3 et F_4 étant les fractions respectives des types de Pb 1, 2, 3 et 4, dans le cas de la présence de quatre types, les indices référant à ces types de Pb. En principe, on pourrait calculer les contributions de quatre types de Pb avec ces quatre équations, si elles étaient indépendantes. Cependant, en pratique, certains des rapports isotopiques sont corrélés (voir par exemple article 2, figure 3, et article 3, figure 4), ce qui réduit le nombre d'équations indépendantes. Si on fixe les valeurs des rapports isotopiques des types de Pb, la résolution des équations permet de trouver les valeurs des fractions F pour chaque profondeur. La multiplication de ces fractions par le flux de Pb total pour chaque point permet ensuite de reconstituer le profil du flux de Pb pour chacune des différentes sources.

Le choix des rapports isotopiques à utiliser dans les équations 13 à 15 pour les types de Pb est crucial. D'une part, les rapports isotopiques de *Pb pré-industriel* sont obtenus en considérant la portion des profils correspondant à cette période. D'ailleurs, les concentrations de plomb solide {Pb} et les rapports isotopiques sont peu variables à ces profondeurs. D'autre part, les rapports isotopiques des types de *Pb anthropiques* sont déterminés après examen des profils verticaux de {Pb} et des rapports isotopiques, ainsi que de la distribution de ces rapports isotopiques l'un en fonction de l'autre (e.g., $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$; $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). Cet examen visuel permet de déterminer le nombre de types de Pb anthropiques et de contraindre les valeurs de leurs rapports isotopiques. Le choix final des valeurs des rapports isotopiques des types de Pb anthropiques se fait en tenant compte des contraintes mentionnées ci-dessus, des valeurs connues dans la littérature pour différents types de Pb et de l'obtention de résultats raisonnables lors de la résolution des équations 12 à 15 (par exemple, pas de valeurs négatives de F).

4. Discussion

4.1 Diagenèse du plomb dans les sédiments lacustres du bouclier canadien

Globalement, cette étude a permis de mettre en évidence des traces de remobilisation du plomb dans la colonne sédimentaire de quatre lacs du bouclier canadien. Cependant, l'analyse des données démontre que l'influence de cette remobilisation sur les profils de Pb solide est négligeable. L'essentiel des variations historiques de dépôt de ce métal y est donc bien représenté.

4.1.1 Réactions responsables de la distribution du Pb dans les eaux porales

L'application du modèle de transport diagénétique PROFILE aux profils d'eau porales prélevés dans quatre des cinq lacs de l'étude (L. Tantaré, L. Despériers, L. Vose, L. N56) a permis de localiser, pour chacun d'eux, des zones de production et de consommation de plomb en solution (*c.f.*, article 1, figure 3; article 3, Matériel Supplémentaire, figure 1). Ainsi, dans tous les lacs, une production de Pb est observée sous l'interface sédiment-eau, s'étendant jusqu'à 1 à 10 cm de profondeur. Dans le cas où cette zone s'étend à moins de 10 cm (profondeur limite de l'étude), on observe plus bas une zone de consommation. Celle-ci s'étend généralement jusqu'en bas de la zone d'étude, excepté pour le lac Vose, où l'on note sous 2.5 cm une faible production de Pb (article 3, Matériel Supplémentaire, figure 1).

L'étude détaillée du lac Tantaré, présentée dans l'article 1, inclut l'analyse de prélèvements d'eaux interstitielles effectués en six occasions sur une période de deux ans, soit un ensemble de 18 profils de [Pb] (article 1, figure 1). Elle nous a permis d'identifier les réactions contrôlant les concentrations de plomb dissous dans ce lac (article 1, section 4.2). On a ainsi mis en évidence une mobilisation du plomb, dans la zone de production, par la dissolution réductive d'oxyhydroxydes de fer, tel qu'indiqué par la corrélation ($r^2 \geq 0.59$; $n=115$) observée entre les concentrations de Pb et de Fe dissous dans cette zone (article 1, figures 4 a,b,c et 5 a,b,c). Plus bas, la zone de consommation de Pb se distingue

par une augmentation des concentrations de sulfures $\Sigma S(-II)$ (article 1, figures 4 a,b,c et 5 a,b,c), associée à une sursaturation ($IAP > K_s$) des eaux porales pour $PbS(s)$ (article 1, figures 4 d,e,f et 5 d,e,f), des indices qui démontrent que le Pb est retiré de la phase liquide par la précipitation de sulfures de plomb.

L'étendue temporelle des données disponibles pour le lac Tantaré a également permis d'estimer, à partir de taux de consommation et de production de Pb fournis par PROFILE, des constantes de vitesse de réduction des oxyhydroxydes de Fe, d'adsorption de Pb sur ces derniers, ainsi que de précipitation de PbS (article 1, sections 4.3 et 4.4, tableau 2). À notre connaissance, ce type de mesure, dans des sédiments, est extrêmement rare. Taillefert & Gaillard (2002) ont rapporté une constante de vitesse d'adsorption de Pb, mais celle-ci s'appliquait à la colonne d'eau d'un lac stratifié; elle expliquait des profils de Pb dissous, colloïdal et particulaire. Wersin *et al.* (1991) ont quant à eux estimé une constante de vitesse de dissolution réductive d'oxyhydroxydes de Fe, en appliquant un modèle diagénétique à un profil de fer mesuré dans les eaux porales d'un lac alpin. Ainsi, les constantes estimées ici se révéleront utiles dans le cadre d'applications à des modèles diagénétiques qui requièrent ce type de données (Van Cappellen & Wang, 1995; Meysman *et al.*, 2003).

Pour les trois autres lacs, l'échantillonnage des eaux interstitielles n'a été réalisé qu'une seule fois. Il s'agit par ailleurs de lacs dont les hypolimnions deviennent périodiquement anoxiques, donc qui voient les caractéristiques chimiques à l'interface sédiment-eau changer régulièrement. De tels facteurs rendent plus délicate une étude poussée des réactions contrôlant la distribution du Pb dans les eaux porales. Ainsi, tel que le montre la figure A1 (a, b, g, h, m, n) de l'annexe, dans ces lacs, la corrélation entre les concentrations de Pb et de Fe dissous dans la zone de production de Pb est moins évidente que dans le lac Tantaré; le relargage du plomb par la dissolution d'oxyhydroxydes de Fe est donc moins clair. Par ailleurs, les eaux porales sont sous-saturées ($IAP < K_s$) en sulfures de plomb $PbS(s)$ à toutes les profondeurs (annexe, figure A1 e, k, q), donc la précipitation de ce solide n'explique pas la présence des zones de consommation de plomb. Dans l'ensemble, ces observations démontrent que nos

connaissances sur la diagenèse du plomb sont incomplètes. À l'évidence, ces profils ne sont pas à l'état stationnaire et afin d'effectuer une analyse détaillée des réactions responsables de la mobilisation du Pb dans ces lacs, un échantillonnage à diverses reprises serait nécessaire.

4.1.2 Diagenèse du Pb : son influence sur le profil sédimentaire

La figure 4.1 montre, pour les lacs Despériers, Vose, N56 et Tantaré, les concentrations de Pb diagénétique ($\{Pb\}_{diag}$) calculées avec l'équation 11, les profils de Pb sédimentaire mesurés ($\{Pb\}_{mes}$), ainsi que les profils de Pb reconstitués en soustrayant $\{Pb\}_{diag}$ de $\{Pb\}_{mes}$; ces derniers profils représentent la chronologie des dépôts de Pb à la surface des sédiments. On constate que les concentrations de Pb diagénétique calculées ($<16 \text{ nmol g}^{-1}$, 19 nmol g^{-1} , 204 nmol g^{-1} et 1.1 nmol g^{-1} , dans les lacs Tantaré, Despériers, Vose et N56, respectivement) sont dans tous les lacs faibles en regard des concentrations de Pb total mesuré pour la période industrielle. Dans tous les cas, la remobilisation du plomb au sein de la colonne sédimentaire est trop faible pour affecter significativement les profils sédimentaires. C'est la conclusion à laquelle nous arrivons dans l'article 1 (section 4.6) pour le lac Tantaré et dans l'article 3 (matériel supplémentaire) pour les lacs Despériers, Vose et N56. Ces lacs sont représentatifs de nombreux autres situés sur le bouclier canadien, et nos résultats contribuent donc à démontrer que le plomb est peu mobile dans ce type de sédiments lacustres.

Pourtant, les opinions concernant la mobilité du Pb étaient jusque là partagées, ceci malgré le succès de l'utilisation du ^{210}Pb pour la datation de sédiments (Koide *et al.*, 1972 ; Robbins, 1978 ; Appleby *et al.*, 1979 ; Oldfield & Appleby, 1984 ; Crusius & Anderson, 1991, 1995 ; Appleby, 1993). Ainsi, une remobilisation du Pb suivant son dépôt à la surface du sédiment a été suggérée par des profils de Pb ou ^{210}Pb dans les eaux porales de divers environnements aquatiques, incluant un réservoir d'eau douce (Benoit & Hemond, 1991), un lac de cratère (Viollier *et al.*, 1995), des lacs contaminés par des effluents miniers (Pedersen *et al.*, 1993 ; Widerlund *et al.*, 2002), le lac Supérieur (McKee *et al.*, 1989), le lac Érie (Matisoff *et al.*, 1980), l'estuaire du Saint-Laurent (Gobeil & Silverberg, 1989), la baie de San Francisco (Rivera-Duarte & Flegal, 1994), et

une rivière marécageuse (Van den Berg *et al.*, 1998). De même, des évidences de mobilisation de Pb ou de ^{210}Pb du sédiment vers l'eau surnageante ont été rapportées, dans un réservoir d'eau douce en période d'anoxie (Benoit & Hemond, 1990) et dans un lac des Adirondacks à la fin de la période de stratification estivale (White & Driscoll, 1985). D'un autre côté, plusieurs études suggèrent au contraire, comme on l'a démontré ici, que le plomb est plutôt immobile dans les sédiments. Ces travaux incluent l'analyse de profils de Pb dans des eaux porales (Carignan & Nriagu, 1985 ; Sakata, 1985 ; Morfett *et al.*, 1988 ; Davis & Galloway, 1993), mais aussi des mesures de variations temporelles de Pb (ou de ^{210}Pb) dissous dans des chambres benthiques (Sakata, 1985 ; Westerlund *et al.*, 1986) ou dans les eaux d'hypolimnions durant la stratification thermique (Talbot & Andren, 1984 ; Sigg, 1985). Cependant, il est à noter qu'aucune étude ne présentait jusque là un inventaire de mesures aussi détaillé que celui exposé dans le cadre de cette thèse. Malgré ces évidences de remobilisation de plomb, la contribution diagénétique de ce métal aux profils de Pb solide n'avait pas été évaluée de façon acceptable.

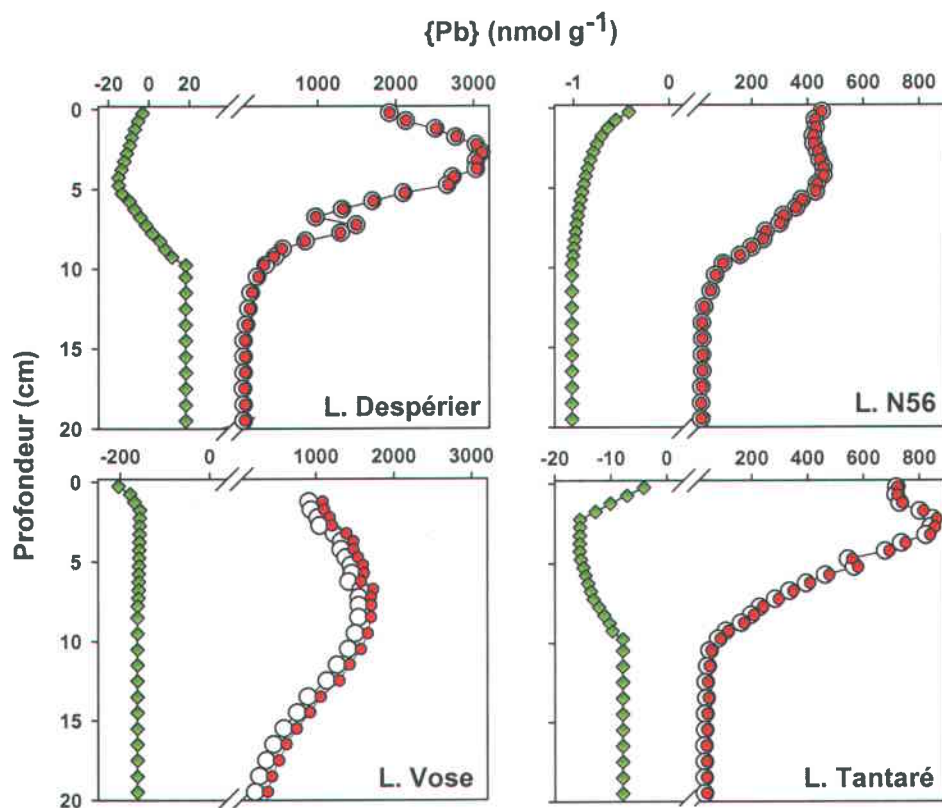


Figure 4.1 : Profils de concentrations de Pb diagénétique (losanges verts), de Pb total mesuré (cercles vides) dans les lacs Despériers, Vose, N56 et Tantaré. Les cercles rouges représentent la différence entre le Pb total et le Pb diagénétique.

4.2 Sources, inventaires et chronologie de déposition du Pb atmosphérique

4.2.1 Les sources de Pb atmosphérique au Québec au cours des 150 dernières années

Au sens large, cette étude nous a permis d'améliorer nos connaissances sur les sources, les trajets et les tendances temporelles du Pb atmosphérique d'origine anthropique en Amérique du Nord. Plus particulièrement, les articles 2 et 3 démontrent l'utilité des isotopes stables de Pb dans l'identification des sources de ce métal au Québec sur une base historique. Pour chacun des cinq lacs considérés, le Pb anthropique déposé dans les sédiments a pu être modélisé, en utilisant deux signatures isotopiques distinctes, selon la méthode exposée à la section 3.6 et plus spécifiquement dans les articles 2 (section 3.3) et 3 (section "Inputs of type 2 Pb to lakes Despériers and Vose"). Dans la même veine, on a pu reconstituer les flux atmosphériques pour divers types de Pb sur une base historique. L'ensemble s'accorde bien avec les données officielles disponibles, concernant la consommation de charbon et les émissions de Pb par la combustion d'essence au Pb au Canada et aux USA, ainsi que les émissions de Pb de la fonderie Horne.

En particulier, deux situations ont été dénotées. Lorsque les lacs ne sont pas soumis à une source locale ponctuelle majeure de Pb (*e.g.* lacs Tantaré et N56), une première répartition des types de plomb est observée. Dans le lac Tantaré, la distribution des rapports isotopiques selon la profondeur dans les sédiments, ainsi que les variations de ces mêmes rapports entre eux (diagrammes Pb-Pb), indiquent la présence de deux types de Pb anthropique, en plus d'un type de Pb naturel (article 2, figures 3 et 4, section 3.2). La modélisation, à l'aide des équations 12 à 15, nous a permis de reconstruire la chronologie des apports de chacun des types de Pb anthropiques à la surface des sédiments (article 2, figure 5a, section 3.3). Le premier type, que l'on associe majoritairement à la combustion du charbon ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.222$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0.495$), apparaît vers 1850. Il présente des flux maximaux vers 1955, puis un minimum dans les années 1970 et une augmentation par la suite. La correspondance des profils de Pb

modélisés pour cette source avec ceux des HAP en provenance de la combustion du charbon (article 2, figure 5a-b, section 3.4.1), ainsi qu'avec des données historiques de consommation de charbon au Canada et aux USA (article 2, figure 8a, section 3.4.2) confirment l'identification de ce type de Pb. Le second type anthropique de Pb est associé principalement, mais pas exclusivement, à la combustion d'essence au plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.179$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0.482$). Il comprend probablement aussi du Pb provenant des émissions d'autres sources d'origine industrielle (telles que des mines et des fonderies de métaux, des manufactures de piles, d'oxydes et de pigments à base de Pb, de verre au Pb et de ferro-alliages, des industries de produits métalliques, des cimenteries ou des incinérateurs de déchets) dont la signature serait similaire à celle de l'essence au Pb. Ce type de Pb apparaît vers 1880, et surpasse rapidement la combustion de charbon pour devenir la source majeure de dépôts atmosphériques de Pb sur le lac Tantaré, avec un maximum vers 1977 (article 2, figure 8b). Ces flux sont d'ailleurs en accord avec la chronologie des émissions de Pb par la combustion d'essence au Pb au Canada et aux USA (article 2, section 3.4.2). Bien que ces émissions aient commencé à diminuer à partir du milieu des années 1970, suite à une prise de conscience collective et à l'adoption de réglementations en Amérique du Nord, elles restent néanmoins, aujourd'hui encore, dominantes.

Pour ce qui concerne le lac N56, la distribution des rapports isotopiques y est semblable à celle du lac Tantaré (*c.f.*, article 3, section "Identifying the sources of anthropogenic Pb"), suggérant que les deux lacs ont été affectés par les mêmes deux sources anthropiques de Pb. Les flux modélisés de ces types de plomb pour le lac N56, présentés à la figure A2 de l'annexe, sont toutefois moins clairs que ceux obtenus pour le lac Tantaré. En particulier, les corrélations des flux modélisés avec la consommation d'essence (figure A2b) et les flux de HAP (figure A2a) sont moins bonnes qu'au lac Tantaré, surtout à partir de 1980. La raison de ces divergences n'est pas claire. Cependant, on peut noter que les concentrations de HAP mesurées dans les sédiments du lac N56 sont six fois plus faibles qu'au lac Tantaré, et probablement moins précises que celles mesurées dans les sédiments de ce lac.

La situation diffère dans le cas de lacs soumis à l'influence proximale d'une source ponctuelle majeure de plomb comme la fonderie Horne. Dans les lacs Despériers et Vose (situés respectivement à 10 et 25 km de Rouyn-Noranda), la répartition des rapports isotopiques nous a aussi permis d'identifier deux types de Pb anthropique (article 3, section "Identifying the sources of anthropogenic Pb"). Le premier, qui apparaît vers 1870-1880, est associé essentiellement à la combustion du charbon ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.299$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0.510$); nous n'avons pas été en mesure ici de séparer ce Pb de celui provenant de la combustion de l'essence. Un second type de Pb, attribué celui-là principalement aux émissions de la fonderie Horne ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0.993$; $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0.425$), apparaît au début du 20^{ème} siècle et présente un maximum dans les années 1975-1980 (article 3, figure 6). La chronologie des flux modélisés pour ce type de plomb est en accord avec les historiques d'émissions de Pb de la fonderie disponibles à partir de 1965. Par ailleurs, on remarque que dans ces lacs, la corrélation entre le Pb associé à la combustion et les HAP est moins bonne que celle mise en évidence au lac Tantaré (figure A3). Deux facteurs pourraient expliquer cette divergence. D'abord, ce plomb comprend une variété de sources liées à la combustion, dont les émissions en HAP sont différentes de celles du charbon. De plus, les flux calculés pour ce type de Pb sont beaucoup plus faibles (environ 10-15%) que ceux associés à la fonderie, un facteur qui pourrait contribuer à une moins bonne définition des flux modélisés pour cette source. À titre comparatif, le Pb provenant du charbon représente à Tantaré environ 20% de celui confondu de l'essence et des sources industrielles.

Identifier la signature de la fonderie Horne au lac Carpe est plus difficile qu'aux lacs Despériers et Vose (article 3, section "Identifying the sources of anthropogenic Pb"). En effet, la distance relativement importante de ce lac par rapport à l'usine (150 km) implique que les flux de plomb provenant de la combustion de l'essence au Pb ne peuvent y être négligés. Cependant, les valeurs de rapports isotopiques retrouvées dans la zone bioturbée (~5cm; article 3, figure 3; *e.g.*, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.163$) sont assez différentes de celles observées dans les lacs N56 et Tantaré (*e.g.*, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.178$) et attribuées principalement à l'essence au Pb, pour suggérer fortement la présence de Pb associé à la fonderie ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 0.997$) dans ce lac. Afin d'estimer les limites de la contribution de

la fonderie aux dépôts de Pb anthropique dans le lac Carpe, nous avons donc considéré deux situations extrêmes (*c.f.*, article 3, section "Limits on the smelter contribution to L. Carpe "). D'une part, la limite supérieure de la contribution de l'usine a été évaluée en considérant que le Pb provenant de l'essence contribue de façon négligeable aux dépôts; on a donc mené le calcul avec les deux signatures isotopiques dominantes identifiées pour les lacs Despériers et Vose. D'autre part, la limite inférieure de la contribution du Pb de la fonderie a été estimée sur une couche de sédiment de 11.5 cm (~50 ans), en considérant que le Pb provenant principalement de la combustion de charbon y est négligeable; on a donc uniquement pris en compte ici le Pb associé à l'usine ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0.993$) et celui associé à l'essence ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.178$). Nos calculs indiquent que le Pb associé à la fonderie Horne représente entre 5 et 34% des apports anthropiques totaux de Pb au lac Carpe.

De manière générale, soulignons que la correspondance relativement bonne entre les flux modélisés et les données historiques (*i.e.*, émissions de Pb de la fonderie Horne; consommation de charbon au Canada et aux USA) tend à démontrer que les signatures isotopiques de ces types de plomb ont relativement peu varié dans le temps, une situation observée malgré les changements survenus dans l'origine des matériaux utilisés. Ainsi, la provenance des minerais traités par la fonderie Horne a fluctué dans le temps, passant d'un approvisionnement essentiellement local jusqu'en 1976 à une diversification des sources après cette date. Quant à l'utilisation du charbon, elle est passée d'un usage majoritairement domestique à une utilisation principalement industrielle depuis les années 1970.

La diminution récente des concentrations de plomb total au sein de tous les lacs étudiés (article 2, figure 3 et article 3, figure 3) confirme, de manière générale, le succès des mesures prises depuis les années 1970 afin de réduire les émissions polluantes, que ce soit par exemple par l'élimination progressive des additifs de Pb dans l'essence, ou par les diverses mesures prises par des industries telles que la raffinerie Horne de Noranda pour réduire leurs émissions. Les résultats isotopiques de la présente étude permettent cependant de tirer des conclusions plus pointues sur l'efficacité des mesures prises pour

diminuer des sources précises de contamination dans une perspective de réduire encore davantage les émissions polluantes. Ainsi, nos résultats pour les lacs Despériers et Vose mettent en évidence une diminution prononcée des flux de Pb attribuables à la fonderie Horne. Aux lacs Tantaré et N56, la diminution du plomb lié à l'essence/industries est moins accentuée. Puisque l'essence au Pb ne peut plus être considérée comme la source majeure de Pb, la responsabilité d'autres sources industrielles doit être envisagée.

4.2.2 Inventaires anthropiques des différents types de plomb atmosphérique

Pour tous les lacs de l'étude, on a calculé les quantités totales de chaque type de Pb anthropique déposées dans les sédiments par unité de surface (ou apports atmosphériques cumulés ; I_{atm}^{Pb}) comme suit (Kada & Heit, 1992):

$$I_{atm}^{Pb} = A(Pb) \cdot \frac{I_{atm}^{210Pb}}{A(^{210}Pb)} \quad (16)$$

avec $A(Pb)$ et $A(^{210}Pb)$ les inventaires respectifs du type de Pb considéré et du ^{210}Pb non-supporté ($^{210}Pb_{un}$), (voir tableau 4.1). I_{atm}^{210Pb} (0.44 ± 0.05 Bq cm^{-2}) représente l'apport atmosphérique cumulé de $^{210}Pb_{un}$. Cette valeur est supposée identique aux inventaires de $^{210}Pb_{un}$ mesurés dans les sols du bouclier précambrien de l'est de l'Ontario (Cornett *et al.*, 1984). Cette procédure suppose que le Pb et le ^{210}Pb se conduisent de façon similaire. Elle permet de corriger les inventaires pour des processus qui varient entre lacs, tels que la réactivité du plomb avec les particules qui sédimentent, la redéposition de sédiment ("focussing"), les apports de Pb par le bassin versant ou les pertes par les tributaires. Ces résultats, présentés dans les articles 2 (section 3.5) et 3 (section "Regional anthropogenic Pb inventories") sont regroupés dans le tableau 4.1 et la figure 4.2.

L'influence géographique des émissions de la fonderie Horne de Rouyn-Noranda a pu être retracée, grâce aux rapports isotopiques de plomb, jusqu'à une distance de 150 km à l'Est (dans le lac Carpe). On note cependant une décroissance abrupte de la hauteur des inventaires de plomb attribués à l'usine entre les lacs Despériers et Carpe : ces inventaires sont de 1040 nmol cm^{-2} au lac Despériers, de 640 nmol cm^{-2} au lac Vose et de 9-94 nmol cm^{-2} au lac Carpe (article 3, section "Regional anthropogenic Pb inventories", figure 6).

Tableau 4.1 : Inventaires (A) et apports atmosphériques cumulés ($I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$) des divers types de plomb déposés dans chacun des lacs étudiés.

	Despériers	Vose	Carpe	N56	Tantaré
$A^{210}\text{Pb}$ (Bq cm^{-2})	0.27	0.75	0.89	0.54	0.35
A (combustion, surtout de charbon) (nmol cm^{-2})	92	139	361*	95	75
A (fonderie) (nmol cm^{-2})	650	1100	17** - 190*		
A (essence au Pb/ industries) (nmol cm^{-2})			340**	360	250
A (Pb anthropique total) (nmol cm^{-2})	740	1240	550	460	330
$I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$ (combustion, surtout de charbon) (nmol cm^{-2})	150	80	180*	80	90
$I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$ (fonderie) (nmol cm^{-2})	1040	640	9** - 94*		
$I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$ (essence au Pb/ industries) (nmol cm^{-2})			190**	300	310
$I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$ (Pb anthropique total) (nmol cm^{-2})	1180	720	270	380	400

* calculé avec les mêmes type de Pb que pour les lacs Despérier et Vose (fonderie et combustion)

** calculé pour la zone bioturbée, avec la signature du Pb provenant de la fonderie et de celui associé à l'essence au Pb/industries.

A partir des valeurs des inventaires du Pb émis par la fonderie Horne (tableau 4.1), nous avons estimé que la quantité totale de plomb déposé depuis 1927 dans un rayon de 150 km autour de l'usine a été de l'ordre de 16,000 à 31,000 tonnes. Cette quantité est inférieure à celle de $88,000 \pm 10,000$ tonnes estimée à partir des données d'émissions de Pb et d'alimentation en minerais fournies par la compagnie Noranda. Ainsi, seulement $19 \pm 2\%$ à $36 \pm 4\%$ des émissions de l'usine ont été déposées à l'intérieur d'un rayon de 150 km de l'usine. Cette conclusion est en accord avec les données isotopiques de Carignan & Gariépy (1995) pour des lichens qui suggèrent la présence de Pb émis par la fonderie jusqu'à une distance de 500 km au Nord de Rouyn-Noranda. Plus récemment, Telmer *et al.* (2004) ont estimé que de 15 à 19% du plomb émis par l'usine se dépose dans un rayon de 50 km de cette dernière, en concordance avec les données de la présente étude qui indiquent, pour cette même superficie, 10 à 12% des émissions. Ainsi, malgré les incertitudes inhérentes à de tels calculs, on démontre qu'une portion importante du métal émis par la fonderie est transportée à plus de 150 km de distance de cette dernière. Notons qu'il n'est pas exclu que du Pb sous la forme d'aérosols en provenance de l'usine se soit déposé dans le lac N56, même si nous n'avons pas été capable de le démontrer en raison de la présence relativement importante de Pb d'origine anthropique provenant d'autres sources dans ce lac.

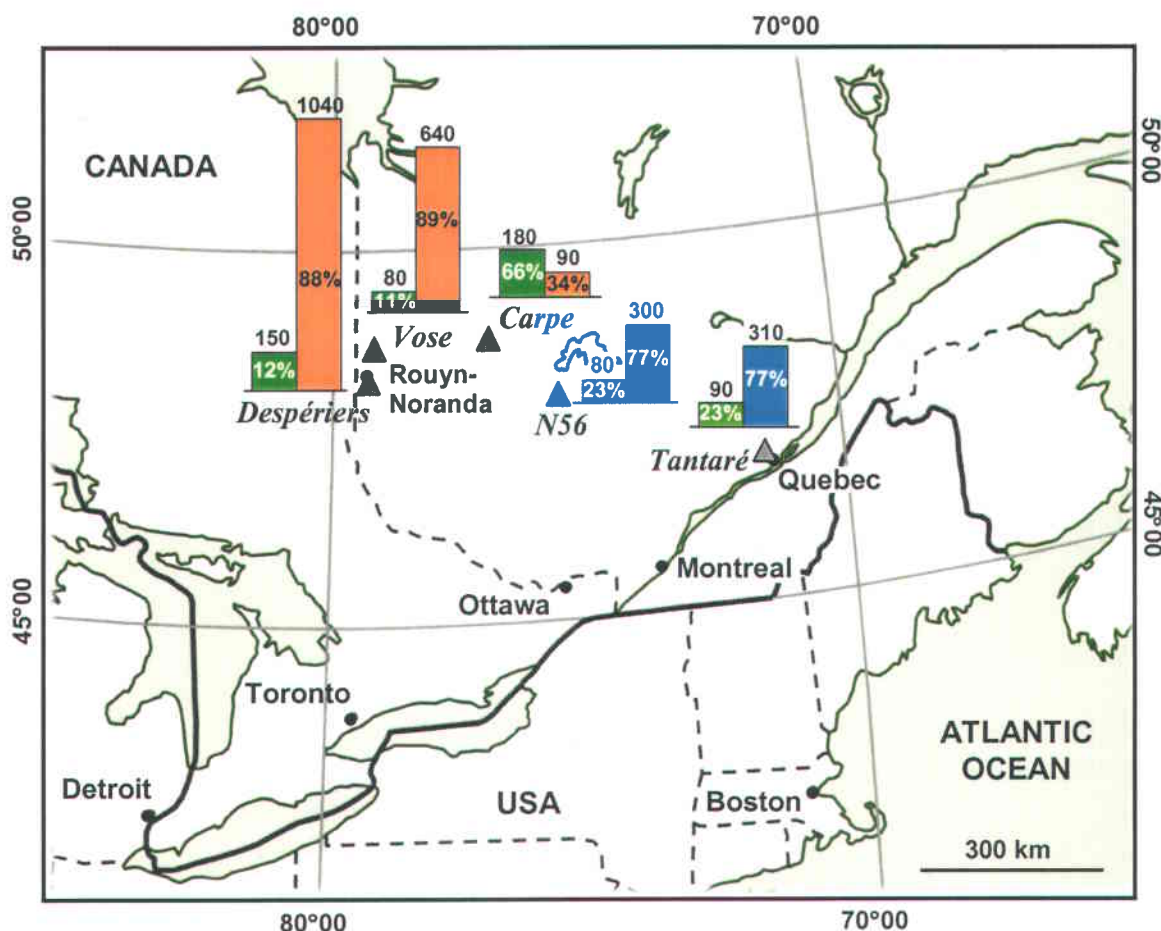


Figure 4.2 : Carte du Québec montrant la localisation des lacs Despériers, Vose, Carpe, N56 et Tantaré (indiqués par des triangles gris), les apports atmosphériques cumulés (I_{atm}^{Pb} , en nmol cm⁻²) des différents types de Pb anthropiques dans les sédiments de chacun des lacs et leurs proportions relatives (%). Le Pb issu principalement de la combustion du charbon est identifié par des barres vertes, celui issu de la fonderie est identifié par des barres oranges et celui issu de l'essence et de sources industrielles mal caractérisées par des barres bleues. Les valeurs présentées pour le lac Carpe correspondent à l'estimation supérieure de l'influence de l'usine.

Les lacs Tantaré et N56 présentent des inventaires similaires de Pb d'origine anthropique dans les sédiments, et ce pour les deux types de plomb identifiés. L'inventaire de Pb associé au mélange essence au plomb/industries s'élève en effet à 309 nmol g⁻¹ au lac Tantaré et à 363 nmol g⁻¹ au lac N56. De même, ceux du Pb provenant du charbon atteignent 92 nmol g⁻¹ au lac Tantaré et 95 nmol g⁻¹ au lac N56 (tableau 4.2). Ces inventaires sont beaucoup plus faibles que ceux attribuables aux émissions de la fonderie Horne dans les sédiments des lacs Despériers et Vose (figure 4.1). Ainsi, on peut conclure que cette fonderie a représenté une source importante d'émissions de Pb au Québec au

cours du vingtième siècle. Depuis 1927, elle aurait à elle seule émis une quantité de Pb ($88,000 \pm 10,000$ tonnes) équivalente à $29 \pm 3 \%$ de la totalité des émissions du Pb dû à la combustion de l'essence au Pb au Canada, évaluée sur la base de mesures annuelles ponctuelles, soit 305,000 t (Environnement Canada, 1985).

4.2.3 Origine géographique du plomb atmosphérique le long de la vallée du Saint-Laurent

Dans la vallée du Saint-Laurent, les masses d'air proviennent en partie des États-Unis, principalement des états de l'Est et du Midwest, ainsi que du Sud de l'Ontario (Ouellet & Jones, 1983). Cependant, on connaît mal l'importance relative du transport trans-frontalier au regard des émissions atmosphériques dans la vallée du Saint-Laurent. Au cours des trente dernières années, cette question a fait l'objet de débats récurrents. On a notamment suggéré que la combustion de charbon dans ces régions pourrait être responsable en grande partie de l'acidification des lacs de l'Est du Canada, en raison du transport sur de longues distances d'aérosols contenant des sulfates (Clair *et al.*, 1995; Dillon *et al.*, 1988; Dupont, 1992; Ouellet & Jones, 1983).

Sur la base de différences significatives entre les ratios isotopiques de Pb atmosphérique canadien et américain dans les années 1970-1980, époque pendant laquelle le Pb provenait essentiellement de la combustion de l'essence (article 2, Tableau 4), nous avons déterminé la contribution relative de ces deux pays aux dépôts de Pb dans les sédiments des lacs Tantaré et N56 à l'aide d'un modèle à deux composantes. Les résultats indiquent que, pendant la période mentionnée, 51% du Pb anthropique accumulé dans les sédiments du lac Tantaré (article 2, section 3.6) et entre 51% et 54% de celui accumulé dans les sédiments du lac N56 provenait des États-Unis. Ce résultat, de même que la similitude des inventaires de Pb associé au charbon et au mélange essence/industries (tableau 4.1) soulignent un patron de contamination similaire pour ces deux lacs, et ce malgré des situations géographiques différentes. En effet, le lac Tantaré est situé à seulement 40 km de la ville de Québec, un centre urbain majeur habité par une population d'environ 520, 000 habitants, alors que le lac N56 est quant à lui localisé plus au Nord, dans une zone isolée (voir figure 4.2). Nous mettons donc ici en évidence

l'importance du transport trans-frontalier de plomb par rapport aux contributions régionales. L'influence des émissions atmosphériques provenant des zones lourdement habitées et industrialisées, établies dans la région des Grands Lacs et dans l'Est des États-Unis, s'étend jusqu'à des lacs situés relativement loin au nord du fleuve Saint-Laurent. S'il s'avère que le comportement du plomb est représentatif d'autres contaminants associés à des aérosols, tels que des sulfures, nos résultats soutiendraient l'hypothèse selon laquelle l'acidification des lacs de l'Est Canadien trouverait en partie son origine dans le transport de contaminants en provenance des États Unis.

5. Conclusions et perspectives de recherche

Bien que des traces de remobilisation du plomb à partir des eaux porales aient été décelées dans quatre des lacs étudiés, nos résultats démontrent, dans tous les cas, que l'influence de la diagenèse sur les profils de Pb solide est négligeable. Ces derniers représentent ainsi de façon satisfaisante les variations historiques de dépôt de ce métal. Par ailleurs, comme les lacs étudiés ici sont représentatifs de nombreux autres situés sur le bouclier canadien, nos résultats contribuent à démontrer la faible mobilité du plomb dans ce type d'environnement. On peut considérer que les variations de concentrations observées dans les solides, pour peu que l'activité benthique soit faible, sont essentiellement le fruit de variations dans les sources historiques de ce métal. Ce résultat renforce le bien fondé de l'utilisation de profils de ^{210}Pb sédimentaire à des fins de datation. Il n'est cependant pas exclu qu'une redistribution significative du Pb sédimentaire puisse se produire dans des conditions géochimiques différentes. Ainsi, de futures études sur la diagenèse du Pb devraient inclure des mesures de plomb dans les eaux porales, et ce à plusieurs reprises, de même que des mesures de variables telles que les oxyhydroxydes de fer ou les sulfures dissous, qui semblent intervenir dans le relargage et la fixation du Pb. De même, l'étude de lacs anoxiques tels que ceux considérés dans cette étude à différentes périodes de l'année, permettrait d'appréhender de façon plus claire les phénomènes spécifiques à ces environnements dynamiques.

L'analyse des isotopes stables du plomb réalisée dans le cadre de cette étude, associée aux HAP et aux données historiques, nous a permis d'identifier les sources principales du plomb anthropique accumulé dans chacun des lacs considérés au cours des 150 dernières années. On a ainsi pu identifier trois sources majeures de ce métal dans la Province de Québec, soit la combustion de charbon, la combustion d'essence au plomb associée à des émissions industrielles, et, de façon plus ponctuelle, les émissions de la fonderie Horne. Ces sources, regroupées selon le lac considéré au sein de "types" de plomb, ont vu leurs flux quantifiés sur une base historique. On a également démontré la présence d'un transport trans-frontalier important ($\cong 50\%$) de plomb atmosphérique au

Nord du fleuve Saint-Laurent, et cerné la zone principale d'influence des émissions de la fonderie Horne.

Il est donc possible, grâce aux isotopes stables de plomb, d'estimer, au cours des 100 à 150 dernières années, les flux atmosphériques de différentes formes de Pb sur un lac, pour peu que celles-ci aient des signatures isotopiques suffisamment différentes. Dans ce contexte, l'utilisation de HAP en tant qu'agent de confirmation des sources de charbon semble profitable. De plus, les profils de sources de Pb déterminés dans cette thèse pourraient se révéler efficaces pour identifier les sources d'autres contaminants associés à des aérosols, en se basant sur le synchronisme de leur déposition dans les sédiments lacustres. Actuellement, des études comparatives prometteuses sont en cours en vue de définir les sources de métaux tels que le thallium (Laforte *et al.*, 2005a), l'indium (Laforte *et al.*, 2005b), ou l'argent (Renée Quirion, communication personnelle). Enfin, la méthode développée ici pourrait être appliquée à l'étude d'autres régions affectées par les émissions polluantes des fonderies de métaux. Un tel travail fournirait une vision plus globale de l'importance de la contamination générée par l'industrie minière et métallurgique canadienne.

BIBLIOGRAPHIE

- Alfaro-De la Torre, M.C. et Tessier, A. (2002): Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3549-3562.
- Alfonso, S., Grousset, F., Massé, L., et Tastet J.-P. (2001): A European lead isotope signal recorded from 6000 to 3000 years BP in coastal marshes (SW France). *Atmos. Environ.* **35**, 3595-3605.
- Aller, R.C. (1980): Quantifying solute distributions in the bioturbated zone of marine sediments by defining an average microenvironment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1955-1965.
- Aller, R.C. (1982): The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water. In *Animal-sediment relations. The biogenic alteration of sediments*. Ed. P.L. McCall et M.J.S. Tevesz. Chap.2. pp. 53-96.
- Appleby, P.G. (1993): Forward to the lead-210 dating anniversary series. *J. Paleolimnol.* **9**, 155-160.
- Appleby, P. G., Oldfield, F., Thompson, R. Huttunen, P. et Tolonen, K. (1979): ^{210}Pb dating of annually laminated lake sediments from Finland. *Nature* **280**, 53-55.
- Ault, W. A., Senechal, R. G. et Erlebach, W.E. (1970) : Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Environ. Sci. Technol.* **4**, 305-313.
- Banta, G.T., Holmer, M., Jensen, M.H. et E. Kristensen. (1999) : Effects of two polychaete worms, *Nereis diversicolor* and *Areniclola marina*, on aerobic and anaerobic decomposition in a sandy marine sediment. *Aquat. Microbiol. Ecol.* **19**, 189-204.
- Behymer, T.D. et Hites, R. A. (1988): Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1311-1319.
- Bellis, D., McLeod, C.W. et Satake, K. (2001): The potential of elemental and isotopic analysis of tree bark for discriminating sources of airborne lead contamination in the UK. *J. Environ. Monit.* **22**, 1311-1319.
- Benoit, G. et Hemond, H. F. (1990): ^{210}Po and ^{210}Pb remobilization from lake sediments in relation to iron and manganese cycling. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1224-1234.
- Benoit, G. et Hemond, H.F. (1991): Evidence for diffusive redistribution of ^{210}Pb in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1963-1975.
- Berg, P., Risgaard-Petersen, N. et Rysgaard, S. (1998) : Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1500-1510.

- Berg, P., Rysgaard S., Funch, P. et Sej, M.K. (2001): Effects of bioturbation on solutes and solids in marine sediments. *Aquat. Microb. Ecol.* **26**, 81-94.
- Berg, P., Rysgaard S., et Thamdrup B. (2003): Dynamic modelling of early diagenesis and nutrient cycling. A case study in an arctic marine sediment. *Am. J. Sci.* **303**, 905-955.
- Berner, R. A. (1980) : *Early Diagenesis*. Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Bindler, R., Renberg, I., Klaminder, J. et Emteryd, O. (2004): Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope ratios in pine and other environmental media. *Sci. Tot. Environ.* **319**, 173-183.
- Blais, J. M. (1996): Using isotopic tracers in lake sediments to assess atmospheric transport of lead in eastern Canada. *Water Air soil Pollut.* **92**, 329-342.
- Bollhöfer, A. et Rosman, K.J.R. (2000): Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 3251-3262.
- Bollhöfer, A. et Rosman, K.J.R. (2001): Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **65**, 1727-1740.
- Bollhöfer, A. et Rosman, K.J.R. (2002): The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the Southern and Northern Hemispheres. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **66**, 1375-1386.
- Boudreau, B. P. (1984) : On the equivalence of nonlocal and radial diffusion models for porewater irrigation. *J. Mar. Res.* **42**, 731-735.
- Boudreau, B. P. (1997) : *Diagenetic Models and their Implementation*. Springer-Verlag.
- Boudreau, B. P. (1999) : Metals and models: Diagenetic modeling in freshwater lacustrine sediments. *J. Paleontol.* **22**, 227-251.
- Bourque, P.-A. (1999) : Cours *Planète Terre*. Chapitre : Géodynamique externe. Université Laval. www.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/intro.pt/planete_terre.html
- Boutron, C.F. (1995): Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores. *Environ. Rev.* **3**, 1-28.
- Boutron, C.F., Görlach, U., Candelone, J.P., Bolshov. M.A. et Delmas, R.J. (1991): Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature (London)* **353**, 153-156.
- Brannvall, M.-L., Bindler, R., Emteryd, O. et Renberg, I. (2001): Four thousand years of atmospheric lead pollution in northern Europe: a summary from Swedish lake sediments. *J. Paleolim.* **25**, 421-435.

- Candelone, J.P., Hong, S., Pellone, C. et Boutron, C.F. (1995): Post industrial revolution changes in large scale atmospheric pollution of the Northern Hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *J. Geophys. Res.* **100**, 16605-16616.
- Carignan, J. et Gariépy, C. (1995): Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4427-4433.
- Carignan, R. et Nriagu, J. O. (1985): Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1753-1764.
- Carignan, J., Simonetti, A. et Gariépy, C. (2002): Dispersal of atmospheric lead in northeastern North America as recorded by epiphytic lichens. *Atmos. Env.*, **36**, 3759-3766.
- Carignan, R., Lorrain, S., et Lum, K.A. (1994): A 50-yr record of pollution by nutrients, trace metals, and organic chemicals in the St. Lawrence river. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **51**, 1088-1100.
- Chiaradia, M., Chenhall, B.E., Depers, A.M., Gulson, B.L. et Jones, B.G. (1997): Identification of historical lead sources in roof dusts and recent lake sediments from an industrialised area: indications from lead isotopes. *Sci. Total Environ.* **205**, 107-128.
- Chillrud, S.N., Hemming, S., Shuster, E.L., Simpson, H.J., Bopp, R.F., Ross, J.M., Pederson, D.C., Chaky, D.A., Tolley, L.-R. et Estabrooks, F. (2003): Stable lead isotopes, contaminant metals and radionuclides in upper Hudson River sediment cores: implications for improved time stratigraphy and transport processes. *Chem. Geol* **199**, 53-70.
- Chow, T.J. et Earl, J.L. (1972): Lead isotopes in North American coals. *Science* **176**, 510-511.
- Christensen, B., Vedel, A. et Kristensen, E. (2000): Carbon and nitrogen fluxes in sediment inhabited by suspension feeding (*Nereis diversicolor*) and non-suspension feeding (*N. virens*) polychaetes. *Mar. Ecol. Prog. Series.* **192**, 203-217.
- Crusius, J. et Anderson, R.F. (1991): Immobility of ^{210}Pb in Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 327-333.
- Crusius, J. et Anderson, R.F. (1995): Evaluating the mobility of ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{210}Pb from their distributions in laminated lake sediments. *J. Paleolimnol.* **13**, 119-141.
- Clair, T.A., Dillon, P.J., Ion, J., Jeffries, D.S., Papineau, M. et Vet, R.J. (1995): Regional precipitation and surface water chemistry trends in southeastern Canada (1983-

- 1991). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **52**, 197-212.
- Cornett, R.J., Chant, L. et Link, D. (1984): Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes. *Water Pollut. Res.* **19**, 97-109.
- Davis, A. et Galloway, J.N. (1993): Distribution of Pb between sediments and pore water in Woods Lake, Adirondack State Park, New York, U.S.A. *Appl. Geochem.* **8**, 51-65.
- Dillon, P.J., Lysis, M., Reid R. et Yap, D. (1988) : Ten-year trends in SO₄, nitrate and hydrogen deposition in central Ontario. *Atmos. Environ.* **22**, 901-905.
- Dupont J. (1992) : Québec lake survey: II. Origin and extent of acidification. *Water Air Soil Pollut.* **61**, 125-137.
- Environment Canada (1985) National Inventory of sources and releases of Lead (1982). Rapport EPS 5/HA/3.
- Ek, A.S. et Renberg, I. (2001): Heavy metal pollution and lake acidity changes caused by one thousand years of copper mining at Falun, central Sweden. *J. Paleolim.* **26**, 89-107.
- Erel, Y., Axelrod, T., Véron, A., Maher, Y., Katsafados, P., et Dayan, U. (2002): Transboundary atmospheric lead pollution. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3230-3233.
- Erel, Y., Dubowski, Y., Halicz, L., Erez, J. et Kaufman, A. (2001): Lead concentrations and isotopic ratios in the sediments of the Sea of Galilee. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 292-299.
- Evans, R.D. et Rigler, F.H. (1985): Long distance transport of atmospheric lead as measured by lake sediments. *Water Air Soil Pollut.* **24**, 141-151.
- Farmer, J.G., Mackenzie, A.B., Sugden, C.L., Edgar, P.J. et Eades L.J. (1997): A comparison of the historical lead pollution records in peat and freshwater lake sediments from central Scotland. *Water Air Soil Pollut.* **100**, 253-270.
- Farmer, J.G., Barber, D. et Andrews, J. (2003): Provenance of Late Quaternary ice-proximal sediments in the North Atlantic: Nd, Sr and Pb isotopic evidence. *Earth Planet. Sci. Lett.* **209**, 227-243.
- Flegal, A.R., Nriagu, J.O., Niemeyer, S. et Coales, K.H. (1989): Isotopic tracers of lead contamination in the Great Lakes. *Nature* **339**, 455-458.
- Franssens, M., Flament, P., Deboudt, K., Weis, D. et Perdrix, E. (2004): Evidencing lead deposition at the urban scale using "short-lived" isotopic signatures of the source term (Pb-Zn refinery). *Atmos. Environ.* **38**, 5157-5168.

- Gäbler, H.-E et Suckow, A. (2003): Chronology of anthropogenic heavy-metal fluxes and Pb isotope ratios derived from radiometrically dated lake sediments in northern Germany. *Water Air Soil Pollut.* **144**, 243-262.
- Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L. et McLean, R.A.N. (1982): Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmos. Environ.* **16**, 1677-1700.
- Gélinas, Y. et Schmit, F.-P. (1997): Extending the use of the stable lead isotope ratios as a tracer in bioavailability studies. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1968-1972.
- Gobeil, C. et Silverberg, N. (1989): Early diagenesis of lead in Laurentian Trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1889-1895.
- Gobeil, C., Johnson, W.J., MacDonald, R.W. et Shing Wong, C. (1995): Sources and burden of lead in St. Lawrence estuary sediments: isotopic evidence. *Environ. Sci. Technol.* **29**: 193-201.
- Graney, J.R., Halliday, A.N., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., Robbins, J.A. et Norton, S.A. (1995): Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1715-1728.
- Guerin, M.R. (1978): Energy sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. Dans: *Polycyclic hydrocarbons and cancer. Environment, chemistry and metabolism.*, Academic Press, New York. pp. 3-42.
- Haack, U., Kienholz, B., Reimann, C., Schneider, J. et Stumpfl, E.F. (2004): Isotopic composition of lead in moss and soil of the European arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2613-2622.
- Heyvaert, A.C., Reuter, J.E., Slotton, D.G. et Goldman, C.R. (2000): Paleolimnological reconstruction of historical atmospheric lead and mercury deposition at Lake Tahoe, California-Nevada. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3588-3597.
- Hopper, J.F. et Barrie, L.A (1988) : Regional and background aerosol trace elemental composition observed in eastern Canada. *Tellus* **40B**, 446-462.
- Hinrichs, J., Dellwig, O., et Brumsack, H.-J. (2002): Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin. *Appl. Geochem.* **17**, 621-632.
- Kada, J. et Heit, M. (1992) : The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd, and the radionuclides ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in lake sediments of the Adirondack region, USA. *Hydrobiologia* **246**, 231-241.
- Kaste, J.M., Friedland, A.J. et Sturup, S.. (2003): Using stable and radioactive isotopes to trace atmospherically deposited Pb in Montane forest soils. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3560-3567.

- Koide, M., Soutar, A. et Goldberg, E.D. (1972) : Marine geochronology with ^{210}Pb . *Earth Planet. Sci. Lett.* **14**, 442-446.
- Kristensen, E. (1988) : Benthic fauna and biogeochemical processes in marine sediments : microbial activities and fluxes. *Nitrogen cycling in coastal marine environments*. Ed. T.H. Blackburn et J. Sorensen. Chap. 12. Pp. 275-309.
- Labonne, M., Othman, D.B. et Luck, J.-M. (2001): Pb isotopes in mussels as tracers of metal sources and water movements in a lagoon (Thau Basin, S. France). *Chem. Geol.* **181**, 181-191.
- Laforte, L., Tessier, A., Gobeil, C. et Carignan, R. (2005a): Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* (en préparation).
- Laforte, L., Tessier, A., et Gobeil, C. (2005b): History and sources of Indium contamination revealed from the sediments of two Canadian Shield lakes. *Environ. Sci. Technol.* (en préparation).
- Lead, J.R., Wilkinson, K.J., Starchev, K., Canonica, S. et Buffle, J. (2000) : Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: Role of solution conditions. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1365-1369.
- Lepitre, M.E., Allen, D.M., Mortensen, J.K. et Gabites, J.E. (2003): Differentiating sources of dissolved lead in mine waters using stable lead isotope techniques, Sullivan Mine, British Columbia. *Water Resour. Res.* **39**, HWC 1/1-HWC 1/13.
- Li, Y.-H. et Gregory, S. (1974): Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703-714.
- Marinelli, R.L. (1994) : Effects of burrow ventilation on activities of a terebellid polychaete and silicate removal from sediment pore waters. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 303-317.
- Matissoff, G. et Wang, X. (1998) : Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1487-1499.
- Matisoff, G., Lindsay, A.H., Matis, S. et Soster, F.M. (1980): Trace metal mineral equilibria in Lake Erie sediments. *J. Great Lakes Res.* **6**, 353-366.
- McKee, J.D., Wilson, T.P., Long, D.T. et Owen, R.M. (1989): Pore water profiles and early diagenesis of Mn, Cu, and Pb in sediments from large lakes. *J. Great Lakes Res.* **15**, 68-83.
- Meysman, F.J.R., Middelburg, J.J., Herman, P.M.J. et Heip, C.H.R. (2003) : Reactive transport in surface sediments. II. Media: An object-oriented problem-solving environment for early diagenesis. *Comp. Geosci.* **29**, 301-318.

- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B. et Lewis, J.T. (1997): Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the Southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2277-2286.
- Monna, F., Petit, C., Guillaumet, J.-P., Jouffroy-Bapicot, I., Blanchot, C., Dominik, J., Losno, R., Richard, H., Lévêque, J. et Chateau, C. (2004): History and environmental impact of mining activity in celtic Aeduan territory recorded in a peat bog (Morvan, France). *Environ. Sci. Technol.* **38**, 665-673.
- Morfett, K., Davison, W. et Hamilton-Taylor, J. (1988): Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake. *Environ. Geol. Water Sci.* **11**, 107-114.
- Muñoz, P.N., et Salamanca, M. (2003): Input of atmospheric lead to marine sediments in a south-east Pacific coastal area (~36°S). *Mar. Environ. Res.* **55**, 335-357.
- Ng, A. et Patterson, C.C. (1982): Changes of lead and barium with time in California offshore basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2307-2321.
- Norton, S.A., Dillon, P.J., Evans, R.D., Mierle, G. et Kahl, J.S. (1990): The history of atmospheric deposition of Cd, Hg and Pb in North America: Evidence from lake and peat bog sediments. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **24**, 2989-2993.
- Novak, M., Emmanuel, S., Vile, M.A., Erel, Y., Véron, A., Paces, T., Wieder, R.K., Vanecek, M., Stepanova, M., Brizova, E. et Hovorka, J. (2003): Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 437-445.
- Nriagu, J.O. et Pacyna, J.M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.
- Nriagu, J.O. (1990): The rise and fall of leaded gasoline. *Sci. Total Environ.* **92**, 13-28.
- Oldfield, F. et Appleby, P.G. (1984): Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments. In *Lake Sediments and Environmental History* (eds. E. Y. Hawort and J. Lund), pp. 93-124. University of Minnesota Press, Minneapolis.
- Ouellet, M. et Jones, H. G. (1983): Paleolimnological evidence for the long-range atmospheric transport of acidic pollutants and heavy metals into the Province of Quebec, eastern Canada. *Can. J. Earth Sci.* **20**, 23-36.
- Outridge, P.M. (2000): Lead biogeochemistry in the littoral zones of south-central Ontario lakes, Canada, after the elimination of gasoline lead additives. *Water Air Soil Pollut.* **118**, 179-201.
- Outridge, P.M., Evans, R.D., Wagemann, R. et Stewart, R.E.A. (1997): Historical trends of heavy metals and stable lead isotopes in beluga (*Delphinapterus leucas*) and walrus (*Odobenus rosmarus rosmarus*) in the Canadian Arctic. *Sci. Total*

Environ. **203**, 209-219.

- Outridge, P.M., Hermanson, M.H. et Lockhart, W.L. (2002): Regional variations in atmospheric deposition and sources of anthropogenic lead in lake sediments across the Canadian Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3521-3531.
- Outridge, P.M. et Stewart, R.E.A. (1999): Stock discrimination of Atlantic walrus (*Odobenus rosmarus rosmarus*) in the eastern Canadian Arctic using lead isotope and element signatures in teeth. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **56**, 105-112.
- Pacyna, J.M., Scholtz, M.T. et Li, Y.F. (1995): Global budgets of trace metal sources. *Environ. Rev.* **3**, 145-159.
- Pedersen, T.F., Mueller, B., McNee, J.J. et Pelletier, C.A. (1993): The early diagenesis of submerged sulphide-rich mine tailings in Anderson Lake, Manitoba. *Can. J. Earth Sci.* **30**, 1099-1109.
- Planchon, F.A.M., Van de Velde, K., Rosman, K.J.R., Wolff, E.W., Ferrari, C.P. et Boutron, C.F. (2003): One hundred fifty-year record of lead isotopes in Antarctic snow from Coats Land. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 693-708.
- Rabinowitz, M. B. et Wetherill, G. W. (1972): Identifying sources of lead contamination by stable isotope techniques. *Environ. Sci. Technol.* **6**, 705-709.
- Rivera-Duarte, I. et Flegal, A. R. (1994): Benthic lead fluxes in San Francisco Bay, California, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3307-3313.
- Robbins, J. A. (1978): Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment* (ed. J. O. Nriagu), pp. 285-393. Elsevier.
- Rosman, K.J.R., Ly, C. et Steinnes, E. (1998): Spatial and temporal variation in isotopic composition of atmospheric lead in Norwegian moss. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2542-2546.
- Sakata, M. (1985): Diagenetic remobilization of manganese, iron, copper and lead in anoxic sediment of a freshwater pond. *Water Res.* **19**, 1033-1038.
- Sangster, D.F., Outridge, P.M. et Davis, W.J. (2000): Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environ. Rev.*, **8**, 115-147.
- Schwikowski, M., Barbante, C., Doering, T., Gaeggeler, H.W., Boutron, C., Schotterer, U., Tobler, L., Van de Velde, K., Ferrari, C., Cozzi, G., Rosman, R. et Cescon, P. (2004): Post-17th-century changes of european lead emissions recorded in high-altitude alpine snow and ice. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 957-964.
- Seen, A., Townsend, A., Atkinson, B., Ellison, J., Harrison, J. et Heijnis, H. (2004): Determining the history and sources of contaminants in sediments in the Tamar

- estuary, Tasmania, using ^{210}Pb dating and stable Pb isotope analyses. *Environ. Chem.* **1**, 49-54.
- Semlali, R.M., Van Oort, F., Denaix, L., et Loubet, M. (2001): Estimating distributions of endogenous and exogenous Pb in soils using Pb isotopic ratios. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4180-4188.
- Semlali, R.M., Dessogne, J.-B., Monna, F., Bolte, J., Azimi, S., Navarro, N., Denaix, L., Loubet, M., Château, C. et Van Oort, F. (2004): Modeling lead input and output in soils using lead isotopic geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1513-1521.
- Shirahata, H., Elias, R.W. et Patterson, C.C. (1980): Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic lead in sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 149-162.
- Shotyk, W., Weiss, D., Heisterkamp, M., Cheburkin, A.K., Appleby, P.G. et Adams, F.C. (2002): New peat bog record of atmospheric lead pollution in Switzerland: Pb concentrations, enrichment factors, isotopic composition, and organolead species. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3893-3900.
- Shotyk, W., Goodsite, M.E., Roos-Barracough, F., Frei, Heinemeier, J., Asmund, G., Lohse, C. et Hansen, T.S. (2003): Anthropogenic contributions to atmospheric Hg, Pb and As accumulation recorded by peat cores from southern Greenland and Denmark dated using the ^{14}C "bomb pulse curve". *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3991-4011.
- Sigg, L. (1985): Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles. In *Chemical Processes in Lakes* (ed. W. Stumm), pp. 283-310. Wiley Interscience.
- Simo, R., Grimalt, J. O. et Albaigés, J. (1997): Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2697-2700.
- Simonetti, A., Gariépy, C. et Carignan, J. (2000): Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 5-20.
- Simonetti, A., Gariépy, C. et Carignan, J. (2003): Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the stable Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens. *Atmos. Env.* **37**, 2853-2865.
- Simonetti, A., Gariépy, C., Banic, C.M., Tanabe, R. et Wong, H.K. (2004): Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Québec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3285-3294.
- Sturges, W.T. et Barrie, L.A. (1987): Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature* **329**: 144-146.

- Sturges, W.T. et Barrie, L.A. (1989a): Stable lead isotope ratios in arctic aerosols; evidence for the origin of arctic air pollution. *Atmos. Environ.* **23**: 2513-2519.
- Sturges, W.T. et Barrie, L.A. (1989b): The use of stable lead 206/207 isotope ratios and elemental composition to discriminate the origins of lead in aerosols at a rural site in eastern Canada. *Atmos. Environ.* **23**: 1645-1657.
- Taillefert, M. et Gaillard, J.-F. (2002): Reactive transport modeling of trace elements in the water column of a stratified lake: iron cycling and metal scavenging. *J. Hydrol.* **256**, 16-34.
- Takeda, K., Marumoto, K., Minamikawa, T., Sakugawa, H. et Fujiwara, K. (2000): Three-year determination of trace metals and the lead isotope ratio in rain and snow depositions collected in Higashi-Hiroshima, Japan. *Atmos. Environ.* **34**, 4525-4535.
- Talbot, R.W. et Andren, A.W. (1984): Seasonal variations of ^{210}Pb and ^{210}Po concentrations in an oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2053-2063.
- Telmer, K., Bonham-Carter, G.F., Kliza, D.A. et Hall, G.E.M. (2004): The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: Evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2961-2980.
- Teutsch, N., Erel, Y., Halcz, L. et Banin, A. (2001): Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2853-2864.
- Tera, O., Schwartzman, D. W. et Watkins, T. R. (1985): Identification of gasoline lead in children's blood using isotopic analysis. *Arch. Environ. Health* **40**, 120-123.
- Tipping, E. (2002): *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press.
- Tolosa, I., Bayona, J. M. et Albaijés, J. (1996): Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulphur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2495-2503.
- Toner, R.N., Frost, C.D. et Chamberlain, K.R. (2003): Isotopic identification of natural vs. anthropogenic sources of Pb in Laramie basin groundwaters, Wyoming, USA. *Environ. Geol.* **43**, 580-591.
- US EPA (1975): Scientific and Technical Assessment Report on Particulate Polycyclic Aromatic Organic Matter (PPOM). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA-600/6-75-001.

- Van Cappellen, P. et Gaillard, J-F. (1996): Biogeochemical dynamics in aquatic sediments. In *Reactive transport in porous media* (ed P.C. Lichtner, C.I. Steefel et E.H. Oelkers), *Reviews in Mineralogy* **34**, 336-376.
- Van Cappellen, P. and Wang, Y. (1995) Metal cycling in surface sediments: Modeling the interplay of transport and reaction. In *Metal Contaminated Sediments* (ed H. E. Allen), pp.21-64. Ann Arbor Press.
- Van Cappellen, P. et Wang, Y. (1996): Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. Sci.* **296**, 197-243.
- Van den Berg, G.A., Loch, J.P.G., Zwolsman, J.J.G. et Van der Heijdt, L.M. (1998): Non-steady state behaviour of heavy metals in contaminated freshwater sediments. *Water Res.* **37**, 39-46.
- Van de Flierdt, T., Frank, M., Halliday, A.N., Hein, J.R., Hattendorf, B., Günther, D. et Kubik, P.W. (2003): Lead isotopes in North Pacific deep water – implications for past changes in input sources and circulation patterns. *Earth Planet. Sci. Lett.* **209**, 149-164.
- Véron, A., Church, T.M., Patterson, C.C., Erel, Y. et Merrill, J.T. (1992): Continental origin and industrial sources of trace metals in the Northwest Atlantic Troposphere. *J. Atmos. Chem.* **14**, 339-351.
- Véron, A.J., Church, T.M., Flegal, A.R., Patterson, C.C. et Erel, Y. (1993): Response of lead cycling in the surface Sargasso Sea to changes in tropospheric input. *J. Geophys. Res.* **98**, 18269-18276.
- Véron, A., Church, T.M. et Flegal, A.R. (1998): Lead isotopes in the Western North Atlantic: transient tracers of pollutant lead inputs. *Environ. Res., Section A* **78**, 104-111.
- Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R. et Hamelin, B. (1999): Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmos. Environ.* **33**, 3377-3388.
- Veysseyre, A.M., Bollhofer, A.F., Rosman, K.J.R., Ferrari, C.P. et Boutron, C.F. (2001): Tracing the origin of pollution in French alpine snow and aerosols using lead isotopic ratios. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4463-4469.
- Viollier, E., Jézéquel, D., Michard, G., Pèpe, M., Sarazin, G. et Albéric, P. (1995): Geochemical study of a crater lake (Pavin Lake, France): Trace-element behaviour in the monimolimnion. *Chem. Geol.* **125**, 61-72.
- Wang, X. et Matisoff, G. (1997): Solute transport in sediments by a large freshwater oligochaete, *Branchiura sowerbyi*. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1926-1933.

- Wersin, P., Höhener, P., Giovanoli, R. et Stumm, W. (1991): Early diagenetic influences on iron transformations in a freshwater lake sediment. *Chem. Geol.* **90**, 233-252.
- Westerlund, S.F.G., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, A., Rutgers van der Loeff, M.M. et Sundby, B. (1986): Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1289-1296.
- White, J. R. et Driscoll, C. T. (1985): Lead cycling in an acidic Adirondack lake. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 1182-1187.
- Widerlund, A., Roos, P., Gunneriusson, L., Ingri, J. et Holmström, H. (2002): Early diagenesis and isotopic composition of lead in Lake Laisan, northern Sweden. *Chem. Geol.* **189**, 183-197.
- Zedeck, M.S. (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *J. Environ. Pathol. Toxicol.* **3**, 537-567.

SECTION 2

ARTICLES

ARTICLE 1

Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake

Céline Gallon¹, André Tessier^{1*}, Charles Gobeil¹ and Ma. Catalina Alfaro-De La Torre²

¹ INRS-ETE, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, G1V 4C7, Canada

² Facultad de Ciencias Quimicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosi, Mexico

Publié dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68** (17) : 3531-3545

* corresponding author:

tel: (418) 654-2632; fax: (418) 654-2600; e-mail: andre_tessier@inrs-ete.quebec.ca

RÉSUMÉ

Des profils de concentrations de plomb dans les eaux porales d'un lac du bouclier canadien ont été mesurés, en triplicatas, en six occasions. Les concentrations de plomb total ont également été mesurées, dans une carotte datée provenant du même site. Ces informations, ainsi qu'un ensemble étendu de données comprenant des mesures géochimiques dans les eaux porales et les sédiments, ainsi que les densités de populations benthiques, sont utilisées au sein d'un modèle diagénétique de transport-réaction, afin d'élucider le transport et la mobilisation du Pb dans ces sédiments. L'application du modèle indique la présence d'une zone de production de Pb dans les eaux interstitielles, située au dessus d'une zone de consommation. Les profils de plusieurs constituants de l'eau porale, ainsi que des calculs thermodynamiques, indiquent que le Pb est mobilisé, dans la zone de production, par la dissolution réductive d'oxyhydroxydes de fer, tandis qu'il est retiré, dans la zone de consommation, par la précipitation de sulfures de Pb. On a estimé des constantes pour la dissolution réductive du fer ($k_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}} = 2.0 \pm 0.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), l'adsorption du Pb sur les oxyhydroxydes de fer ($k_{\text{ads}}^{\text{Pb}} = 98 \pm 55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et la précipitation du Pb ($k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}} = 8 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $16 \pm 13 \times 10^{-22} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, selon le produit de solubilité considéré pour la précipitation de PbS). Selon les calculs, les processus diagénétiques, tels que la remobilisation, la diffusion moléculaire, la bioturbation et la bioirrigation, ont une influence négligeable sur le profil de Pb solide. En accord avec ces conclusions, les flux actuels de Pb dissous causés par la diffusion ($J_D^{\text{Pb}} = -6.5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$), la bioturbation ($J_B^{\text{Pb}} = -1.1 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$) et la bioirrigation ($J_I^{\text{Pb}} = -1.5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$) sont faibles comparés au flux de Pb engendrés par la déposition de particules ($J_S^{\text{Pb}} = 5.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$).

ABSTRACT

Triplicate porewater lead concentration profiles were determined on six occasions in a Canadian Shield lake. Total Pb concentrations were also measured in a dated core obtained at the same site. This information, as well as an extensive dataset comprising ancillary geochemical measurements on porewaters and sediment and the population densities of benthic animals are used in a one-dimensional transport-reaction diagenetic model to investigate the transport and mobilization of Pb in these sediments. Application of the model consistently indicates the presence of a zone of Pb production to the porewaters that lies above a zone of Pb consumption. The profiles of various porewater constituents and thermodynamic calculations indicate that Pb is mobilized in the zone of production by the reductive dissolution of iron oxyhydroxides, whereas it is removed in the zone of consumption by precipitation as a solid sulfide. Rate constants are estimated for reductive iron dissolution ($k_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}} = 2.0 \pm 0.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), Pb adsorption on iron oxyhydroxides ($k_{\text{ads}}^{\text{Pb}} = 98 \pm 55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and Pb precipitation ($k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}} = 8 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $16 \pm 13 \times 10^{-22} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, depending on the solubility product assumed for the precipitation of PbS). According to model calculations, diagenetic processes, such as remobilization, molecular diffusion, bioturbation and bioirrigation, have a negligible influence on the solid phase Pb profile. In agreement with this finding, the present-day fluxes of dissolved Pb by diffusion ($J_{\text{D}}^{\text{Pb}} = -6.5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), bioturbation ($J_{\text{B}}^{\text{Pb}} = -1.1 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) and bioirrigation ($J_{\text{I}}^{\text{Pb}} = -1.5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) are small compared to the flux of Pb deposited with settling particles ($J_{\text{S}}^{\text{Pb}} = 5.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$).

1. INTRODUCTION

The sedimentary records of ^{210}Pb , total Pb and stable Pb isotope ratios are commonly used to infer the sedimentation rates and chronology of lead contamination in the aquatic environment (Norton et al., 1990, 1992; Heyvaert et al., 2000. ; Graney et al., 1995). Such applications rest on the assumption that lead is not significantly remobilized and redistributed within the sediment column after deposition. However, available information in the literature on the validity of this assumption is contradictory.

Studies involving measurements of time variations in dissolved Pb (or ^{210}Pb) concentrations in benthic chambers (Sakata, 1985; Westerlund et al., 1986) or in hypolimnetic waters during thermal stratification (Talbot and Andren, 1984; Sigg, 1985), and analysis of porewater profiles (Carignan and Nriagu, 1985; Sakata, 1985; Morfett et al., 1988; Davis and Galloway, 1993) suggest that Pb is rather immobile in sediments. Also, the numerous successful applications of ^{210}Pb for sediment dating (Robbins, 1978; Oldfield and Appleby, 1984; Appleby, 1993) strongly advocate against significant Pb redistribution within sediments by post-depositional mass transport via the porewaters. In this regard, agreement found in lakes (Appleby et al., 1979; Crusius and Anderson, 1995) and marine (Koide et al., 1972; Crusius and Anderson, 1991) environments between dating methods based on ^{210}Pb and varve counting constitutes particularly convincing evidence of the immobility of ^{210}Pb in some sediments.

In contrast, evidence of Pb or ^{210}Pb diagenetic mobilization from the sediments to the overlying water has been presented for a freshwater reservoir during anoxia (Benoit and Hemond, 1990) and for a lake in the Adirondacks at the end of summer stratification (White and Driscoll, 1985). Post-depositional mobilization of lead and its redistribution within the sediment column or its loss to the water column is also suggested from the Pb or ^{210}Pb porewater profiles reported for various aquatic environments including a freshwater reservoir (Benoit and Hemond, 1991), a crater lake (Viollier et al., 1995), lakes impacted by mine effluents (Pedersen et al., 1993; Widerlund et al., 2002), Lake Superior (McKee et al., 1989), Lake Erie (Matisoff et al., 1980), the Laurentian Trough

(Gobeil and Silverberg, 1989), the San Francisco Bay (Rivera-Duarte and Flegal, 1994), and a river wetland (Van den Berg et al., 1998). Lead concentration profiles obtained in the water column of lakes (Balistrieri et al., 1994; Taillefert et al., 2000; Taillefert and Gaillard, 2002) and marine systems (Wei and Murray, 1994) indicate also that dissolved Pb concentrations can vary across redox boundaries.

Although unreliability of some of the earlier dissolved Pb data (Nriagu et al., 1993; Rivera-Duarte and Flegal, 1994) and lack of sensitivity of the analytical methods for measuring dissolved Pb concentrations may contribute to the contradictions among the various studies, it is clear that our understanding of the mobility of Pb in sediments and of its influence on dating and historical reconstruction is inadequate. Lead, like any other metal, is not completely immobile in sediments and porewaters, but we lack proper evaluation of the importance of its mobility and we know little about the reactions that regulate its concentrations in porewaters. Diagenetic modeling has been demonstrated to be a fruitful approach for differentiating various processes occurring simultaneously in natural sediments (Boudreau, 1999). These models, which explicitly couple chemical reactions and transport processes aid in the interpretation of environmental data, particularly porewater concentration profiles which are sensitive indicators of hard to detect reactions involving the solid phase.

In the present paper, we report on a detailed study of Pb in the porewater and solid phase at the deepest site (15m) of the westernmost basin of the pristine headwater lake Tantaré, located in an ecological reserve near Quebec City (Canada; 47°04'N, 71°32'W). This oligotrophic dimictic and acidic (pH 5.3-5.6) lake is typical of a large number of Canadian Shield lakes; its hypolimnion remains oxic all over the year. The L. Tantaré watershed has not been affected by forest fires or wood harvesting and it still remains uninhabited. Sediments are characterized by a high organic carbon content, large concentrations of diagenetic iron oxyhydroxides in the top few centimeters due to redox Fe recycling and the absence of Mn oxyhydroxides because the pH is too low to allow Mn(II) oxidation. The sediment support a sparse benthic community (Hare et al., 1994), which results in negligible bioturbation (Alfaro-De La Torre and Tessier, 2002). All these

characteristics should simplify the interpretation of sedimentary Pb profiles. By introducing into a one-dimensional transport-reaction diagenetic model our experimental data, together with information on infaunal benthos in this lake, we identify chemical reactions of lead in sediments, estimate rates and rate constants of these reactions and quantify the importance of diagenetic processes in shaping the sediment Pb profile.

2. METHODS

Our measurements of total Pb concentrations in sediment and porewater described below were carried out on a core and on porewater samples collected by Alfaro-De la Torre and Tessier (2002). The methods used for the other measurements carried out on the solid phase (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti, total N, total C, ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{241}Am) and the porewater (pH and Cd, Ca, Fe, Mg, Mn, sulfide, SO_4^{2-} and organic and inorganic C) are described in detail by Alfaro-De La Torre and Tessier (2002). The sediments have a high porosity varying from 0.98 at the sediment-water surface to 0.95 at 25 cm and the mass accumulation rate is $7.34 \pm 0.13 \text{ mg cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for the first 8.25 cm of the sediment column, and $3.84 \pm 0.32 \text{ mg cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ between 8.25 and 13.5 cm (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002). In this paper, { } and [] refer to concentrations in the solid and dissolved phases, respectively.

For total Pb analysis, 0.25 g of freeze-dried and homogenized sediment was mineralized completely with HF, HNO_3 and HClO_4 in Teflon beakers, evaporated to near dryness, redissolved with 1.25 mL of ultrapure HCl (SeaStar) and diluted to 25 mL with ultrapure water. Samples of the same weight of certified reference materials MESS-2 and PACS-2 from the National Research Council of Canada (NRCC) and SRM 2704 from the National Institute of Standards and Technology (NIST) were digested and procedural blanks were prepared. Lead concentrations were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; Thermo Instrument X7) as the sum of ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb , using Rh as an internal standard. Total Pb concentrations measured in the certified materials were within 4 % of the certified values. Precision, expressed as a coefficient of variation for the digestion of replicate aliquots ($n = 3$) of a certified material (MESS-2)

was 3%. As shown below, the sediment {Fe} depth profile shows a sharp maximum (1.4 mmol g^{-1}) at the sediment-water interface (first 0.5 cm) due to the mobilization of Fe(II) a few cm below the interface, its upward migration and oxidation/precipitation as Fe(III) close to the interface. These diagenetically formed Fe oxyhydroxides dilute temporarily the concentrations of all elements, distorting their concentration profiles. We corrected the sediment Pb concentrations for this transient effect as follows:

$$\{\text{Pb}\} = \frac{\{\text{Pb}\}_{\text{meas}}}{1 - f_{\text{Fe}}} \quad (1)$$

where $\{\text{Pb}\}_{\text{meas}}$ is the measured sediment lead concentration and f_{Fe} is the weight fraction of sediment in the form of diagenetic Fe oxyhydroxides assumed to exist as $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$. Dilution of the sediment mass amounts to 12 % at the sediment-water interface and becomes vanishly small below about 5 cm.

Acrylic *in situ* diffusion samplers (peepers) were used in triplicate on six occasions within 3 to 4 meters of the coring site by Alfaro-de la Torre and Tessier (2002) to collect porewater and overlying water samples; details on the methods to collect and preserve the samples for the measurement of various constituents, including trace metals, are given by these authors. Porewater sampling by *in situ* dialysis in sediments has been compared, in a previous study, to extraction of interstitial water by centrifugation of sediment samples followed by filtration of the resulting porewater samples; similar concentration profiles were found for Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni and organic carbon sampled by both methods (Carignan *et al.*, 1985). Also, we did not notice any yellow color indicative of Fe oxide colloids in the porewater samples collected with peepers. Dissolved lead concentrations in these porewater samples were measured by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS; Perkin-Elmer SIMAA 6000; Zeeman correction), using a multiple injection technique to overcome the low Pb concentrations. The detection limit, defined as 2.5 times the standard deviation of a sample of low Pb concentration, was 0.04 nM. Procedural blanks and certified samples (1643d from NIST and SLRS-3 from NRCC) were used on a regular basis and analyses of Pb were within 8 % of the certified values. Precision was 6% (CV; $n = 53$).

Speciation of Pb in the porewater samples was calculated with the "Windermere Humic Aqueous Model" (WHAM 6; Tipping 2002) using porewater pH and total concentrations of dissolved Pb, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, K, SO₄, CO₃, Cl, sulfide and humic (HA) and fulvic (FA) acids as input. The concentrations of HA and FA were estimated from measurements of dissolved organic carbon (C_{org}) by assuming that dissolved organic matter contains 50% C (Buffle, 1988) and that all C_{org} is humic substances with a ratio of [FA]:[HA] of 9:1 (Malcolm, 1985). The WHAM 6 thermodynamic database was updated with the thermodynamic data given in Table 1 for the Pb-sulfide complexes and with those given in Martell et al. (2002) for the formation of all Pb species other than those comprising sulfide and humic substances.

3. RESULTS

3.1. Dissolved Pb profiles

All the eighteen dissolved Pb concentration ([Pb]) profiles show low concentrations of lead (0.4 ± 0.3 nM) above the sediment-water interface and much higher values at or below the interface where they reach up to 9 nM (Fig. 1). These profiles consistently show peaks a few cm below the sediment-water interface, indicating that Pb is mobilized and redistributed within the sediment column. These peaks are generally defined by multiple data points and their location is relatively consistent among the three replicate profiles obtained for a given sampling date, which suggests that they are not artefacts associated with sampling and handling procedures. However, the width, intensity and position of these peaks vary among sampling dates; for example, profiles for November 1997 indicate a sharp [Pb] peak of 4-6 nM at about 1 cm below the sediment-water interface, whereas this peak was wider and less intense (1-3 nM) two months earlier (September 1997). With the exception of the November 1997 and July 1998 data, the profiles differ slightly, indicating some lateral heterogeneity of porewaters in these sediments. If allowance is made for error in lead analyses, we cannot be certain if the positive concentration gradients close to the sediment-water interface indicate that upward diffusing porewater Pb is fixed by solids at the sediment-water interface (e.g., by

Fe oxyhydroxides that form as a consequence of the remobilization/precipitation processes of iron) or escapes from the sediment. To date, our measurements of porewater Pb are the most extensive carried out in a lake setting. Only single profiles, obtained by centrifugation/filtration or squeezing of sectioned cores, have been reported previously (Matisoff et al., 1980; McKee et al., 1989; Pedersen et al., 1993; Widerlund et al., 2002).

3.2. Sedimentary concentration profile of Pb

The depth profile of sedimentary lead ($\{Pb\}$; Fig. 2b) shows a sharp increase from a background value of 32 ± 2 nmol g⁻¹ below 13.5 cm ($<1851 \pm 8$) to a maximum value of 850 nmol g⁻¹ at 2.25-2.75 cm (1976 ± 1 to 1980 ± 1). The concentrations then decrease progressively to a present-day value of 720 nmol g⁻¹. This profile is representative of the deepest site in the basin studied. Indeed, the excellent concordance between the ²¹⁰Pb data for our core and those obtained by Carignan and Tessier (1985) on a different core collected at the same site (same lake basin and same depth) thirteen years earlier supports the contention of little variation from core to core (Alfaro de La Torre and Tessier, 2002). Furthermore, we recently analysed another core from the same location and, again, the profile that we obtained for total Pb is very similar to the one shown in Fig. 2b. This profile resembles those obtained at the deepest sites of Adirondack (Galloway and Lickens, 1979; Heit et al., 1981) and Canadian Shield (Carignan, 1985) lakes. High $\{Pb\}$ above background values found at depth strongly suggest significant anthropogenic inputs to this lake.

4. DISCUSSION

4.1. Modeling the porewater lead concentration profiles

Distribution of porewater Pb, if one takes into account molecular diffusion, bioturbation and bioirrigation, can be described by the following one-dimensional mass conservation equation (Boudreau, 1997):

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

where x is depth (positive downward from the sediment-water interface); t is time; ϕ is sediment porosity; D_S ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) is the effective diffusion coefficient in sediments, i.e., the molecular diffusion coefficient of the Pb species in free solution corrected for tortuosity; D_B ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) is the biodiffusion (or bioturbation) coefficient; α is the bioirrigation coefficient (s^{-1}); $[\text{Pb}]_{\text{burrow}}$ and $[\text{Pb}]$ are the concentrations of dissolved Pb in the burrows (assumed to be identical to that in the overlying water) and in the bulk porewater, respectively; $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ is the net rate ($\text{mol cm}^3 \text{ s}^{-1}$) of Pb production to (positive values) or consumption from (negative values) porewater. The first term on the right-hand side of Eqn. 2 represents the variation in diffusional fluxes (molecular diffusion and bioturbation) and the second term represents the rate of bioirrigation, as formulated by Boudreau (1984) for one-dimensional systems. This equation does not take into account advective fluxes due to compaction or groundwater flow. Burial rate (v) in L. Tantaré is about 1 mm y^{-1} which leads to a Peclet number ($\text{Pe} = v L / D_S$, where $D_S = 1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, as shown below, and L is the thickness of sediment column considered, i.e., 10 cm) of 0.02 ; this low value indicates that advection resulting from compaction can be neglected compared to diffusion (Boudreau, 1997).

We used the computer code PROFILE (Berg et al., 1998) to solve numerically Eqn. 2 with the assumption that the porewater profiles of $[\text{Pb}]$ were at steady-state, i.e., that $(\partial [\text{Pb}] / \partial t)_x = 0$. This widely used simplifying assumption (e.g., Berg et al., 1998; Meysman et al., 2003; Van Cappellen and Wang, 1995) is never rigorously valid in lakes, which are often subject to seasonal variations in physical and chemical conditions. Indeed, Figure 1 shows that the porewater Pb concentrations at a given depth varied slightly with season. However, although the assumption of steady state is not strictly valid, the application of steady state models should yield valuable information on the mobility and geochemistry of an element (Boudreau, 1999). The code PROFILE solves Eqn 2 to obtain values of $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ over sediment depth intervals (herein called zones) that yield the best fit of the modeled to the experimental $[\text{Pb}]$ -depth profiles, based on the least squares criterion. The code was developed to overcome the problem of oscillations

in $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ between positive and negative values when $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ is calculated for each data point (Berg et al., 1998). These oscillations, which occur even if the analytical errors in the measurement of [Pb] are small, do not lead to logical interpretations. The $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ - depth profile is obtained with the code by assuming piecewise-constant functions, each with a uniform $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ in each zone. In a first step, the program finds the lowest number of equally spaced zones and the corresponding production rates that provide a good match for the measured [Pb] profile. In a second step, it determines if some adjacent zones can be combined without reducing the quality of the fit obtained in the first step. Through statistical F-testing, this approach leads to an objective selection of the simplest production-consumption rate profiles from among the multiple solutions of Eqn 2 that match the measured [Pb]-depth profiles. As input to PROFILE, we used our measured values of ϕ and the average ($n = 3$) [Pb]-depth profiles for each sampling period. The coefficients D_s , D_B and α , which are also required as input to PROFILE were estimated as described below.

We assumed that $D_s = \phi^2 D$ (Berner, 1980) where D is the tracer diffusion coefficient of the Pb species present in the porewaters at 4 °C. The speciation calculations made with the code WHAM 6 (Tipping, 2002) predict that Pb-humic substances complexes should largely dominate Pb speciation in the porewaters; these complexes generally represent $\geq 98\%$ of total dissolved Pb concentrations in porewaters. As an approximation of the diffusion coefficient of Pb-humic substances complexes, we used a value of the diffusion coefficient of fulvic acids (D_{FA}) at 4 °C of $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. This value of D_{FA} was obtained at pH 6 from the graph of diffusion coefficients for FA from the Suwannee River as a function of pH and ionic strength presented in Lead et al. (2000); it was corrected for temperature with the Stokes-Einstein equation (Li and Gregory, 1974). The chosen value of D is probably a maximum value since humic substances comprise both fulvic and humic acids, and D values for humic acids are slightly lower than those for fulvic acids.

The sediments at our study site in L. Tantaré support a sparse benthic community of 1690 ± 180 animals m^{-2} , the major taxon (65 %) being the chironomid *Sergentia*

coracina (1080 ± 140 individuals m^{-2} ; Hare et al., 1994). No value of D_B has been determined for *S. coracina*; however, D_B^{ind} ($cm^2 s^{-1}$ per individual m^{-2}) values have been determined in microcosm experiments by Matisoff and Wang (2000) for two other species of Chironomidae: *Coelotanypus* sp. ($D_B^{ind} = 2.2 \times 10^{-13} cm^2 s^{-1}$ per individual m^{-2}) and *Chironomus* sp. ($D_B^{ind} = 2 \times 10^{-12} cm^2 s^{-1}$ per individual m^{-2}). The value of D_B chosen as input to PROFILE ($2.2 \times 10^{-9} cm^2 s^{-1}$) is the product of the largest value of D_B^{ind} reported by Matisoff and Wang (2000) multiplied by the *in situ* density of the chironomid *S. coracina* in L. Tantaré.

The bioirrigation coefficient, α , was assumed to vary linearly between α^0 at the sediment-water interface to 0 at 10 cm, which is probably the maximum depth of occurrence of chironomids (Matisoff and Wang, 1998); α^0 was calculated according to Boudreau (1984):

$$\alpha^0 = \frac{D_s r_1}{(r_2^2 - r_1^2)(r_a - r_1)} \quad (3)$$

where r_1 is the radius of an animal's tube (taken as 0.1 cm), r_2 is half the distance between the tubes of adjacent individuals (= 1.5 cm if we assume that the tubes are uniformly distributed at the sediment surface), and r_a is the radial distance where the mean [Pb] occurs (taken here as $r_2/2 = 0.75$ cm). Our estimated value ($\alpha^0 = 9.6 \times 10^{-8} s^{-1}$) agrees reasonably well with those measured by Matisoff and Wang (1998) for chironomids ($6 - 19 \times 10^{-7} s^{-1}$) if allowance is made for the fact that the densities of animals were 2 to 8 times higher in their experimental set-up than in L. Tantaré.

Figure 3 displays the depth-profiles of net Pb production or consumption rate (R_{net}^{Pb}) predicted by the code PROFILE for the six sampling dates, i.e., constant net production (indicative of a Pb source) or consumption (indicative of a Pb sink) rates over sediment intervals (zones); only for May and June 1998 is the consumption zone absent in the 10-cm sediment interval studied. These zones, with the exception of those of November 97, correspond to the best fit of the experimental [Pb] data points; the profile for November 97 was forced to two zones rather than the three zones obtained for the best fitting. As aimed at by the numerical procedure, the R_{net}^{Pb} profiles are simple; they

comprise only one or two zones of net Pb production/consumption. The position and sign of the rates are consistent with the [Pb] depth-profiles. As shown in Fig. 3, the model produces an excellent fitting of the data points ($r^2 = 0.87$ to 0.96 , except for the November 1997 profiles) and captures well the main features of the [Pb] profiles. Profiles of irrigation rates, provided in the PROFILE code output, are also shown in Fig. 3.

4.2. Reactions responsible for the porewater Pb distribution

To identify the reactions responsible for the regulation of porewater [Pb], the dissolved Pb profiles (Fig. 3) are compared with the corresponding profiles of porewater sulfide ($\Sigma S(-II)$) and Fe concentrations (Figs. 4 and 5) and with the saturation index ($SI = \log IAP/K_s$) for $PbS(s)$ (Figs. 4 and 5); IAP is the ion activity product for $PbS(s)$ ($IAP = (Pb^{2+})(HS^-)/(H^+)$, with () indicating activities) and K_s is the solubility product for that solid.

Mechanisms currently invoked to explain Pb remobilization include reductive dissolution of iron and manganese oxyhydroxides, mineralization of labile organic matter and desorption from iron oxyhydroxides (Gobeil and Silverberg, 1989; Benoit and Hemond, 1990; Balistrieri et al., 1994; Rivera-Duarte and Flegal, 1994; Taillefert et al., 2000; Taillefert and Gaillard, 2002; Widerlund et al., 2002). Conclusive evidence for the role of these carrier phases is, however, limited. The wide subsurface peaks of porewater [Pb] located a few cm below the sediment-water interface (Fig. 1) suggest that aerobic decomposition of labile organic matter is not an important source of dissolved Pb; indeed, porewater O_2 is completely consumed in these sediments at a depth of 2-3 mm, as revealed by *in situ* O_2 microprofiles (Carignan, unpublished results). Mn oxyhydroxides can probably also be excluded as a source of porewater Pb because Mn is not recycled in the sediments of this acid lake and thus Mn oxyhydroxides are practically non existent. We examine below the possible implication of iron oxyhydroxides in controlling porewater Pb concentrations.

Those portions of the profiles of porewater Pb concentrations (Fig. 1 and 3) that are located in the zones of Pb production predicted by the code PROFILE show close

similarities with the corresponding portions of the iron profiles (Fig. 4 and 5). Both metals display sharp concentration gradients just below the sediment-water interface and their concentrations tend to stabilize a few cm deeper at 2-4 nM for Pb and 40-50 μM for Fe; only the [Fe] obtained in June 1999 increase progressively with depth. Thermodynamic calculations indicate that porewater in these zones is undersaturated with respect to $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{FeCO}_3(\text{s})$, and solid sulfides such as amorphous $\text{FeS}(\text{s})$, mackinawite, greigite, pyrrhotite and troilite; the solubility products used in the calculations for these solids are shown in Table 1. Such undersaturations suggest that the zone of lead production, for the sampling dates, was always located at depths where Fe(II) was produced by the reductive dissolution of reactive Fe(III) oxyhydroxides but not removed by precipitation of $\text{FeS}(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ or $\text{FeCO}_3(\text{s})$. The dominance of the reductive dissolution of iron as source of Pb is further supported by the strong correlation ($r^2 \geq 0.59$; $n=115$; $P < 0.01$) between dissolved Pb and Fe(II) concentrations in the zones of Pb production, despite their different geochemical behaviour. All of these observations are indicative of Pb being released to porewaters by the reductive dissolution of iron oxyhydroxides. It should also be underlined that the code PROFILE does not predict a zone of Pb consumption very close to the sediment-water interface despite evidence of important Fe oxyhydroxide accumulation in the top layers of sediments (Fig. 2a). Diffusion of Pb out of the sediment is possible since porewater pH drops from above 6 in deeper sediments to 5.0 - 5.6 (depending on the sampling date) in the top sediment layer. Widerlund et al. (2002) have shown that a decrease of pH from 6.5 to 5.6 was responsible for an important diagenetic remobilization of lead from iron oxyhydroxides in lake sediments. However, only an improved vertical resolution in sampling porewater would unambiguously allow deduction of the exact removal mechanism of upward diffusing lead (fixation in the sediments very close to the sediment-water interface or loss to the overlying water).

Figure 3 displays zones where, according to the code PROFILE, Pb is consumed from the porewater in September, November 1997, July 1998 and June 1999. For all of these dates, these Pb consumption zones correspond to depths where we note substantial increases in porewater $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ (Figs. 4 and 5). In contrast, dissolved sulfide

concentrations remain low throughout the profiles for the sampling dates May and June 1998 where no zone of Pb consumption is revealed by the code PROFILE (Figs. 4 and 5). Figure 3 indicates that the zone of Pb consumption is shifted deeper than 10 cm for these two dates. In addition, thermodynamic calculations indicate (Figs. 4 and 5) that the ratio IAP/K_s is highest (and porewaters tend to be oversaturated with respect to all $PbS(s)$ solids) at zones of Pb consumption, whereas IAP/K_s is lower at similar depths (and porewaters tend to be undersaturated with respect to $PbS(s)$) for those sampling dates where a Pb consumption zone is absent. Moreover, the porewater was undersaturated with respect to $PbCO_3(s)$, $PbSO_4(s)$ and $Pb(OH)_2(s)$ by factors larger than $10^{5.0}$, $10^{7.5}$ and $10^{10.8}$, respectively, indicating that these solids are not responsible for Pb removal from the porewater. Precipitation of lead sulfide has been proposed, without direct evidence, as a mechanism of Pb removal in lake porewater (Matisoff et al., 1980; Carignan and Nriagu, 1985). All our observations concur to indicate clearly that precipitation of $PbS(s)$ is controlling porewater Pb concentrations at depths where Pb is removed from the porewater. Values of IAP are frequently higher than the K_s values (Figs. 4 and 5), indicating that, although precipitation of $PbS(s)$ is actively occurring, a solubility equilibrium is not reached.

To reflect the uncertainty in K_s , we indicate in Figures 4 and 5 the solubility products reported by Villegas (2000) and Uhler and Helz (1984) at 25 °C and infinite dilution for galena and amorphous $PbS(s)$. An additional uncertainty lies in the calculation of $[Pb^{2+}]$, involved in the calculation of the IAP, which depends strongly on the thermodynamic database used in the calculation; the less reliable thermodynamic constants are those related to Pb complexation by sulfide and humic substances. The reactions for the formation of $Pb(HS)_2$ and $Pb(HS)_3^-$ (Table 1) require the value of K_s for galena to be transformed into a form compatible with the code WHAM 6; we found that using either the value of K_s reported by Uhler and Helz (1984) or that suggested by Villegas (2000) (Table 1) had a negligible effect on the calculation of IAP for the geochemical conditions of L. Tantaré porewater. Thus, accuracy in the calculation of IAP should depend essentially on the reliability of the thermodynamic data for Pb - humic substance complexation used in WHAM 6. Model VI (Tipping, 1998), incorporated in

WHAM 6, is a semi-empirical discrete site model whose equilibrium constants and other model parameters have been obtained by fitting metal and proton titration datasets obtained under laboratory conditions that differ from those occurring in natural systems. In particular, the ratio metal:ligand is usually higher in the laboratory experiments than in lake water, and it is known that this ratio influences the binding constant obtained because humic substances have various binding sites of differing binding energies (Buffle, 1988). Heterogeneity in binding sites in model VI is defined empirically.

It thus seems that the distribution of Pb in porewater is more related to the presence of sulfide, which can precipitate Pb, to the pH, which affects Pb adsorption on Fe oxyhydroxides and to the reduction of Fe oxyhydroxides, which releases Pb to porewater than to depth variations in sedimentary Pb concentrations. In support of this contention, we measured similar porewater Pb concentrations in several lakes in which sedimentary Pb concentrations varied by a factor 4 due to industrial activity (unpublished data).

4.3 Reaction rates

The values of net Pb production and consumption rates obtained with the code PROFILE (Fig. 3) can be used to obtain information on reaction kinetics. It should be noted that, since $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ are piece-wise constants, we use below average values of the variables over the sediment depth of application of the $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ values in the calculations of rate constants. These average values are indicated in the equations by the index "av". According to the reasoning in section 4.2, we should have, in the zone of Pb production:

$$R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = R_{\text{rel}}^{\text{Pb}} + R_{\text{ads}}^{\text{Pb}} \quad (4)$$

where $R_{\text{rel}}^{\text{Pb}}$ and $R_{\text{ads}}^{\text{Pb}}$ ($\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) are the rate of Pb release to the porewaters and of Pb adsorption to Fe oxyhydroxides, respectively. The rate of Pb release can be expressed as:

$$R_{\text{rel}}^{\text{Pb}} = N_{\text{av}} R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}} \quad (5)$$

where N is the Pb:Fe molar ratio of the sediment iron oxyhydroxides and $R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$ ($\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) is the rate of Fe(III) reductive dissolution. The rate of Pb adsorption can be written (Taillefert and Gaillard, 2002):

$$R_{\text{ads}}^{\text{Pb}} = -k_{\text{ads}}^{\text{Pb}} ([\text{Pb}^{2+}] [\text{Fe-ox}])_{\text{av}} \quad (6)$$

where $[\text{Fe-ox}] (= \{\text{Fe-ox}\} \cdot m/\phi, \text{ mol cm}^{-3} \text{ of porewater})$ is the concentration of Fe oxyhydroxides and $k_{\text{ads}}^{\text{Pb}} (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ is an apparent rate constant. Combining Eqns. 4-6 yields:

$$R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = N_{\text{av}} R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}} - k_{\text{ads}}^{\text{Pb}} ([\text{Pb}^{2+}] [\text{Fe-ox}])_{\text{av}} \quad (7)$$

Estimates of $k_{\text{ads}}^{\text{Pb}}$ were obtained for each sampling date in the following manner. The values of $\{\text{Fe-ox}\}$ were taken as the excess $\{\text{Fe}\}$ over the constant background Fe concentration below 15.5 cm depth in the sediment (Fig. 2a), and those of N , as the ratio of total sediment Pb concentrations to $\{\text{Fe-ox}\}$. The contribution of FeS(s) to the excess $\{\text{Fe}\}$ should be negligible given the low values of acid volatile sulfide ($\{\text{AVS}\} \sim \{\text{FeS(s)}\}$; Hare et al., 1994) at this site. It is known that Fe oxyhydroxides can coexist with sulfides due to their reaction kinetics. For example, Wersin et al. (1991) reported the presence of Fe(III) oxyhydroxides in L. Greifen sediments down to depths of at least 35 cm despite high dissolved sulfide concentrations (up to 10 μM); based on their determination of dissolution rates of Fe(III) oxyhydroxides in these sediments, they estimated that complete dissolution of these oxyhydroxides would take more than 1000 years. Canfield (1989) reported also the presence of amorphous and crystalline Fe oxyhydroxides in strongly anoxic marine sediments containing sulfides.

We used the code PROFILE to solve numerically, at steady-state, a mass conservation equation similar to Eqn. 2 (where $[\text{Pb}]$ was replaced by $[\text{Fe}]$) for $R_{\text{net}}^{\text{Fe(III)}}$. The model yielded one or two zones of Fe production/consumption (Fig. 6), and fitting of the $[\text{Fe}]$ data points was excellent ($r^2 = 0.75$ for November 97 and ≥ 0.89 for the other sampling periods). The high $R_{\text{net}}^{\text{Fe(III)}}$ values as well as the total Fe profile (Fig. 2a) indicate that iron is remobilized and redistributed subsequent to deposition. It should be noted, however, that Pb is not necessarily redistributed as strongly as Fe since it can be readsorbed on the remaining solid after being released by the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides. We assumed that $R_{\text{net}}^{\text{Fe(III)}}$ measured in the zone of Pb production was identical to $R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$, i.e., that there was no loss of Fe from the porewater by precipitation nor by adsorption. As mentioned previously, precipitation of Fe(II) in this zone is

unlikely since porewater is largely undersaturated with respect to $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeCO_3 and $\text{FeS}(\text{s})$. However, neglecting the loss of $\text{Fe}(\text{II})$ by adsorption may lead to an underestimation of $R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$ since $\text{Fe}(\text{II})$ is known to adsorb on $\text{Fe}(\text{III})$ oxyhydroxides (Appelo et al., 2002). Using these estimates of $R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$ together with the values of $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$, N_{av} and $([\text{Pb}^{2+}][\text{Fe-ox}])_{\text{av}}$ in Eqn 7, we solved for $k_{\text{ads}}^{\text{Pb}}$.

The average values of $k_{\text{ads}}^{\text{Pb}}$ ($10\text{-}160 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) varied among the sampling dates (Table 2). To our knowledge, no other determinations of $k_{\text{ads}}^{\text{Pb}}$ (or k_{ads} for other metals) have been reported for sediments. However, Taillefert and Gaillard (2002) reported that a value of $k_{\text{ads}}^{\text{Pb}} = 12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ fitted well the profiles of dissolved, colloidal and particulate Pb in the water column of permanently stratified Paul Lake; this value is somewhat lower than the mean value of $98 \pm 55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ that we obtain over all sampling dates.

In the zone of Pb consumption, the rate of Pb removal from the porewater by precipitation as sulfide ($R_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$) can be expressed as (Meysman et al., 2003):

$$R_{\text{ppt}}^{\text{Pb}} = -k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}} \left(\frac{\text{IAP}_{\text{av}}}{K_s} - 1 \right) \quad (8)$$

and the net rate of Pb consumption is obtained by combining Eqns. 7 and 8:

$$R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = N_{\text{av}} R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}} - k_{\text{ads}}^{\text{Pb}} ([\text{Pb}^{2+}][\text{Fe-ox}])_{\text{av}} - k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}} \left(\frac{\text{IAP}_{\text{av}}}{K_s} - 1 \right) \quad (9)$$

Preliminary calculations with Eqn. 9 for those depths corresponding to the Pb consumption zones where IAP/K_s was greater than 1 generated 20 % negative values for $k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$; this situation occurred presumably because we had to use values of $R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$ and $k_{\text{ads}}^{\text{Pb}}$ derived from depths corresponding to the Pb production zones. The Fe oxyhydroxides remaining at the depths of Pb consumption are likely more crystalline and more resistant to reduction than those present in the upper sediment layers; accordingly, their rate constants for the adsorption of lead may differ. For this reason, for the final calculation, we assumed that the terms for Pb production and adsorption were negligible in Eqn. 9, which then reduced to:

$$R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = -k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}} \left(\frac{\text{IAP}_{\text{av}}}{K_s} - 1 \right) \quad (10)$$

The values of $k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$ shown in Table 2 were calculated with Eqn 10, using the three K_s values reported for galena and amorphous PbS(s) (Table 1). Variability in $k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$ is large, even for a given K_s (Table 2), suggesting that the actual description of $R_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$ is more complex than that shown by Eqn. 8. Rickard (1995) has shown, for example, that the kinetics of iron sulfide precipitation is very complex. Other potential sources of variability in $k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$ are the simplifying assumption of negligible Pb production and adsorption made to obtain Eqn 10 which may not be always valid, and the fact that the code PROFILE yields constant values of Pb consumption rates over relatively large sediment depth intervals. The most important limitation to the determination of accurate values of $k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$ is, however, the uncertainty in the K_s values for PbS(s) ; Table 2 shows that it is responsible for a three orders of magnitude variation in $k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$. No other values of $k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$ have been determined for sediments. However, the value of the rate constant for the precipitation of FeS(s) ($k_{\text{ppt}}^{\text{Fe}}$) that is currently applied in diagenetic models is $3 \times 10^{-17} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Van Cappellen and Wang, 1995; Meysman et al., 2003); this value exceeds by several orders of magnitude the value of $k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$ that we estimated (Table 2), regardless of the K_s value chosen.

Information on the rate constant for iron oxyhydroxide reduction can also be extracted from the values of $R_{\text{net}}^{\text{Fe(III)}}$ obtained with the code PROFILE from the porewater Fe profiles. The rate of iron oxyhydroxide reduction is controlled by surface processes (Sulzberger et al., 1989). If we assume, as above, that $R_{\text{net}}^{\text{Fe(III)}}$ is identical to $R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$, the former can be expressed in a simplified manner as:

$$R_{\text{net}}^{\text{Fe(III)}} = R_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}} = k_{\text{red}}^{\text{Fe(II)}} ([\text{Fe} - \text{ox}][\text{L}])_{\text{av}} \quad (11)$$

where $[\text{L}]$ (mol cm^{-3}) is the concentration of dissolved organic ligands; $k_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$ is an apparent rate constant for the reductive dissolution of iron oxyhydroxides, which is a function of their surface properties (Sulzberger et al., 1989). The values of $[\text{L}]$ were estimated from the dissolved organic carbon (DOC) concentrations with the assumptions that i) all DOC is humic substances that contains 50% carbon (Buffle, 1988); ii) the ratio of fulvic acids (FA) to humic acids (HA) is 9:1 (Malcolm, 1985); iii) the molecular

weights of FA and HA are 1,500 and 15,000, respectively (Tipping, 1998). The values of $k_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$ obtained with Eqn 11 for the zones of Fe production are reasonably constant among sampling dates (Table 2).

To our knowledge, there are no examples in the literature where $k_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$ have been determined in lake sediments. However, Wersin et al. (1991) used a steady-state diagenetic model involving molecular diffusion and burial rate as transport processes to describe a porewater iron concentration profile obtained in an alpine lake. Assuming a zero-order kinetics for the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides, they report a rate constant $k'_{\text{red}} = 9.1 \times 10^{-16} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. If we also assume a zero-order reaction, we obtain for our data $k'_{\text{red}} = 1.0 \pm 0.6 \times 10^{-16} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, a value which is smaller than that of Wersin et al. (1991). Differences between these rate constants may be due to various factors including the pH, concentration and nature of dissolved organic ligands and the surface characteristics of the iron oxyhydroxides (Deng and Stumm, 1993).

4.4 Adsorption equilibrium

In diagenetic models, adsorption of solutes on sediment substrates is usually assumed to be a reversible reaction that is fast compared to the transport processes (Van Cappellen and Wang, 1996; Meysman et al., 2003); local adsorption equilibrium (Boudreau, 1997) can then be assumed to describe partitioning of the species between porewaters and the solid phases. If we adopt this scenario for Pb adsorption to sediment iron oxyhydroxides, we can write (Tessier et al., 1996):

$$K_{\text{Fe-Pb}} = \frac{\{\text{Fe-Pb}\}}{\{\text{Fe-ox}\}[\text{Pb}^{2+}]} \quad (12)$$

where $K_{\text{Fe-Pb}}$ is a conditional equilibrium constant for the adsorption of Pb on natural Fe oxyhydroxides and $\{\text{Fe-Pb}\}$ is the concentration of Pb associated with Fe oxyhydroxides. The values of $K_{\text{Fe-Pb}}$ computed with Eqn 12 (called herein ${}^mK_{\text{Fe-Pb}}$) for the zone of Pb production are shown in Fig. 7; in this calculation, $\{\text{Fe-Pb}\}$ was assumed to be the sediment total Pb concentration. For a given sampling date, most of the variability in

${}^mK_{\text{Fe-Pb}}$ is due to pH variations; porewater pH varies by nearly one pH unit with depth and ${}^mK_{\text{Fe-Pb}}$ is known to increase strongly with pH (Tessier et al., 1994).

These values of ${}^mK_{\text{Fe-Pb}}$ are compared in Fig. 7 with those predicted for ferrihydrite, ${}^pK_{\text{Fe-Pb}}$, using the two-layer version of the surface complexation model (DLM) developed by Dzombak and Morel (1990). The calculation of ${}^pK_{\text{Fe-Pb}}$ was done with the code HYDRAQL (Papelis et al., 1988), for the geochemical conditions in the porewater, using the intrinsic surface complexation constants given in Dzombak and Morel (1990) (Table 1) as well as the molecular weight of ferrihydrite (89), the specific surface area ($600 \text{ m}^2/\text{g}$) and the concentrations of strong sites ($5 \times 10^{-3} \text{ mol/mol}$ of Fe oxyhydroxides) chosen by Dzombak and Morel (1990) for extracting their intrinsic adsorption constants.

Figure 7 shows that the values of ${}^mK_{\text{Fe-Pb}}$ are consistently larger than those predicted from laboratory-derived intrinsic adsorption constants (${}^pK_{\text{Fe-Pb}}$) by one to two orders of magnitude. Such divergence was not unexpected since a higher adsorption of metals, including Pb, than predicted from surface complexation models was also reported for another acid lake (Tessier et al., 1996). It was attributed to metal complexation to organic matter (presumably humic substances) adsorbed onto the surface of the Fe oxyhydroxides rather than to binding to the hydroxyl groups of the Fe oxyhydroxides themselves. Sorption of organic matter at the surface of Fe oxyhydroxides can enhance metal binding to the oxyhydroxides by formation of ternary complexes (Davis, 1984). Tessier et al. (1985) have also discussed other parameters that could lead to larger measured than predicted $K_{\text{Fe-Pb}}$ values: i) shorter equilibration times in the laboratory experiments carried out to determine the intrinsic constants than those in the field; ii) higher temperature ($20\text{--}25^\circ\text{C}$) in the laboratory than in the lake (4°C); iii) differences between physical structure (porosity, specific surface area, crystallinity) of the Fe oxyhydroxides studied in the laboratory and in natural sediments; iv) larger adsorption densities in the experiments than in the sediments. Sensitivity analysis indicates that, for a given measured ratio of $\{\text{Fe-Pb}\}/\{\text{Fe-ox}\}$, an increase in the intrinsic constant for Pb

adsorption (Table 2) of about two orders of magnitude or a negligible complexation of Pb by organic matter would be required for ${}^P K_{\text{Fe-Pb}}$ to become identical to ${}^m K_{\text{Fe-Pb}}$.

4.5. Present-day fluxes of lead

The present-day accumulative flux of Pb ($J^{\text{Pb}}_{\text{acc}}$) in the sediments is the sum of the flux of Pb deposition with settling particles (J^{Pb}_{s}) and of those fluxes involving the transport of dissolved Pb across the sediment water interface due to molecular diffusion (J^{Pb}_{D}), biodiffusion (J^{Pb}_{B}) and bioirrigation (J^{Pb}_{I}):

$$J^{\text{Pb}}_{\text{acc}} = J^{\text{Pb}}_{\text{s}} + J^{\text{Pb}}_{\text{D}} + J^{\text{Pb}}_{\text{B}} + J^{\text{Pb}}_{\text{I}} \quad (13)$$

The diffusive fluxes J^{Pb}_{D} and J^{Pb}_{B} , obtained with Fick's first law, as well as J^{Pb}_{I} , calculated as the integration of bioirrigation rates (Fig. 3) over sediment depth, are normal output data of the code PROFILE. As the values of these fluxes vary among sampling dates (Table 2), we calculated time-weighted average values according to:

$$J = \frac{\sum J_i p_i}{\sum p_i} \quad (14)$$

where p_i is the time period to which J_i applies. We assumed that the November 1997 data apply for the period from October 1997 to early May 1998; the other p_i values were obtained by splitting days between sampling dates. The flux of Pb deposition with settling particles was estimated as:

$$J^{\text{Pb}}_{\text{s}} = R_m \{ \text{Pb} \} \quad (15)$$

where R_m ($= 7.34 \pm 0.13 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002) is the mass accumulation rate in the top layers of L. Tantaré sediments; it is assumed that $\{ \text{Pb} \}$ in the top 0.5 cm of sediments represents the average Pb concentration in settling particles since diagenetic Pb is negligible (see section 4.6). A value of $J^{\text{Pb}}_{\text{s}} = 5.3 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ is obtained. Table 2 indicates that, at present, J^{Pb}_{D} , J^{Pb}_{B} and J^{Pb}_{I} are small compared to J^{Pb}_{s} and thus contribute negligibly to $J^{\text{Pb}}_{\text{acc}}$ ($= 5.2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$).

4.6. Distinguishing historical deposition from diagenetic processes

The measured distribution of {Pb} with depth shown in Fig. 2b is the net result of changes over time in Pb deposition with settling particles at the surface of the sediments and of diagenetic processes. We use below the net Pb production/consumption rates determined with the code PROFILE to estimate the diagenetic contribution ($\{Pb\}_{diag}$) to the observed {Pb} profile.

Since the reactions of production/consumption of porewater Pb are tightly coupled to those of dissolution/precipitation of sediment Pb, then the net reaction rate of the Pb in the porewater is equal to the negative of the net rate of reaction in the solids, and we can write that:

$$R_{net}^{Pb} = \left(\frac{d[Pb]}{dt} \right)_{reaction} = -\frac{m}{\phi} \left(\frac{d\{Pb\}}{dt} \right)_{reaction} \quad (16)$$

where the index "reaction" indicates reaction rates for the production/consumption of porewater Pb ($d[Pb]/dt$) and dissolution/precipitation of sediment Pb ($d\{Pb\}/dt$), not to be confused with total derivatives. It follows that:

$$d\{Pb\} = -R_{net}^{Pb} \frac{\phi}{m} dt = -R_{net}^{Pb} \frac{\phi}{m v_s} dx \quad (17)$$

where v_s and m are the burial rate of sediments ($cm s^{-1}$) and the dry mass density in a sediment interval ($g cm^{-3}$), respectively. Solid Pb concentration gained or lost by a thin layer of sediments during its burial to below 10 cm is the diagenetic Pb; it is given by:

$$\{Pb\}_{diag} = - \int_{x=x_i}^{x=10} R_{net}^{Pb} \frac{\phi}{m v_s} dx \quad (18)$$

with $x_i \leq 10$ cm. In practice, we used the discrete form of Eqn. 18 to calculate $\{Pb\}_{diag}$, i.e.,

$$\{Pb\}_{diag} \approx - \sum_{x=x_i}^{x=10} R_{net}^{Pb} \frac{\phi}{m v_s} \Delta x \quad (19)$$

and we used time-weighted average values of R_{net}^{Pb} , calculated with Eqn. 14 where J was replaced by R_{net}^{Pb} .

Figure 2c shows that the values of $\{Pb\}_{diag}$ calculated with Eqn. 19 correspond to less than 1.5% of the measured values of $\{Pb\}$ (Fig. 2b). If mixing of sediments (bioturbation or physical mixing) is assumed to be negligible, then adding the diagenetic Pb to the sediment Pb profile provides an estimate of the Pb deposition history at the sampling site. Alfaro-De la Torre and Tessier (2002) presented convincing evidence of the absence of measurable sediment mixing at the study site. In addition, it was recently shown (Perron, unpublished results) that the $\{Zn\}$ depth-profile in L. Tantaré measured in 1984 (Carignan and Tessier, 1985) has been preserved thirteen years later without measurable peak broadening or decrease in peak intensity; this finding is a strong argument against any sediment mixing effects. The corrected sediment Pb profile (or “historical Pb” profile, see small full symbols in Fig. 2b) can be seen as the $\{Pb\}$ profile as it will appear once it will be buried below 10 cm, if conditions in porewaters do not change. This simple exercise indicates that the measured $\{Pb\}$ profile reflects closely the chronology of Pb deposition in this lake. This finding contrasts with the reports of significant Pb or ^{210}Pb diagenetic remobilization to the overlying water for a freshwater reservoir during anoxia (Benoit and Hemond, 1991) and for an Adirondack N.Y. lake at the end of summer stratification (White and Driscoll, 1985); however, it is in line with the agreement found in lakes (Appleby et al., 1979; Crusius and Anderson, 1995) between dating methods based on ^{210}Pb and varve counting.

4.7. Sensitivity analysis

To quantify the influence of chosen values of parameters on model predictions, we carried out a sensitivity analysis. We compared, for the July 1998 data (Fig. 8), the actual goodness of fit of the Pb porewater profiles and model predictions to those obtained when porewater Pb concentrations were increased or decreased by one standard deviation (SD) and the density of *S. coracina* was increased from 1080 to 2,000 individuals m^{-2} or decreased to 0. We did not test the influence of a change in D_B values since its value is much smaller than D_s in the diffusive term of Eqn. 2; only unrealistically high values of D_B would affect model predictions.

An increase in [Pb] and a variation in animal density within the limits tested did not have, in practice, any effect on goodness of fit (Fig.8); only the decrease in [Pb] decreased slightly the r^2 value. An increase in average [Pb] by one SD increased the net rate in the production zone by 9% and the irrigation flux by 28%, and had slightly larger effects on the net rate in the consumption zone (40%) (compare panels a and b in Fig. 8), whereas its decrease by one SD decreased the net rate in the production zone by 15% and the irrigation flux by 27%, and increased the net rate in the consumption zones by 32% (compare panels a and e). Increasing the density of *Sergentia coracina* to 2,000 individuals m^{-2} lead to a α^0 value of $2.2 \times 10^{-7} s^{-1}$. Such an increase in α^0 resulted in a 31% increase in the net rate in the production zone, a 27% decrease in the net rate in the consumption zone and a 150% increase in the irrigation flux (compare panels a and c in Fig. 8); ignoring bioirrigation resulted in a 21% decrease in the net rate in the production zones, and a 18% increase in the net rate in the consumption zone (compare panels a and f). Combining the effects of increased [Pb] and animal density caused an increase of R_{net}^{Pb} (50%) in the production zone and a decrease (85%) in the consumption zone, as well as an increase in the irrigation flux (222%) (compare panels a and d in Fig. 8). Conversely, combining the effects of decreased [Pb] and an absence of bioirrigation resulted in a 29% decrease of R_{net}^{Pb} in the production zone and a 75% increase in the consumption zone (compare panels a and g). Finally, we calculated the combined effect of the increase in [Pb] and in animal density for all sampling dates; for these conditions, the diagenetic Pb contribution, as calculated in section 4.6, was $\leq 3\%$ of the observed {Pb} profile.

This exercise indicates that variation in [Pb] and animal density within realistic limits does not alter our conclusion that the {Pb}-depth profile represents an accurate record of Pb deposition in L. Tantaré. However, the relatively large variations in R_{net}^{Pb} suggest that the rate constants derived from these rates should be considered as order-of-magnitude values.

5. CONCLUDING REMARKS

The application of a transport-reaction diagenetic model to porewater lead profiles from L. Tantaré made it possible to localize the zones of production and consumption of porewater lead, identify reactions that regulate porewater Pb concentrations, estimate rate constants for these reactions and evaluate Pb fluxes across the sediment-water interface and within the sediment column. It revealed that Pb is remobilized from sediments by reductive dissolution of iron oxyhydroxides and removed from porewaters by precipitation as sulfide. Rates of Pb remobilization to and consumption from porewaters were calculated and served to assess the order of magnitude of the rate constants for the reductive dissolution of Fe, Pb adsorption on Fe-oxyhydroxides and Pb precipitation as PbS(s). These rate constants should be useful to constrain the educated guess values required in some diagenetic models.

Lead remobilization, as determined from the application of a reaction-transport diagenetic model to porewater lead profiles, is too weak to affect significantly the sediment lead profile in L. Tantaré, a lake that is representative of many other lakes located on the Canadian Shield. Significant sediment Pb redistribution might, however, occur under other geochemical conditions. Future studies on Pb diagenesis should include the measurement of variables such as Fe oxyhydroxides and dissolved sulfide, which appear to be involved in the sedimentary release and fixation of Pb.

Acknowledgements. We thank L. Rancourt and R. Rodrigue for their technical assistance, A. Amirbahman, B. Boudreau, Y. Gratton, L. Hare, R. Paquin and two anonymous reviewers for their constructive comments. Funding is acknowledged from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ontario Power Generating Company, the Mining Association of Canada and the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec. C.A. was supported by a fellowship from CONACYT-Mexico, Universidad Autónoma de San Luis Potosi-Mexico and the Québec Ministry of Education. Permission from the Québec Ministry of the Environment to work in the Tantaré Ecological Reserve is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Alfaro-De la Torre M. C. and Tessier A. (2002) Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3549-3562.
- Appelo C. A. J., Van der Weiden M. J. J., Tournassat C. and Charlet L. (2002) Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3096-3103.
- Appleby P.G. (1993) Forward to the lead-210 dating anniversary series. *J. Paleolimnol.* **9**, 155-160.
- Appleby P. G., Oldfield F., Thompson R. Huttunen P. and Tolonen K. (1979) ^{210}Pb dating of annually laminated lake sediments from Finland. *Nature* **280**, 53-55.
- Balistrieri L. S., Murray J. W. and Paul B. (1994) The geochemical cycling of trace elements in a biogenic meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3993-4008.
- Benoit G. and Hemond H. F. (1990) ^{210}Po and ^{210}Pb remobilization from lake sediments in relation to iron and manganese cycling. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1224-1234.
- Benoit G. and Hemond H.F. (1991) Evidence for diffusive redistribution of ^{210}Pb in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1963-1975.
- Berg P., Risgaard-Petersen N. and Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1500-1510.
- Berner R. A. (1980) *Early Diagenesis*. Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Boudreau B. P. (1984) On the equivalence of nonlocal and radial diffusion models for porewater irrigation. *J. Mar. Res.* **42**, 731-735.
- Boudreau B. P. (1997) *Diagenetic Models and their Implementation*. Springer-Verlag.
- Boudreau B. P. (1999) Metals and models: Diagenetic modeling in freshwater lacustrine sediments. *J. Paleontol.* **22**, 227-251.
- Buffle J. (1988) *Complexation Reactions in Aquatic Systems*. Ellis Horwood Ltd.
- Canfield D. E. (1989). Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 619-632.
- Carignan R. (1985) *Géochimie et géochronologie sédimentaire récente de quatre lacs des Laurentides*. Report No PA-85-01, Ministère de l'Environnement du Québec.
- Carignan R. and Nriagu J. O. (1985) Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1753-1764.
- Carignan R. and Tessier A. (1985) Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion. *Science* **228**, 1524-1526.

- Carignan R., Rapin F. and Tessier A. (1985). Sediment porewater sampling for metal analysis : A comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4391-4404.
- Crusius J. and Anderson R.F. (1991) Immobility of ^{210}Pb in Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 327-333.
- Crusius J. and Anderson R. F. (1995) Evaluating the mobility of ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{210}Pb from their distributions in laminated lake sediments. *J. Paleolimnol.* **13**, 119-141.
- Davis A. and Galloway J.N. (1993) Distribution of Pb between sediments and pore water in Woods Lake, Adirondack State Park, New York, U.S.A. *Appl. Geochem.* **8**, 51-65.
- Davis J. A. (1984) Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 679-691.
- Davison W. (1991) The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aquat. Sci.* **53/4**, 309-329.
- Deng Y. and Stumm W. (1993) Kinetics of redox cycling of iron coupled with fulvic acid. *Aquat. Sci.* **55**, 103-111.
- Dzombak D. and Morel F. M. M. (1990) *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxides*. Wiley.
- Galloway J. N. and Lickens G. E. (1979). Atmospheric enhancement of metal deposition in Adirondack lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* **24**, 427-433.
- Giordano T. H. and Barnes H. I. (1979) Ore solution chemistry VI. PbS solubility in bisulfide solutions to 300 °C. *Econ. Geol.* **74**, 1637-1646.
- Gobeil C. and Silverberg N. (1989) Early diagenesis of lead in Laurentian Trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1889-1895.
- Graney J.R., Halliday A.N., Keeler G.J., Nriagu J.O., Robbins J.A. and Norton S.A. (1995) Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1715-1728.
- Hare L., Carignan J. and Huerta-Diaz M.A. (1994) A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acide-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1653-1668.
- Heit M., Tan Y., Klusek C. and Burke J. C. (1981) Anthropogenic trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in sediment cores from two lakes in the Adirondack acid lake region. *Water Air Soil Pollut.* **15**, 441-464.
- Heyvaert A. C., Reuter J. E., Slotton D. G. and Goldman C. R. (2000). Paleolimnological reconstruction of historical atmospheric lead and mercury deposition at Lake Tahoe, California-Nevada. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3588-3597.
- Koide M., Soutar A. and Goldberg E.D. (1972) marine geochronology with ^{210}Pb . *Earth Planet. Sci. Lett.* **14**, 442-446.
- Lead J. R., Wilkinson K. J., Starchev K., Canonica S. and Buffle J. (2000) Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation

- spectroscopy: Role of solution conditions. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1365-1369.
- Li Y.-H. and Gregory S. (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703-714.
- Malcolm R. L. (1985) Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterisation* (ed. G. R. Aiken et al.), pp. 181-209. Wiley-Interscience.
- Martell A. E., Smith R. M. and Motekaitis R. J. (2002) NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database. Version 6.0. U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, MD, USA.
- Matisoff G. and Wang X. (1998) Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1487-1499.
- Matisoff G. and Wang X. (2000) Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (Chironomidae: Diptera) and mayflies (Ephemeroidea: Ephemeroptera). *J. Great Lakes Res.* **26**, 174-182.
- Matisoff G., Lindsay A. H., Matis S. and Soster F. M. (1980) Trace metal mineral equilibria in Lake Erie sediments. *J. Great Lakes Res.* **6**, 353-366.
- McKee J. D., Wilson T. P., Long D. T. and Owen R. M. (1989) Pore water profiles and early diagenesis of Mn, Cu, and Pb in sediments from large lakes. *J. Great Lakes Res.* **15**, 68-83.
- Meysman F. J. R., Middelburg J. J., Herman P. M. J. and Heip C. H. R. (2003) Reactive transport in surface sediments. II. Media: An object-oriented problem-solving environment for early diagenesis. *Comp. Geosci.* **29**, 301-318.
- Morfett K., Davison W. and Hamilton-Taylor J. (1988) Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake. *Environ. Geol. Water Sci.* **11**, 107-114.
- Norton, S.A., Dillon, P.J., Evans, R.D., Mierle, G., and Kahl, J.S. (1990) The history of atmospheric deposition of Cd, Hg and Pb in North America: Evidence from lake and peat bog sediments. In *Sources, Deposition, and Canopy Interactions* (eds. S. E. Lindberg, A. L. Page and S. A. Norton), pp. 73-102. Springer-Verlag.
- Norton S. A., Bienert R. W., Binford M. W. and Kahl J. S. (1992) Stratigraphy of total metals in PIRLA sediment cores. *J. Paleolimnol.* **7**, 191-214.
- Nriagu J.O., Lawson G., Wong H.K.T. and Azcue J.M. (1993) A protocol for minimizing contamination in the analysis of trace metals in Great Lakes waters. *J. Great Lakes Res.* **19**, 175-182.
- Oldfield F. and Appleby P.G. (1984) Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments. In *Lake Sediments and Environmental History* (eds. E. Y. Hawort and J. Lund), pp. 93-124. University of Minnesota Press, Minneapolis.
- Papelis C., Hayes K. F. and Leckie J. O. (1988) *HYDRAQL: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface*. Stanford Univ. Dept. Civ. Eng. Tech. Rep. 306.

- Pedersen T. F., Mueller B., McNee J. J. and Pelletier C. A. (1993) The early diagenesis of submerged sulphide-rich mine tailings in Anderson Lake, Manitoba. *Can. J. Earth Sci.* **30**, 1099-1109.
- Rickard D. (1995) Kinetics of FeS precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4367-4379.
- Rivera-Duarte I. and Flegal A. R. (1994) Benthic lead fluxes in San Francisco Bay, California, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3307-3313.
- Robbins J.A. (1978) Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. (ed. J. O. Nriagu), pp. 285-393. Elsevier.
- Sakata M. (1985) Diagenetic remobilization of manganese, iron, copper and lead in anoxic sediment of a freshwater pond. *Water Res.* **19**, 1033-1038.
- Sigg L. (1985) Metal transfer mechanisms in lakes; the role of settling particles. In *Chemical Processes in Lakes* (ed. W. Stumm), pp. 283-310. Wiley Interscience.
- Sulzberger B., Suter D., Siffert C., Banwart S. and Stumm W. (1989) Dissolution of Fe(III) (hydr)oxides in natural waters; laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination. *Mar. Chem.* **28**, 127-144.
- Taillefert M. and Gaillard J.-F. (2002) Reactive transport modeling of trace elements in the water column of a stratified lake: iron cycling and metal scavenging. *J. Hydrol.* **256**, 16-34.
- Taillefert M., Lienemann C.-P., Gaillard J.-F. and Perret D. (2000) Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 169-183.
- Talbot R.W. and Andren A.W. (1984) Seasonal variations of ^{210}Pb and ^{210}Po concentrations in an oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2053-2063.
- Tessier A., Rapin F. and Carignan R. (1985) Trace metals in oxic lake sediments: Possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 183-194.
- Tessier A., Carignan R. and Belzile N. (1994) Processes occurring at the sediment-water interface: Emphasis on trace elements. In *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems* (eds J. Buffle and R. R. DeVitre), pp.137-173. Lewis Publishers.
- Tessier A., Fortin D., Belzile N., DeVitre R. R. and Leppard G. G. (1996) Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**: 387-404.
- Tipping E. (1998) Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochem.* **4**, 3-48.
- Tipping E. (2002) *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press.

- Uhler A. D. and Helz G. R. (1984) Solubility of galena at 298 °K: A possible explanation for apparent supersaturation in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1155-1160.
- Van Cappellen P. and Wang Y. (1995) Metal cycling in surface sediments: Modeling the interplay of transport and reaction. In *Metal Contaminated Sediments* (ed H. E. Allen), pp.21-64. Ann Arbor Press.
- Van Cappellen P. and Wang Y. (1996) Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. Sci.* **296**, 197-243.
- Van den Berg G.A., Loch J.P.G., Zwolsman J.J.G. and van der Heijdt L.M. (1998) Non-steady state behaviour of heavy metals in contaminated freshwater sediments. *Water Res.* **37**, 39-46.
- Villegas A. (2000) Solubilité du plomb dans les eaux anoxiques: Estimation du produit de solubilité de la galène et des constantes de formation des (bi)sulfures de plomb. M. Sc thesis No 608, INRS-Eau, Université du Québec.
- Viollier E., Jézéquel D., Michard G., Pépe M., Sarazin G. and Albéric P. (1995) Geochemical study of a crater lake (Pavin Lake, France): Trace-element behaviour in the monimolimnion. *Chem. Geol.* **125**, 61-72.
- Wei C.-L. and Murray J. (1994) The behaviour of scavenged isotopes in marine anoxic environments: ^{210}Pb and ^{210}Po in the water column of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1795-1811.
- Wersin P., Höhener P., Giovanoli R. and Stumm W. (1991) Early diagenetic influences on iron transformations in a freshwater lake sediment. *Chem. Geol.* **90**, 233-252.
- Westerlund S.F.G., Anderson L.G., Hall P.O.J., Iverfeldt A., Rutgers van der Loeff M.M. and Sundby B. (1986) Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1289-1296.
- White J. R. and Driscoll C. T. (1985) Lead cycling in an acidic Adirondack lake. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 1182-1187.
- Widerlund A., Roos P., Gunneriusson L., Ingri J. and Holmström H. (2002) Early diagenesis and isotopic composition of lead in Lake Laisan, northern Sweden. *Chem. Geol.* **189**, 183-197.

Table 1 : Equilibrium constants ($I=0$, 25 °C) and corresponding reactions relevant for calculations done in this study.

Reaction	log K	Reference
$\text{FeS(s, am)} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-2.95	Davison, 1991
$\text{FeS(s, mackinawite)} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-3.6	Davison, 1991
$\text{Fe}_3\text{S}_4\text{(s, greigite)} + 3\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{2+} + 3\text{HS}^- + \text{S}^0$	-13.2	Davison, 1991
$\text{FeS(s, pyrrhotite)} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-5.1	Davison, 1991
$\text{FeS(s, troilite)} + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-5.25	Davison, 1991
$\text{Fe(OH)}_2\text{(s)} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-14.43	Martell et al., 2002
$\text{FeCO}_3\text{(s)} = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.8	Martell et al., 2002
$\text{PbS(s, am)} + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$	-13.8	Villegas, 2000
$\text{PbS(s, galena)} + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$	-14.53	Villegas, 2000
$\text{PbS(s, galena)} + \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{HS}^-$	-12.25	Uhler and Helz, 1984
$\text{PbSO}_4\text{(s)} = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	-7.9	Martell et al., 2002
$\text{Pb(OH)}_2\text{(s)} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-15.3	Martell et al., 2002
$\text{PbCO}_3\text{(s)} = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-13.2	Martell et al., 2002
$\text{PbS(s, galena)} + \text{H}_2\text{S} = \text{Pb(HS)}_2$	-8.10	Giordano and Barnes, 1979
$\text{PbS(s, galena)} + \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- = \text{Pb(HS)}_3^-$	-6.5	Giordano and Barnes, 1979
$\equiv\text{Fe-OH}_2^+ = \equiv\text{Fe-OH} + \text{H}^+$	-7.29	Dzombak and Morel, 1990
$\equiv\text{Fe-OH} = \equiv\text{Fe-O}^- + \text{H}^+$	-8.93	Dzombak and Morel, 1990
$\equiv\text{Fe-OH} + \text{Pb}^{2+} = \equiv\text{Fe-OPb} + \text{H}^+$	4.65	Dzombak and Morel, 1990

For the adsorption reactions, " $\equiv$ " refers to adsorption sites and the equilibrium constants are intrinsic constants.

Table 2 : Estimated fluxes of lead across the sediment-water interface due to molecular diffusion (J_{D}^{Pb}), bioturbation (J_{B}^{Pb}) and bioirrigation (J_{I}^{Pb}). Rate constants for the reduction of iron oxyhydroxides ($k_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$) and for Pb adsorption ($k_{\text{ads}}^{\text{Pb}}$) and precipitation ($k_{\text{ppt}}^{\text{Pb}}$).

Units	Sept. 1997	Nov. 1997	May 1998	June 1998	July 1998	June 1999	Average ^a
Fluxes							
J_{D}^{Pb} (10^{-11} mol cm ⁻² y ⁻¹)	-4.1	-7.6	-3.9	-3.5	-5.7	-6.1	-6.5
J_{B}^{Pb} (10^{-14} mol cm ⁻² y ⁻¹)	-6.6	-12.5	-6.3	-5.8	-9.3	-9.9	-10.6
J_{I}^{Pb} (10^{-11} mol cm ⁻² y ⁻¹)	-1.5	-0.9	-3.0	-2.8	-2.5	-4.0	-1.5
Rate constants							
$k_{\text{red}}^{\text{Fe(III)}}$ (10^{-1} cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	2.2	2.6	1.9	1.5	2.3	1.5	2.0 ± 0.5
$k_{\text{ads}}^{\text{Pb}}$ (10^2 cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.4	0.1	1.1	1.0	0.7	1.6	1.0 ± 0.6
$k_{\text{ppt}}^{\text{Pb (b)}}$ (10^{-20} mol cm ⁻³ s ⁻¹)	-----	8	-----	-----	-----	-----	8
$k_{\text{ppt}}^{\text{Pb (c)}}$ (10^{-21} mol cm ⁻³ s ⁻¹)	11.1	1.8	-----	-----	6.4	18.6	10 ± 7
$k_{\text{ppt}}^{\text{Pb (d)}}$ (10^{-22} mol cm ⁻³ s ⁻¹)	20	3.4	-----	-----	11.6	32.7	16 ± 13

^a: time-weighted average for the fluxes. ^b: calculated with $K_s = 10^{-12.25}$. ^c: calculated with $K_s = 10^{-13.8}$. ^d: calculated with $K_s = 10^{-14.53}$.

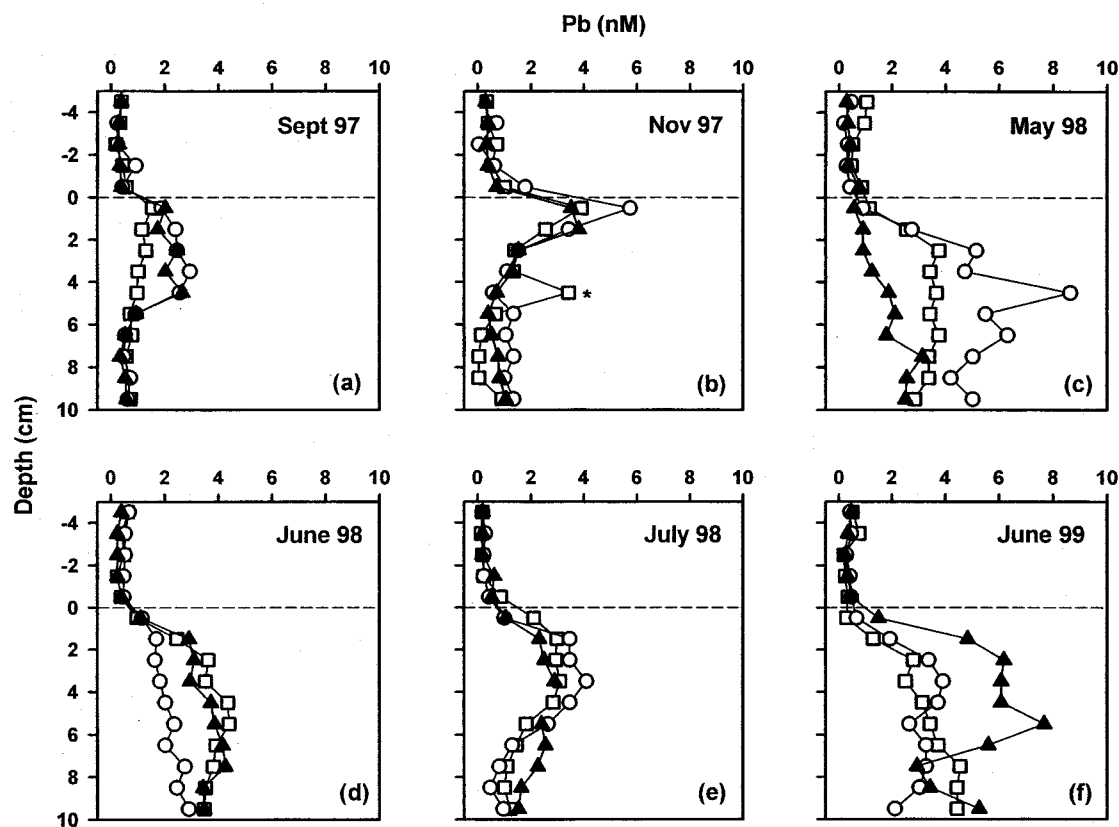


Figure 1 : Porewater Pb concentration profiles in L. Tantaré obtained in September 1997 (a), November 1997 (b), May 1998 (c), June 1998 (d), July 1998 (e), and June 1999 (f). The horizontal broken lines indicate the sediment-water interface, and the various symbols are for replicate profiles. The asterisk indicates probable Pb contamination; this data point was not considered in the data analysis.

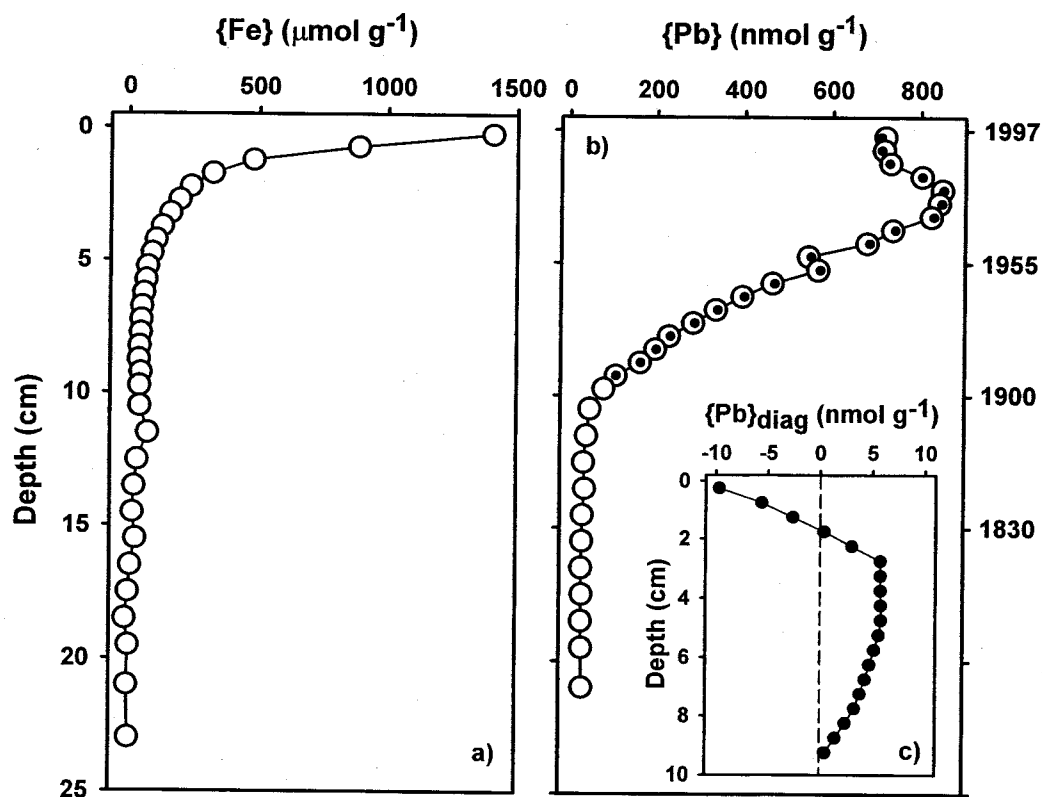


Figure 2 : Depth distribution of sediment Fe (panel a), Pb (panel b, O), historical Pb (panel b, ● ; and diagenetic Pb (panel c) concentrations. Historical Pb is the sum of measured and diagenetic Pb. The dates indicated are derived from ^{210}Pb geochronology.

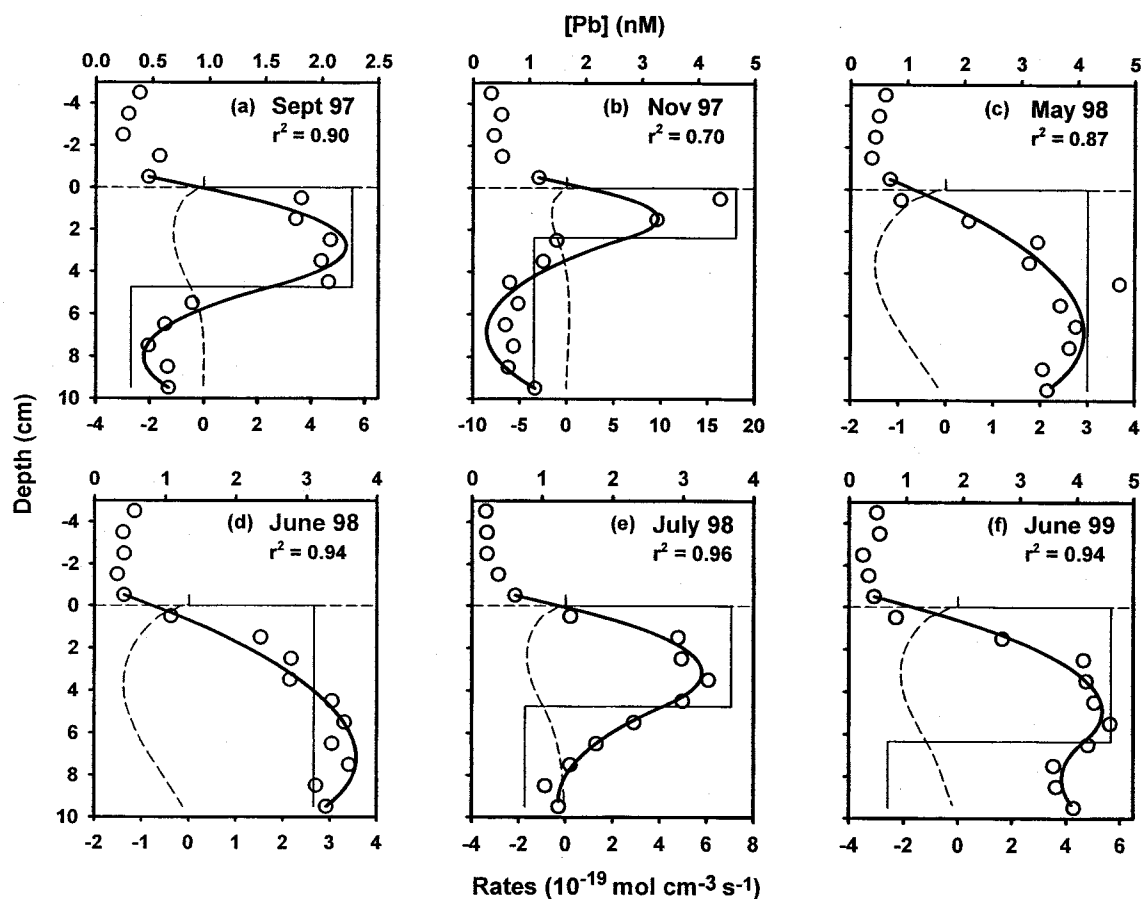


Figure 3 : Average values (n=3) of the [Pb]-depth profiles; the thick solid line following the experimental points (O) is the best-fit according to the code PROFILE (r^2 values are indicated). Profiles of the irrigation rate (vertical broken line) and of the consumption/production reaction rates (thin solid lines) are shown. The horizontal broken lines indicate the sediment-water interface. For each panel, horizontal scales are for [Pb] (top) and irrigation and reaction rates (bottom).

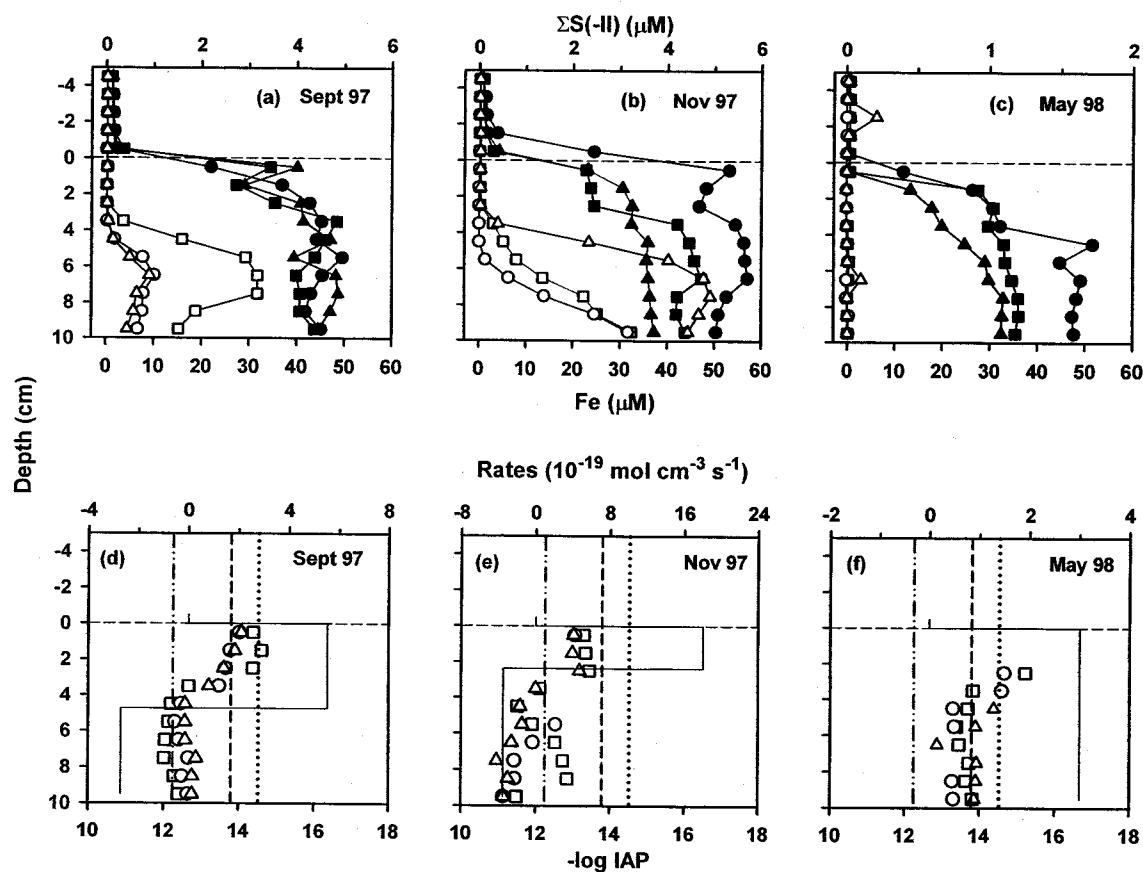


Figure 4 : Depth distribution, for September 1997, November 1997 and May 1998, of dissolved sulfide ($\Sigma S(-II)$) (open symbols, upper panels a, b and c) and iron (closed symbols, upper panels a, b and c) and of ion activity product (lower panels d, e and f) for $PbS(s)$. For ease of comparison, the reaction rates of Pb production or consumption shown in Fig. 3 are reproduced in the lower panels. The vertical lines indicate the solubility products of amorphous $PbS(s)$ ($\log K_s = -13.8$) and galena ($\log K_s = -12.25$ and -14.53). The horizontal broken lines indicate the sediment-water interface.

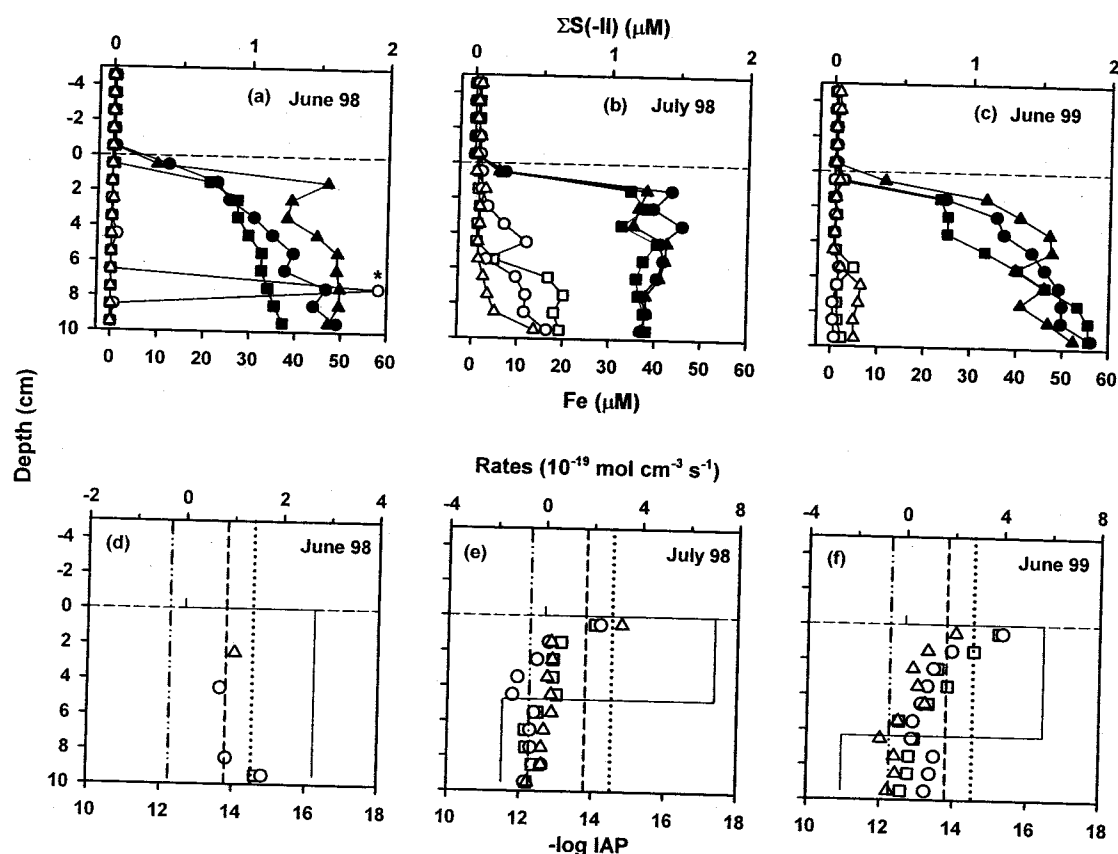


Figure 5 : Depth distribution, for June 1998, July 1998 and June 1999, of dissolved sulfide ($\Sigma S(-II)$) (open symbols, upper panels a, b and c) and iron (closed symbols, upper panels a, b and c) and of ion activity product (lower panels d, e and f) for $PbS(s)$. The asterisk indicates a probable contamination; this data point was not considered in the data analysis. For ease of comparison, the reaction rates of Pb production or consumption shown in Fig. 3 are reproduced in the lower panels. The vertical lines indicate the solubility products of amorphous $PbS(s)$ ($\log K_s = -13.8$) and galena ($\log K_s = -14.53$). The horizontal broken lines indicate the sediment-water interface.

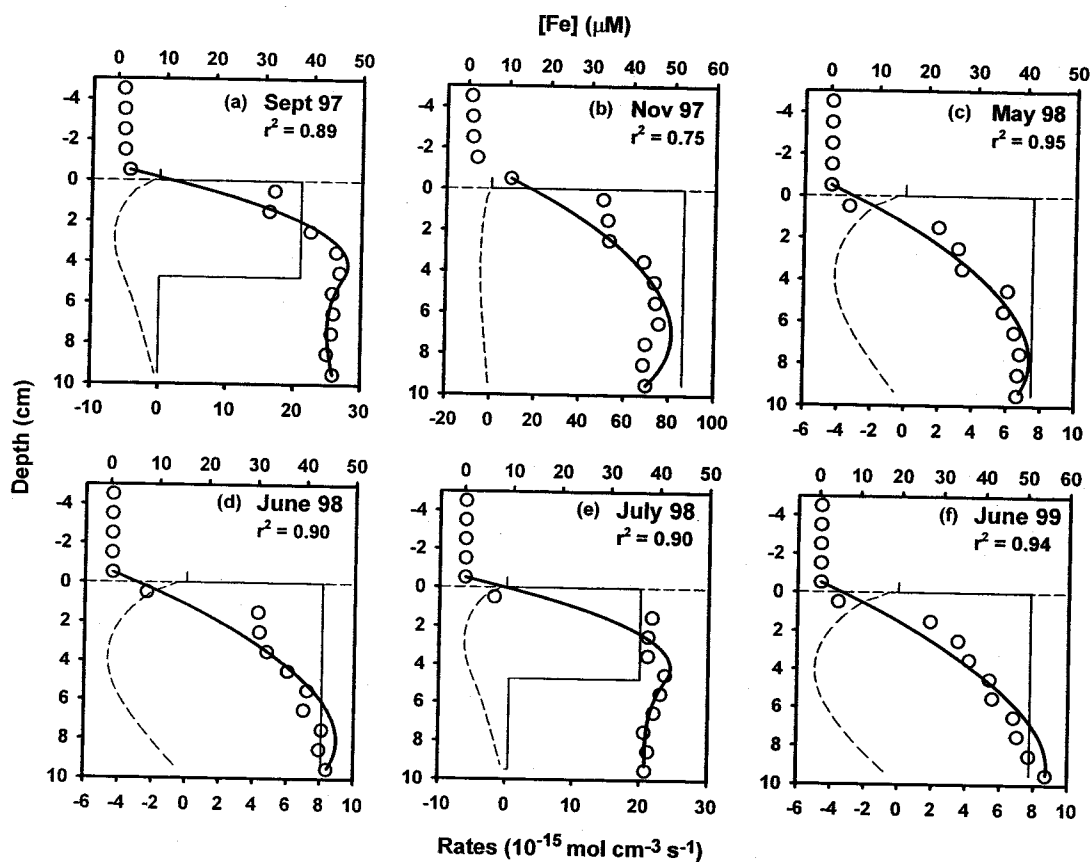


Figure 6 : Average values ($n=3$) of the [Fe]-depth profiles; the thick solid line following the experimental points (O) is the best-fit according to the code PROFILE (r^2 values are indicated). Profiles of the irrigation rate (vertical broken line) and of the consumption/production reaction rates (thin solid lines) are shown. The horizontal broken lines indicate the sediment-water interface. For each panel, horizontal scales are for [Fe] (top) and irrigation and reaction rates (bottom).

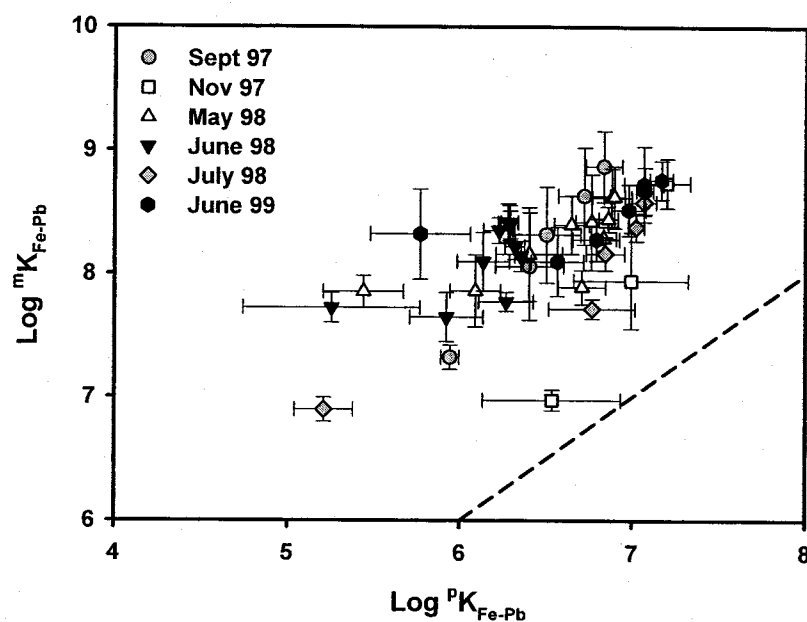


Figure 7 : Comparison of the conditional equilibrium constant obtained from *in situ* measurements (${}^mK_{\text{Fe-Pb}}$, vertical axis) with that predicted by the two-layer version of the surface complexation model of Dzombak and Morel (1990) and the geochemical conditions of the porewaters (${}^pK_{\text{Fe-Pb}}$, horizontal axis). The various symbols are for the various sampling dates. Each point corresponds to average values ($n = 3$) of ${}^mK_{\text{Fe-Pb}}$ and ${}^pK_{\text{Fe-Pb}}$ at a given depth and the error bars are standard deviations. The 1:1 line is shown.

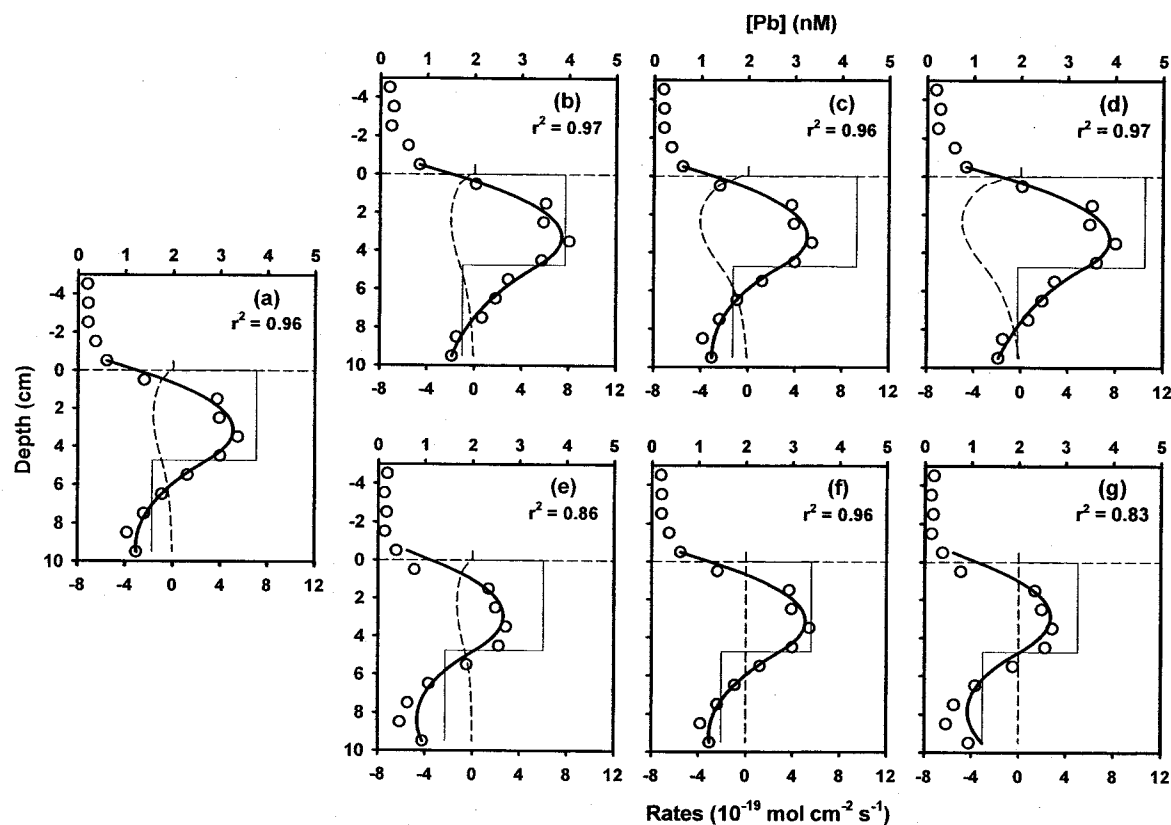


Figure 8 : The effect, on goodness of fit of the Pb porewater profiles and on model prediction of reaction and irrigation rates for the July 1998 data resulting from : increasing porewater Pb concentration by one standard deviation (b), increasing density of benthic animals to 2,000 individuals m^{-2} (c), increasing both (d), decreasing porewater Pb concentration by one standard deviation (e), decreasing density of benthic animals to 0 individuals m^{-2} (f), and decreasing both (d). Panel a is reproduced from Fig. 3e for comparison. Profiles of the irrigation rate (vertical broken line) and of the consumption/production reaction rates (thin solid lines) are shown. The horizontal broken lines indicate the sediment-water interface. For each panel, horizontal scales are for [Pb] (top) and irrigation and reaction rates (bottom).

ARTICLE 2

Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake:

Inferences from Pb isotopes and PAH profiles

Céline Gallon¹, André Tessier^{1}, Charles Gobeil¹ and Luc Beaudin²*

¹ INRS-ETE, Université du Québec, 490 de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9,
Canada

² Institut Maurice-Lamontagne, Mont-Joli, Québec, G5H 3Z4, Canada

Geochimica et Cosmochimica Acta (accepté pour publication)

* corresponding author:

tel: (418) 654-2632; fax: (418) 654-2600; e-mail: andre_tessier@inrs-ete.quebec.ca

RÉSUMÉ

La distribution du plomb, ainsi que celle de ses isotopes stables, ont été déterminées dans une carotte de sédiments datée, prélevée dans un lac du bouclier Canadien où les apports de Pb anthropique proviennent exclusivement de dépôts atmosphériques. Les résultats démontrent que le Pb anthropique, déposé dans les sédiments de ce lac depuis la période pré-industrielle, peut être modélisé avec succès en utilisant seulement deux types de Pb, de signatures isotopiques distinctes. Pour l'un d'eux, le flux, non détectable avant 1850, a atteint un maximum autour de 1950, puis a diminué significativement par la suite. Ce type de Pb est caractérisé par des ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ de 1.222 et 0.495, et il est dérivé essentiellement de la combustion de charbon. Le flux du second type n'était pas détectable avant 1880; il a augmenté rapidement, jusqu'à surpasser celui du Pb provenant de la combustion du charbon autour de 1930, et atteindre un maximum au milieu des années 1970. Ce type de Pb est caractérisé par des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ de 1.179 et 0.482, respectivement. Il est provenu pour l'essentiel de la combustion d'essence au plomb et de sources industrielles. La chronologie de déposition de ces deux plomb anthropiques est en accord avec les données historiques d'utilisation de combustibles fossiles au Canada et aux USA, ainsi qu'avec l'historique de déposition des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui proviennent de la combustion du charbon. L'inventaire de Pb dérivant de la combustion de charbon ($0.09 \mu\text{mol cm}^{-2}$) représente environ 30% de celui provenant principalement, mais pas exclusivement, de l'essence au plomb ($0.31 \mu\text{mol cm}^{-2}$). La répartition, entre les régions sources, du Pb déposé dans les sédiments à l'époque où les émissions d'essence au Pb dominaient les émissions atmosphériques de ce métal, indique qu'environ 50% de ce Pb provenait des USA.

ABSTRACT

The depth-distribution of lead and its stable isotope ratios were determined in a dated sediment core from a Canadian Shield lake receiving anthropogenic Pb inputs exclusively from atmospheric deposition. The results demonstrate that anthropogenic Pb deposited to the sediments of this lake since the preindustrial period can be modeled successfully using as little as two isotopically distinct Pb types. The first, whose flux was not detectable before 1850, reached a maximum value around 1950, and then decreased significantly thereafter; it was characterized by $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratios of 1.222 and 0.495, respectively, and was derived mainly from coal combustion. The second, whose flux was not detectable before 1880, increased sharply to exceed that of the Pb type derived from coal combustion around 1930, and reached a maximum in the mid 1970s; it is characterized by $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratios of 1.179 and 0.482, respectively, and was derived mainly from leaded gasoline combustion and industrial sources. The chronology of deposition of these two anthropogenic lead types agrees well with the historical records of fossil fuel uses in Canada and the USA, and also with the history of sediment-deposited polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) originating from coal combustion. The inventory of Pb derived from coal combustion ($0.09 \mu\text{mol cm}^{-2}$) is about 30% of that derived mainly, but not exclusively, from leaded gasoline ($0.31 \mu\text{mol cm}^{-2}$). Apportionment among source regions of lead deposited to the sediments during the period when leaded gasoline dominated Pb atmospheric emissions indicates that approximately 50% of this lead originated in the USA.

1. INTRODUCTION

The atmosphere is an obvious route for the transport and redistribution of volatile or aerosol-associated contaminants (Boutron, 1995; Blais et al., 1998), but the sources and geographical origins of these contaminants are not well known. For example, although the acidification (Clair et al., 1995) and metal contamination (Ouellet and Jones, 1983) of numerous Eastern Canadian lakes have been attributed partly to the long-range transport of pollutants emitted in the Eastern and Midwest regions of the United States of America, the respective contributions of Canada and the USA have not been quantified because industrial development in both countries has occurred in tandem.

The measurement of contaminant concentrations in the environment does not usually yield information about their anthropogenic sources and transport pathways. Lead is a notable exception because of natural variations in the relative abundance of its stable isotopes ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb (Sangster et al., 2000); stable Pb isotope ratios, which apparently are not altered by physical and chemical processes, can be used as tracers of Pb in the environment (Ault et al., 1970). Atmospheric lead of anthropogenic origin is derived from various sources, including metal smelting, burning of wood and fossil fuels (coal, leaded gasoline), and refuse incineration, whose importance has varied over time in Canada and the USA (Fig. 1). There are several indications that the isotopic composition of Pb differs among these sources (Chow and Earl, 1972; Sturges and Barrie, 1987, 1989; Carignan and Gariépy, 1995). It is also recognized that the isotopic ratios of atmospheric Pb in the Eastern and Midwest USA differed significantly from those of atmospheric Pb in Eastern Canada, since these countries used different ores for various industrial applications, particularly for the production of lead additives used in gasoline (Rabinowitz and Wetherill, 1972; Sturges and Barrie, 1987, 1989; Hopper and Barrie, 1988; Graney et al., 1995).

Given their fingerprinting properties, stable Pb isotopes can be used to discriminate among several sources and to identify environmental pathways of this metal. The measurement of stable Pb isotopes has been used in a limited number of studies in

Eastern Canada on aerosols (Sturges and Barrie, 1987, 1989; Outridge, 2000), snow (Simonetti et al., 2000a) and lichens (Carignan and Gariépy, 1995) to estimate the contributions of atmospheric Pb from the USA and Canada; these estimates were for episodes of short (a few days for the aerosols; a few months for the snow) or unknown (lichens) durations. Provided that diagenesis is negligible, similar measurements in dated sediment cores would greatly add to these interpretations because they would provide a record over several years and minimize short term temporal variations that occur in snow or aerosols. Sources of Pb have been identified by measuring stable Pb isotope ratios in sediment cores from lakes and coastal environments in the USA (Ng and Patterson, 1982), Europe (Kober et al., 1999; Eades et al., 2002; Renberg et al., 2002), Greenland (Bindler et al., 2001) and the Canadian Arctic (Outridge et al., 2002).

In this study, we report on the distribution of lead, stable Pb isotope ratios, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a dated sediment core from Lake Tantaré. This oligotrophic lake is located in an ecological reserve at the southern limit of the Precambrian Laurentide plateau, about 40 km Northwest of Québec City, a town of about 520,000 inhabitants in the Province of Québec, Canada (Fig. 2). Its uninhabited drainage basin has not been affected by forest fires or wood harvesting, except for selective tree-cutting (2% of surface area) between 1961 and 1972 (MEQ, 1990). Atmospheric deposition therefore has been the only input of anthropogenic Pb to the lake. Back-trajectories of air masses determined from areas close to L. Tantaré indicate that the lake is under the influence of atmospheric emissions from the Midwest - Great Lakes and Eastern regions of the USA as well as from cities located along the St. Lawrence River (Hopper and Barrie, 1988; Davis, 1993; Lin et al., 1997; Brook et al., 2002; Urquiza et al., 2003). At the coring site, diagenetic processes such as bioturbation, bioirrigation, and post-depositional remobilization have a negligible influence on the solid-phase Pb profile (Gallon et al., 2004). Here, we use the concentrations of Pb and its isotopic composition, in combination with known Pb signatures for atmospheric Pb types, to: 1) determine the extent of atmospheric Pb pollution, 2) establish the chronology of Pb deposition to the lake from two anthropogenic types of Pb and 3) determine the relative Pb contributions from Canada and the USA. We use the record of PAHs in the core, in combination with

historical data on fossil fuel combustion in both countries, to support the Pb sources and the modeled profiles of Pb fluxes.

2. METHODS

Measurements of PAHs and Pb concentrations and of stable Pb isotopes were carried out on sediment samples from a core collected in 1997 by Alfaro-De la Torre and Tessier (2002) at 15 m depth in the westernmost basin of L. Tantaré. The methods used for collecting the core, dating the sediments, and performing other measurements in the solid phase and porewaters are provided in detail in Alfaro-De la Torre and Tessier (2002) and Gallon et al. (2004). To be consistent with these papers, { } refers to concentrations in the solid phase; these concentrations were corrected for dilution by diagenetic Fe oxyhydroxides, which amounts to 12 % at the sediment surface but becomes negligible at 5 cm depth (Gallon et al., 2004). Chronology in the upper portion of the core was established with the constant rate of supply (CRS) model, using the ^{210}Pb data obtained in Alfaro-De la Torre and Tessier (2002); to estimate dates below the depth of application of the CRS model (10 cm; ~1880), we assumed a linear decrease in $\ln ^{210}\text{Pb}$ with cumulative mass to the bottom of the core. Propagation of errors indicates that precision on dates increased from 0.6 yr at the top of the core, to 1 yr at 2 cm, 2 yr at 4 cm, 5 yr at 7 cm, 10 yr at 10 cm and 15 yr at the bottom of the datable interval (14.5 cm). Lead and PAH fluxes (J ; $\text{mol cm}^{-2} \text{y}^{-1}$) were calculated as follows:

$$J = R_m C \quad (1)$$

where R_m is the sediment accumulation rate ($\text{g cm}^{-2} \text{y}^{-1}$) and C is the concentration (mol g^{-1}).

2.1 Lead and stable lead isotopes

Freeze-dried and homogenized samples of ~0.25 g were mineralized in a microwave oven at 210 °C with a mixture of high purity (Seastar) concentrated HNO_3 (4 mL) and HF (4 mL) to obtain total Pb. The digested sample was evaporated, redissolved in 1 mL of concentrated HNO_3 , and diluted to 25 mL with ultrapure water. Labile Pb,

extracted from ~0.1 g of dry sediment with 10 mL of 1M HNO₃ for 12 h at room temperature, was also determined. Lead concentrations were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; Perkin-Elmer, model ELAN 6000) as the sum of ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb, using Rh as an internal standard. Precision and accuracy of the Pb measurements, determined through repeated (n = 10) analysis of the certified reference material BEST-1 from the National Research Council of Canada (NRCC), were 1% and 1.4%, respectively (one sigma level). Procedural blanks were consistently low (≤ 0.14 nmol g⁻¹).

Stable Pb isotope ratios (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb) were measured by ICP-MS in the same solutions as used for Pb concentration determinations, using a nebulization rate of 1.2 mL min⁻¹. The signal intensities were measured 400 times over 10⁻² s for ²⁰⁸Pb, 3×10⁻² s for ²⁰⁷Pb, and 4×10⁻² s for ²⁰⁶Pb and ²⁰⁴Pb; this procedure was replicated 5 times. Measurements of the reference material SRM-981 from the National Institute of Standards and Technology (NIST), which is certified for stable Pb isotope ratios, were made after every two samples to correct for instrumental drift. Internal precision of the instrument, expressed as mean RSD at the one sigma level (n = 53), was 0.20%, 0.21% and 0.37% for ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, respectively. External precision, for the digestion of replicate (n = 5) aliquots of the MESS reference material from the National Research Council of Canada (NRCC) analysed on different days, was 0.15%, 0.19% and 0.44% for ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb and ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, respectively.

2.2 PAHs

The concentrations of thirteen parent PAHs (i.e., non-alkylated PAHs, formed at high temperatures; Zedeck, 1980), namely fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo(a)pyrene, benzo(e)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(ghi)perylene and dibenz(a,h)anthracene, were determined as follows. Freeze-dried sediment samples (0.3 - 1.5 g; mixed with ~ 20 g of anhydrous sodium sulfate) were soxhlet extracted with

dichloromethane (225 mL) for 18 hours. They had been spiked previously with a standard mixture of surrogate perdeuterated PAHs (SOP 2,400 mg L⁻¹ ; from US EPA) to act as internal standards for extraction recovery, which varied from 92% to 113%, depending on compounds. The extracts were transferred to Zymark tubes, concentrated to 1 mL on a solvent evaporator (Turbo Vap II), and purified on a 1×4 cm column filled in hexane with 5% hydrated silica gel (70-230 mesh) and capped with 4 mm of anhydrous sodium sulphate. Elution was done with 8 ml of a mixture of hexane/dichloromethane (80:20). Purified samples were reduced to 1 mL, and 150 µL was transferred to an injection vial for analysis by gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) using a HP 6890 gas chromatograph (J&W 122-5532 capillary column) coupled to a HP 5973 mass spectrometer. Data were treated with the HP Chemstation software. These samples had been spiked with an internal standard (20 µL of 500 mg L⁻¹ SOP 3; from US EPA) before instrumental analysis. Analyses of NRCC certified reference material (HS4B) were within 1 to 8% of the certified values. Precision (n = 3) for 10 compounds of HS4B (fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, chrysene, pyrene, benzo(a)pyrene, benzo(b,k)fluoranthene, dibenz(a,h)anthracene, benzo(ghi)perylene), ranged from ± 0.1% to 8%. Procedural blanks were consistently low (≤ 0.13 ng g⁻¹).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Vertical distribution of lead

The depth profile of total sedimentary lead concentration shown in Fig. 3a is similar to the one reported by Gallon et al. (2004) for another core collected at the same site: concentration increases from a background value of 35±5 nmol g⁻¹ (average ±SD) below 13.5 cm depth to a maximum of 830 nmol g⁻¹ at 2.25 cm and then decreases progressively to a present-day value of 630 nmol g⁻¹ at the sediment surface. The depth profile of labile Pb has a similar shape to that of total Pb, except that concentrations of the former are 16±8% (n = 23) lower than those of the latter.

Our results suggest that the depositional flux of Pb increased substantially during the 19th and 20th centuries, reached a maximum around 1975, and then decreased slightly. This chronology is supported by Gallon et al. (2004), who demonstrated that diagenetic processes (e.g., remobilization, molecular diffusion, bioturbation, and bioirrigation) have a negligible contribution to shaping the solid Pb profile in L. Tantaré. Wood and coal burning are likely sources of Pb responsible for the increase in the 1800s and early 1900s (Fig. 1; Graney et al., 1995). In Canada, coal mining began in 1720, although production was limited at that time, and increased in the 1800s and 1900s until about 1950 when petroleum products replaced coal as the main energy source (The Coal Association of Canada, see www.coal.ca). Figure 1 indicates that the combustion of leaded gasoline overwhelmed other sources of Pb from around 1930 to the late 1980s; a reduction in Pb deposition in the mid-1970s (Fig. 3a) is explained by the phasing out of leaded gasoline.

3.2 Variations in the isotopic composition of lead

The stable Pb isotopic ratios for both labile and total Pb (Fig. 3; Table 1) vary strongly with sediment depth. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Fig. 3c, d) show a similar pattern: they remain relatively constant below 9.5 cm depth (1886 ± 16) and then decrease sharply toward the sediment surface as the Pb concentration increases from about 150 nmol g^{-1} to $600\text{--}800 \text{ nmol g}^{-1}$ (Fig. 3a). The $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio shows a different pattern (Fig. 3b): it remains constant only below 15 cm depth (1816 ± 22), increases sharply while the total Pb concentration increases from 35 nmol g^{-1} to 145 nmol g^{-1} (Fig. 3a), and then decreases toward the sediment surface, but in a less pronounced fashion than the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios.

Variation of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios as a function of the $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio for labile lead are illustrated in Fig. 4. In the remainder of the text, we will restrict our discussion to the data on labile Pb which includes anthropogenic Pb but only part of the Pb associated with silicates (Shirahata et al., 1980; Ng and Patterson, 1982; Graney et al., 1995; Outridge et al., 2002). However, similar conclusions would be reached with the data on total Pb. Figure 4a shows that the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and the $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratios of L.

Tantare sediments for the post-1900 period lie within the domain defined by the values reported for lichens from the St. Lawrence River Valley (Carignan and Gariépy, 1995), North American coals (Chow and Earl, 1972) as well as for aerosols from Eastern Canada (Sturges and Barrie, 1989; Outridge, 2000) and the Eastern/Midwest USA (Rabinowitz and Wetherill, 1972; Sturges and Barrie, 1989; Tera et al., 1989). The triangular distribution of the isotopic ratios shown in Fig. 4 indicates the presence of at least three principal isotopically distinct types of lead at our sampling site, one of them being derived from rocks in the drainage basin. The isotopic composition of natural Pb (hereafter called type 1 Pb) corresponds to that found below 16 cm depth ($\leq 1802 \pm 23$), where Pb concentrations and its isotope ratios remain constant (Fig. 3). The isotopic ratios of the other two Pb types can be constrained as follows.

The concomitant sharp increases in the $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio and Pb concentration in the 9-16 depth interval (Fig. 3) support the contribution of anthropogenic Pb (hereafter called type 2 Pb) in the 19th and early 20th centuries. As mentioned earlier, these variations are most likely due to atmospheric Pb emissions from coal and wood combustion (Fig. 1). The $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio of this Pb type must be equal to or higher than 0.488 since this ratio increased from 0.472 to 0.488 during this period (Fig. 3b). Such a value for the $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio is consistent with the average $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio (0.487 ± 0.008) reported for 21 North American coals (Fig. 4), including some from Pennsylvania (Chow and Earl, 1972). Note that, despite the abundance of coal in Canada, the Provinces of Ontario and Québec imported coal from nearby producers (e.g., Pennsylvania) in the USA (The Coal Association of Canada; yearly reports from Statistics Canada). On the other hand, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (around 1.22 and 19.1) of type 2 Pb must be similar to those of the natural Pb at the study site since they did not vary prior to the early 20th century (Fig. 3c, d).

Our results demonstrate the presence of another anthropogenic Pb type (hereafter called type 3 Pb) that probably comprises mainly Pb emitted from the combustion of leaded gasoline in Canada and in the USA, which dominated Pb emissions in North America from ca. 1930 to 1990 (Fig. 1; Environment Canada, 1983, 1985; Graney et al.,

1995). On the basis of Figure 3b-d, the ratios $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ of this Pb type should be similar to the values found at about 2.5 cm depth, i.e., 18.6, 1.183, and 0.482, respectively. These values are very similar to those reported for contemporary airborne Pb in the same area, as measured in snow (18.44, 1.185 and 0.485; ~50 km northeast of L. Tantaré; Simonetti et al, 2000a;) and epiphytic lichens (18.41, 1.181 and 0.484; ~100 km north of L. Tantaré; Carignan and Gariépy, 1995); the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio is also consistent with a mixing of Pb emissions from the Eastern/Midwest USA (~1.22) and Eastern Canada (~1.15) (Fig. 4; Sturges and Barrie, 1987, 1989).

3.3 Detailed chronology of the various types of Pb

The relative contribution of each of the three isotopically distinct types of lead were estimated with the following mass balance equations:

$$F_1 + F_2 + F_3 = 1 \quad (2)$$

$$R_1^i F_1 + R_2^i F_2 + R_3^i F_3 = R_{\text{measured}}^i \quad (3)$$

where the R^i are the ratios $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ or $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, and F_1 , F_2 and F_3 are the fractions of the three Pb types. Three independent equations are obtained that can be solved for F_1 , F_2 and F_3 . Because the ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ covary ($r^2=0.88$, $n=23$; see Fig. 3), they cannot be used together in the calculation. Using the ratio $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ instead of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ would yield similar results; we used the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio because it is measured more precisely than the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio (section 2.1).

We solved Eqns. 2 and 3 for the F values and multiplied these values by the Pb concentrations and sediment accumulation rates (Eqn. 1) to obtain the flux values of each Pb type (Fig. 5a). These results were obtained for the ratios $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ or $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of the three Pb types given in Table 2, which yielded consistent profiles for the three fractions of lead while respecting the constraints discussed above (section 3.2). Figure 4a shows that the ratio $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ used for type 2 Pb in the calculation is consistent with the highest values reported for North American coals; the ratios $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ or $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ used for type 3 Pb are located, together with those of lichens from Eastern North America, between Pb signatures of aerosols from Canada and the USA (Fig. 4a),

suggesting a mixing between atmospheric Pb from these two source regions. Figure 5a shows that the flux of natural Pb, as expected, remains relatively constant at a low value ($0.12 \pm 0.06 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$) within the errors associated with the assumptions made in the modeling (i.e., only two anthropogenic Pb types; constancy of their Pb signature). The flux of type 2 Pb is not detectable before 1851 ± 21 , increases and reaches a maximum value around 1955 ± 2 , drops to a minimum in 1977 ± 1 , and then increases steadily towards the sediment surface. The flux of type 3 Pb is not detectable before 1879 ± 20 , increases slowly until the early 20th century, increases sharply to exceed type 2 Pb around 1930, reaches a maximum value in 1977 ± 1 , and then slightly decreases. Thus, the influence of type 3 Pb started before the introduction of leaded gasoline, and persisted after its elimination, in 1992 in Canada and 1993 in the USA (Bollhöfer and Rosman, 2001). These observations indicate that type 3 Pb comprises other Pb sources of industrial origin (e.g., metal mining and smelting, production of storage batteries, leaded glass, lead oxide pigments and ferroalloys, metal fabricating industries, cement manufacture, and waste incineration) whose signatures are assumed to be similar to that of leaded gasoline. Important metal smelting facilities, with a distinctive signature ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.00$), are located in Noranda, ~400 km North-West of Montréal. The isotopic ratios measured in L. Tantaré do not show any evidence of a Pb contribution from this smelter, in agreement with the findings of Carignan and Gariépy (1995) for lichens and of Simonetti et al. (2000a) for snow samples along the St. Lawrence River Valley.

Assignment of the isotopic ratios to each type of lead is the principal limitation to this modeling approach. Type 2 and type 3 Pb are both mixtures of several Pb sources whose relative proportions varied with time, and it is probable that the isotopic composition of each source itself also varied slightly over time. To quantify the influence of the values chosen on predicted Pb profiles, we performed a sensitivity analysis. We compared model predictions shown in Fig. 5a to those obtained when the ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ for type 2 and 3 Pb were varied within reasonable limits. The choice of these limits was made according to the following constraints : i) the ratios should not yield negative fluxes for any Pb type; ii) the ratios should produce an approximately constant flux of natural Pb below 4.5 cm; iii) the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio for type

^{206}Pb was not varied by more than one standard deviation (± 0.005) of the assigned value (1.222; Table 1) since Fig. 3c indicates that this ratio was constant between 10 and 26 cm depth.

The combinations of ratios inducing the largest changes in the modeled fluxes within the above constraints were : 1) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2116$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0.4935$ for type 2 Pb combined with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1766$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0.4813$ for type 3 Pb; 2) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2265$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0.4968$ for type 2 Pb combined with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1803$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 0.4818$ for type 3 Pb. Changing the signatures within these limits did not induce any substantial variation in the position and form of the flux peaks in Fig. 5a. The only variation observed was in flux intensity and it amounted to only a few tenths of $\text{nmol cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$, as indicated in Fig. 5a.

3.4 Validation of the modeled Pb profiles

To further assess the validity of the modeled Pb profiles (Fig. 5a), we compared these profiles with those of PAHs measured at the same site, as well as with records of fossil fuel use in Canada and the USA.

3.4.1 Comparison with PAHs

Figure 6 shows the depth-concentration profiles of six selected PAHs from the 13 measured. All the PAH profiles, including the seven PAHs not shown, exhibit a similar pattern. Concentrations are similar below about 11.5 cm depth (1865 ± 20), which corresponds to the background level ($\leq 0.2 \text{ nmol g}^{-1}$). Above this depth, the concentrations increase sharply, as for type 2 Pb, to maximum values between 4.75 cm (1949 ± 2), and 3.25 cm (1967 ± 1), depending on the PAH. The concentrations then decline toward the sediment surface to values nonetheless higher than the background levels. Sediment PAH concentrations in L. Tantaré are higher than those reported for other remote lakes in the Adirondack region (Heit et al., 1981), similar to levels measured in lakes in populated areas of Switzerland (Wakeham et al., 1980) and in L. Erie (Eadie et al., 1994), but much

smaller than those found for more polluted marine sites and lakes in the Northeastern USA (Gschwend and Hites, 1981). The maximum fluxes of PAHs in L. Tantaré range from $0.002 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (anthracene) to $0.05 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (pyrene). These values are much lower than those reported by Gschwend and Hites (1981) for remote lake sediments (maximum values varying from $60 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for anthracene to $5,600 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for fluoranthene).

Sediment PAHs can be classified as diagenic (formed recently from plant precursors), petrogenic (formed by diagenic processes at relatively low temperatures over geological time scales, leading to the making of petroleum and other fossil fuels) or pyrogenic (formed during the incomplete but high temperature combustion of fossil fuels and biomass). Several ratios of specific PAHs are indicators of their origin (Yunker et al., 2002). The ratio of anthracene to (anthracene + phenanthrene), $\text{An}/(\text{An}+\text{Ph})$, allows a broad distinction to be made between petrogenic and pyrogenic sources (Gschwend and Hites, 1981; Yunker et al., 2002): roughly, a ratio < 0.1 is usually an indication of petrogenic sources, while a ratio > 0.1 indicates a dominance of pyrogenic sources (Yunker et al., 2002). Figure 7a shows that in L. Tantaré this ratio is relatively constant at 0.05 ± 0.02 ($n = 9$) below 11.5 cm (1865 ± 20); this value of the ratio likely corresponds to diagenic PAHs. The ratio increases upward to reach 0.11, concurrently with an increase in ΣPAHs (Fig 5b), reflecting a change of PAH source to the watershed around 1850; this high value of the ratio suggests that this source is related to combustion. Pyrogenic PAHs are expected to occur in L. Tantaré which is exposed only to atmospheric contamination; in contrast, petrogenic PAHs are more likely to be present close to point sources such as petroleum industries or along roads.

The ratios indeno(1,2,3-*cd*)pyrene to (indeno(1,2,3-*cd*)pyrene + benzo(*ghi*)perylene), $\text{IP}/(\text{IP}+\text{Bg}hi)$, and fluoranthene to (fluoranthene + pyrene), $\text{Fl}/(\text{Fl}+\text{Py})$, can be used to distinguish the sources of PAHs among the fuels used for combustion. The values of the ratio $\text{IP}/(\text{IP}+\text{Bg}hi)$ reported for the combustion of gasoline (0.09-0.22) differs greatly from those for coal combustion (0.48 for bituminous coal and 0.57 for lignite and brown coal, respectively) (Yunker et al., 2002). Figure 7b shows that,

in L. Tantaré, this ratio decreases slightly from the pre-industrial values of 0.58 ± 0.1 to a mean value of 0.53 ± 0.2 upward and that it remains much higher than the value attributed to combustion of gasoline. The ratio $Fl/(Fl+Py)$ (Fig. 7c) follows the same pattern as the $IP/(IP+Bghi)$ ratio, but it does not discriminate as clearly among fuels.

The indicators consistently indicate coal combustion as the source of industrial PAHs in L. Tantaré. In Southern Ontario and Québec, coal was used for the production of electricity in coal-fired power stations (mainly in Southern Ontario), for home heating, for the manufacture of steel, for heating in cement making and pulp and paper mills, and for railways (The Coal Association of Canada). Coal was used for similar purposes in the Midwest and Eastern USA. The depth distribution of ΣPAH fluxes (Fig. 5b) shows a peak around 1950, consistent with the maximum use of coal as an energy source (Fig. 8a); similar peaks, occurring in the 1950s in sediment cores from remote and urban lakes, rivers and ponds (Hites et al., 1980; Gschwend and Hites, 1981; Heit et al., 1988), have been attributed to the shift that occurred in the use of coal for home heating to oil and natural gas in the 1950s. It is known that the combustion of coal is inefficient in home heating and that it produces higher levels of PAHs than commercial uses of coal, wood combustion and car exhaust (Dasch, 1982). If petroleum combustion were the main source of PAHs, no peak would have shown in the 1950s (Figs. 5b and 6; Van Metre et al., 2000), since petroleum consumption has continued to increase over the years. Several studies have shown that coal combustion is a major source of PAH emissions in the USA (US EPA, 1975; Simcik et al., 1999; Su et al., 2000; Li et al., 2003). For example, more than 90% of the atmospheric emissions of benzo(a)pyrene (an abundant PAH in sediments) in 1968 were estimated by the US EPA (1975) to be from coal combustion. PAHs from this source are associated with very small particles (aerosols) of soot carbon that are formed in the gas phase and that protect PAHs from degradation during their atmospheric transport and during their storage in the water column and sediments (Behymer and Hites, 1988; Simo et al., 1997; Tolosa et al., 1996). It is generally accepted that the profile of PAHs encapsulated in soot particles is well preserved in sediments (Yunker et al., 2002). The PAH profiles in L. Tantaré (Fig. 5b and 6) do not show any evidence of post-depositional remobilisation (i.e., they show sharp peaks and the

beginning of a concentration increase at depths that are consistent with the known use of coal). Given that bioturbation is negligible in this lake (Gallon et al., 2004), we conclude that the measured PAH profiles are reliable records of coal-derived PAH inputs to the lake.

Comparison of Fig. 5a and 5b shows that the fluxes of type 2 Pb and pyrogenic ΣPAHs began and peaked at the same time, strongly suggesting that they originated from a common source. Moreover, the sum of PAHs below 2 cm is highly correlated to type 2 Pb ($r^2 = 0.85$; $n = 23$). From our observations on sources of PAHs and type 2 Pb, the likely common source is coal. The main difference in the comparison of type 2 Pb and ΣPAHs fluxes is the increase, between 2 cm and the sediment surface, seen for type 2 Pb but not for ΣPAHs. The absence of a recent increase in ΣPAHs is likely related to the recent implementation of emission controls for industries. In the last few decades, coal has been used mostly in coal-fired power stations and in industrial processes such as steel and cement production and metal smelting. Over the last 30 years, these industries have increasingly reduced their emissions to the atmosphere of solid particles (fly ash) containing PAHs.

3.4.2 Comparison with records of fossil fuel use

Flux of type 2 Pb is well correlated with coal consumption in the USA and Canada (Fig 8a) if allowance is made for normal errors in coring, slicing of sediments and dating as well as for variation in coal sources. An interesting feature of the profile is the increase in type 2 Pb starting in 1976, which follows coal use in the USA and Canada but not that in the Province of Québec; this observation suggests that part of the Pb from coal combustion deposited in L. Tantaré originates from sources outside of Québec. Coal-fired power plants represent an important source of energy in the midwestern USA and in the Province of Ontario, whereas hydroelectricity gradually became the main source of energy in the Province of Québec over the second half of the 20th century. To support this contention, Simonetti et al. (2000b) showed that snow samples collected in 1998 over a large area of northeastern North America including the St. Lawrence River Valley

presented a correlation between $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values. Samples collected in the southwestern-most regions were characterized by the lowest Sr isotope compositions attributed to increased coal (fly-ash) emissions during the winter season.

Figure 8b shows that the flux of type 3 Pb follows the general increase in leaded gasoline use in Canada and the USA. The maximum in Pb flux occurs slightly later (about 1977) than the maxima in leaded gasoline uses (about 1972), a slight shift that may not be meaningful considering errors in sediment dating. However, as noted previously, type 3 Pb appears before the introduction of leaded gasoline and continues after its removal from the market in the late 1980s. These features are consistent with type 3 Pb being a mixture of Pb from leaded gasoline and from other sources, herein called industrial.

3.5. Pb inventories

The total amounts of type 2 and type 3 Pb delivered to the lake per unit surface area (or cumulative atmospheric input; $I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$) were calculated as follows (Kada and Heit, 1992):

$$I_{\text{atm}}^{\text{Pb}} = A(\text{Pb}) \cdot \frac{I_{\text{atm}}^{^{210}\text{Pb}}}{A(^{210}\text{Pb})} \quad (4)$$

where $A(\text{Pb})$ and $A(^{210}\text{Pb})$ are the inventories of the Pb types ($0.075 \mu\text{mol cm}^{-2}$ for type 2 Pb and $0.254 \mu\text{mol cm}^{-2}$ for type 3 Pb) and of unsupported ^{210}Pb (0.35 Bq cm^{-2}), respectively, and $I_{\text{atm}}^{^{210}\text{Pb}}$ ($0.44 \pm 0.05 \text{ Bq cm}^{-2}$) is the cumulative atmospheric input of ^{210}Pb . This latter value was assumed to be identical to inventories of unsupported ^{210}Pb in soils on the Precambrian Shield in Eastern Ontario (Cornett et al., 1984). This procedure assumes that Pb and ^{210}Pb behave similarly; it corrects for several processes such as sediment focussing, Pb input from the watershed and loss by outflow, the intensity of which varies among lakes. On this basis, we calculated $I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$ values of $0.09 \pm 0.02 \mu\text{mol cm}^{-2}$ for type 2 Pb and $0.31 \pm 0.03 \mu\text{mol cm}^{-2}$ for type 3 Pb, i.e., type 2 Pb represented about $23\% \pm 6\%$ of anthropogenic atmospheric Pb during the industrial period (since ~1850). The cumulative atmospheric input of anthropogenic Pb (sum of type 2 and 3 Pb)

found ($0.40 \mu\text{mol cm}^{-2}$) is higher than reported values for South Central Ontario lakes ($0.28 \pm 0.04 \mu\text{mol cm}^{-2}$ in 1982-1986; Dillon and Evans, 1982; Evans and Dillon, 1982; Evans et al., 1983; Evans et al., 1986), but lower than those found in Adirondak lakes ($0.61 \pm 0.12 \mu\text{mol cm}^{-2}$ in 1978-1983; Kada and Heit, 1992).

3.6 On the geographical origin of atmospheric Pb

Air masses reaching the geographical area of Québec City often pass over emission sources located in the United States, largely from eastern and midwest states (Hopper and Barrie, 1988; Davis, 1993; Lin et al., 1997; Brook, 2002; Urquiza et al., 2003). Simonetti et al. (2000a) reported that transport of Eurasian pollution over the high Arctic influenced the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios measured in snow samples collected North of the 47°N latitude, but not in the St. Lawrence River Valley between Montréal and Québec City. It is thus likely that such an influence is either absent or minimal in the sediments of lake Tantaré. Further, the isotopic signature of lead in aerosols from the Eastern/Midwest USA and Eastern Canada differ significantly (Table 3; Carignan and Gariépy, 1995; Simonetti et al., 2000a, b). Given these facts, we can apportion (using Eqns 2 and 3) the total Pb deposited in L. Tantaré sediments between contributions from the Eastern/Midwest USA and Eastern Canada, provided that accurate values can be assigned to the isotopic signature of atmospheric Pb from these countries.

Calculations of Pb apportionment are best made for the period extending from about 1970 to the mid-1980s, for which consistent and accurate measurements of Pb isotopic ratios in aerosols from representative regions in the Eastern/Midwest USA and Eastern Canada are available (Table 3). During this time period, Pb atmospheric emissions were dominated by the combustion of leaded gasoline (Graney et al., 1995; Fig. 1), thus the contribution from other sources, such as coal combustion, can be considered as negligible, and the signatures of atmospheric Pb are expected to have remained relatively constant. The most accepted values of atmospheric Pb isotopic signatures from these countries are provided by the studies of Sturges and Barrie (1987, 1989), which elegantly coupled air mass back trajectories to their $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio

measurements in Eastern Canada. These authors measured $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.148 ± 0.007 in 1985 and 1.153 ± 0.005 in 1986 (Table 3; Sturges and Barrie, 1987, 1989) when air mass trajectories passed over Eastern Canada exclusively. In contrast, when air masses originated in the Eastern/Midwest USA, Sturges and Barrie (1987, 1989) measured higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios (1.213 ± 0.008 in 1982-85 and 1.221 ± 0.009 in 1986; Table 3). This signature for Eastern/Midwest U.S. atmospheric Pb is in good agreement with values of this ratio found in 1970 in aerosols from the city of St-Louis (1.230) and a rural location nearby St-Louis (1.220) and in 1982-83 in the city of Washington, D.C. (1.232 ± 0.003) (Rabinowitz and Wetherill, 1972; Tera et al., 1985). All of these isotopic ratios fall within the range reported for US gasoline (1.232 ± 0.018) in 1970 (Rabinowitz and Wetherill, 1972).

Based on this set of measurements, we selected values of 1.151 ± 0.004 and 1.217 ± 0.013 for the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of atmospheric Pb from Eastern Canada and the Eastern/Midwest USA, respectively. Using these values in conjunction with the average value of this isotopic ratio (1.184 ± 0.002 ; Table 3) measured for the period 1967-1981 (sediment depths 1.75-3.25 cm) in L. Tantaré sediments, we calculated that $50\% \pm 19\%$ of the total Pb deposited in this lake originated in the USA during the time of maximum leaded gasoline consumption. The contribution that we calculated for the USA is within the range (38% to 71%) reported by Blais (1996) for the total Pb burden in surficial sediments across Southern Québec and Ontario, but it is higher than the value of 28% reported by Hopper and Barrie (1988) at the Forêt Montmorency, located about 50 km from L. Tantaré. However, the low USA contribution reported by these authors is based on a limited number of Pb deposition episodes; on the contrary, our approach of analysing unmixed dated sediments integrates values over several years.

The calculation above was made with data representative of the 1970s and 1980s. Apportionment of present-day lead deposition between the USA and Canada is probably less precise because atmospheric Pb ratios may have changed over time since the phasing out of leaded gasoline in the 1980s; the decrease of airborne levels of Pb, coupled with an increase in the variety of industrial sources have increased the variability of the Pb

isotopic ratios in aerosols (Bollhöfer and Rosman, 2002). There is also an increasing tendency to recycle Pb in both countries, which might render the tracing of Pb sources more problematical. In a recent paper, Simonetti et al. (2004) present the trace metal abundances and Pb isotope values of emissions sampled at the Noranda smelter (Rouyn-Noranda, Québec, Canada) over two two-week periods. The Pb isotopic composition of these aerosols exhibits a large variation ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ values range from ~ 1.12 to 1.17) during this short period of time, attributable to the fact that the Noranda mining company now smelts a significant amount of recycled materials. Overall, this new practice should contribute to homogenize the atmospheric Pb signatures among the two countries. For example, Outridge (2000) reported that the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio typical of aerosols from the Northeastern USA declined slightly after the phasing out of leaded gasoline, while the $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio increased ; his results suggest also a slight increase in both the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratios of Eastern Canadian Pb. In contrast, Carignan and Gariépy (1995) showed that average Eastern Canadian aerosol Pb, as measured in lichens, still has a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.150 ± 0.003 .

The high proportion of Pb contributed by the USA to L. Tantaré, despite its proximity to a large city such as Québec, with about 520,000 inhabitants, stresses the importance of long-range transport of lead compared to local or regional contributions. It also highlights the issue of the trans-boundary transport of contaminants between the USA and Canada. For example, it has been suggested that coal combustion in the Eastern and Midwest USA as well as in Southern Ontario was largely responsible for lake acidification in Eastern Canada due to increased emission of sulfate-containing aerosols to the atmosphere and their long-range transport (Ouellet and Jones, 1983; Clair et al., 1995). Our results provide credence to this statement as Pb and sulfate are both associated to aerosols. They also support the idea that a portion of the high metal contents of several remote lakes located on the Precambrian Shield, North of the St. Lawrence River, are associated with atmospheric emissions from the heavily-populated and industrialized areas in the Great Lakes area and in Eastern USA.

4. CONCLUDING REMARKS

This study contributes to our knowledge of sources, pathways and temporal trends in anthropogenic atmospheric Pb in North America. Using a mixing model comprising one natural and two anthropogenic types of Pb with well constrained isotopic signatures, we reconstructed the chronologies of their deposition in L. Tantaré sediments. These chronologies are consistent with historical records of PAHs predominantly sourced from coal combustion and with fossil fuel uses in Canada and the USA. The reconstructed profiles show that the burning of coal, probably for home heating, was the most important source of Pb contamination during the 19th and the first two decades of the 20th centuries, whereas leaded gasoline and industrial Pb uses have dominated since. An important feature of our results is that only two distinct isotopic ratios were needed to model adequately atmospheric Pb contamination in L. Tantaré sediments since the beginning of industrialization. The successful modeling suggests that the signatures of these two major types of anthropogenic Pb have not varied much over that period. The reconstructed Pb profiles should be relevant to the identification of the sources of other contaminants associated with aerosols, based on the similarity in the chronology of their deposition to lake sediments. It was also possible to determine the relative contributions from the Eastern/Midwest USA and Eastern Canada to atmospheric Pb deposited in L. Tantaré for the 1970 – mid-1980s period based on significant differences in the Pb isotope ratios of aerosols from both regions; the 50% Pb contribution from the Eastern/Midwest USA raises the possibility that this region contributes to other aerosol-associated contaminants deposited in the region of Québec City, and demonstrates the importance of long-range transport of contaminants.

Acknowledgements - Funding is acknowledged from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ontario Power Generating Company, the Mining Association of Canada and the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec. We are indebted to R. Macdonald for his suggestion to conduct PAH analyses. We thank L. Hare for his comments, Jennifer Morissette for her assistance

in PAH measurements. Permission from the Québec Ministry of the Environment to work in the Tantaré Ecological Reserve is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Alfaro-De la Torre M. C. and Tessier A. (2002) Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3549-3562.
- Ault W. A., Senechal R. G., and Erlebach W. E. (1970) Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Environ. Sci. Technol.* **4**, 305-313.
- Behymer T.D. and Hites R. A. (1988) Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1311-1319.
- Bindler R., Renberg I., Anderson N. J., Appleby P. G., Emteryd O. and Boyle J. (2001) Pb isotope ratios of lake sediments in West Greenland: Inferences on pollution sources. *Atmos. Environ.* **35**, 4675-4685.
- Blais J. M. (1996) Using isotopic tracers in lake sediments to assess atmospheric transport of lead in eastern Canada. *Water Air Soil Pollut.* **92**, 329-342.
- Blais J. M., Schindler D. W., Muir D. C. G., Kimpe L. E., Donald D. B. and Rosenberg B. (1998) Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains of western Canada. *Nature* **395**, 585-588.
- Bollöfer A. and Rosman K. J. R. (2001) Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1727-1740.
- Bollöfer A. and Rosman K. J. R. (2002) The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the Southern and Northern Hemispheres. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1375-1386.
- Boutron C.F. (1995) Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores. *Environ. Rev.* **3**, 1-28.
- Brook J. R., Lillyman C. D., Shepherd M. F. and Mamedov A. (2002) Regional transport and urban contributions to fine particle concentrations in Southeastern Canada. *Air Waste Manage.* **52**, 855-866.
- Carignan J. and Garipey C. (1995) Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4427-4433.
- Chow T.J. and Earl J.L. (1972) Lead isotopes in North American coals. *Science* **176**, 510-511.
- Clair T. A., Dillon P. J., Ion J., Jeffries D. S., Papineau M. and Vet R. J. (1995) Regional precipitation and surface water chemistry trends in southeastern Canada (1983-1991). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **52**, 197-212.
- Cornett R. J., Chant L. and Link D. (1984) Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes. *Water Pollut. Res.* **19**, 97-109.
- Dasch J. M. (1982) Particulate and gaseous emissions from wood-burning fireplaces. *Environ. Sci. Technol.* **16**, 639-645.

- Davis C. S. (1993) Wet deposition monitoring and modelling in New Brunswick - An area dominated by wet deposition due to long-range transport. *Atmos. Environ.* **27A**, 1035-1049.
- Dillon P. J. and Evans R. D. (1982) Whole lake lead burdens in sediments of lakes in southern Ontario, Canada. *Hydrobiologia* **91**, 121-130.
- Eades L. J., Farmer J. G., MacKenzie A. B., Kirika A. and Bailey-Watts A. E. (2002) Stable lead isotopic characterisation of the historical record of environmental lead contamination in dated freshwater lake sediment cores from northern and central Scotland. *Sci. Total Environ.* **292**, 55-67
- Eadie B. J., Robbins J. A., Faust W. R. and Landrum P. F. (1994) Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and porewater of the lower Great Lakes: Reconstruction of regional benzo(a)pyrene source function. In: *Organic Substances in Sediments and Water, Vol. 2* (ed. R. A. Baker), pp. 171-189. Lewis Press, Chelsea.
- Environment Canada (1985) National Inventory of sources and releases of Lead (1982). Report EPS 5/HA/3.
- Environment Canada (1983). *National Inventory of Sources and Emission of Lead (1978)*. Environmental Protection Service Report 3-EP-83-6.
- Evans R. D. and Dillon P. J. (1982) Historical changes in anthropogenic lead fallout in southern Ontario, Canada. *Hydrobiologia* **91**, 131-137.
- Evans H. E., Smith P. J., and Dillon P. J. (1983) Anthropogenic zinc and cadmium burdens in sediments of selected southern Ontario lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **40**, 570-579.
- Evans H. E., Dillon P. J., Scholer P. J., and Evans R. D. (1986) The use of Pb/²¹⁰Pb ratios for estimating atmospheric fallout of stable lead in south-central Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* **54**, 77-93.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. and Alfaro-De la Torre M. C. (2004). Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**, 3531-3545.
- Graney J. R., Halliday A. N., Keeler G. J., Nriagu J. O., Robbins J. A. and Norton S. A. (1995) Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1715-1728.
- Gschwend P. M. and Hites R. A. (1981). Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 2359-2367.
- Heit M., Tan Y., Klusek C. and Burke J. C. (1981) Anthropogenic trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in sediment cores from two lakes in the Adirondack acid lake region. *Water Air Soil Pollut.* **15**, 441-464.
- Heit M., Tan Y. L., and Miller K. M. (1988) The origin and deposition history of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Finger lakes region of New York. *Water Air Soil Pollut.* **37**, 85-110.

- Hites R. A., Laflamme R. E. and Windsor J. G. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA). *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 873-878.
- Hopper J. F. and Barrie L. A. (1988). Regional and background aerosol trace elemental composition observed in eastern Canada. *Tellus* **40B**, 446-462.
- Kada J. and Heit M. (1992) The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd, and the radionuclides ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in lake sediments of the Adirondack region, USA. *Hydrobiologia* **246**, 231-241.
- Kober B., Wessels M., Bollhöfer A. and Mangini A. (1999) Pb isotopes in sediments of Lake Constance, Central Europe constrain the heavy metal pathways and pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1293-1303.
- Li A., Jang J. K. and Scheff P. A. (2003) Application of EPA CMB8.2 model for source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet, Chicago. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2958-2965.
- Lin Z.-Q., Schemenauer R. S., Schuepp P. H., Barthakur N. N. and Kennedy G. G. (1997) Airborne metal pollutants in high elevation forests of southern Quebec, Canada, and their likely source region. *Agricul. Forest Meteorol.* **87**, 41-54.
- MEQ (1990). Réserve écologique de Tantaré. Ministère de l'Environnement du Québec, Direction du Patrimoine Écologique. Rapport No 3.19-64.
- Ng A. and Patterson C. C. (1982) Changes of lead and barium with time in California offshore basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2307-2321.
- Ouellet M. and Jones H. G. (1983) Paleolimnological evidence for the long-range atmospheric transport of acidic pollutants and heavy metals into the Province of Quebec, eastern Canada. *Can. J. Earth Sci.* **20**, 23-36.
- Outridge P. M. (2000) Lead biogeochemistry in the littoral zones of South-Central Ontario lakes, Canada, after the elimination of gasoline lead additives. *Water Air Soil Pollut.* **118**, 179-201.
- Outridge P. M., Hermanson M. H., and Lockart W. L. (2002) Regional variations in atmospheric deposition and sources of anthropogenic lead in lake sediments across the Canadian Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **66**, 3521-3531.
- Rabinowitz M. B. and Wetherill G. W. (1972) Identifying sources of lead contamination by stable isotope techniques. *Environ. Sci. Technol.* **6**, 705-709.
- Renberg I., Brännvall M.-L., Bindler R. and Emteryd O. (2002). Stable lead isotopes and lake sediments—a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *Sci. Total Environ.* **292**, 45-54.
- Sangster D. F., Outridge P. M., and Davis W. J. (2000) Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance. *Environ. Rev.* **8**, 115-147.
- Shirahata H., Elias R. W., Paterson C. C. and Koide M. (1980) Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic atmospheric lead in

- sediments of a remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 149-162.
- Simcik M. F., Eisenreich S. J. and Liou P. J. (1999) Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos. Environ.* **33**, 5071-5079.
- Simo R., Grimalt J. O. and Albaigés J. (1997) Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2697-2700.
- Simonetti A., Gariépy C. and Carignan J. (2000a) Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: Inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 5-20.
- Simonetti A., Gariépy C. and Carignan J. (2000b) Pb and Sr isotopic evidence for sources of atmospheric heavy metals and their deposition budgets in northeastern North America. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3439-3452.
- Simonetti A., Gariépy C., Banic C.M., Tanabe R. and Wong H.K. (2004) Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Québec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3285-3294.
- Sturges W. T. and Barrie L. A. (1987) Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature* **329**, 144-146.
- Sturges, W. T. and Barrie L. A. (1989) Stable lead isotope ratios in arctic aerosols; evidence for the origin of arctic air pollution. *Atmos. Environ.* **23**, 2513-2519.
- Su M.-C., Christensen E. R., Karls J. F., Kosuru S. and Imamoglu I. (2000) Apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbon sources in lower Fox River, USA, sediments by a chemical mass balance model. *Environ. Toxicol. Chem.* **19**, 1481-1490.
- Tera O., Schwartzman D. W. and Watkins T. R. (1985) Identification of gasoline lead in children's blood using isotopic analysis. *Arch. Environ. Health* **40**, 120-123.
- Tolosa I., Bayona J. M. and Albaigés J. (1996) Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulphur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2495-2503.
- Urquiza N., Brook J. R., Walmsley J. L. and Burrows W. R. (2003) Estimation of sulphate concentration in high elevation fog in Northeastern North America. *Atmos. Environ.* **37**, 1087-1100.
- US EPA (1975) Scientific and Technical Assessment Report on Particulate Polycyclic Aromatic Organic Matter (PPOM). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA-600/6-75-001.
- Van Metre P.C., Mahler B. J. and Furlong E. T. (2000) Urban sprawl leaves its PAH signature. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4064-4070.

- Wakeham S. G., Schaffner C., and Giger W. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 403-413.
- Yunker M.B., Macdonald R. W., Brewer Vingarzan R., R., Mitchell R. H., Goyette D. and Sylvestre S. (2002) PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* **33**, 489-515.
- Zedek M.S. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *J. Environ. Pathol. Toxicol.* **3**, 537-567.

Table 1a : Total Pb concentrations and stable Pb isotope ratios as a function of sediment depth and ^{210}Pb geochronology.

Depth (cm)	Year	{Pb} (nmol g ⁻¹)	{Pb} (µg g ⁻¹)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
0.25	1996	633	131	18.55	1.185	0.484	2.067
0.75	1993	713	148	18.50	1.184	0.484	2.065
1.25	1989	668	138	18.57	1.187	0.485	2.064
1.75	1985	729	151	18.53	1.188	0.485	2.064
2.25	1980	828	171	18.47	1.187	0.484	2.065
2.75	1976	815	169	18.58	1.187	0.484	2.067
3.25	1971	805	167	18.50	1.186	0.484	2.067
3.75	1967	818	169	18.58	1.188	0.484	2.065
4.25	1962	769	159	18.59	1.190	0.485	2.063
4.75	1957	716	148	18.68	1.192	0.485	2.064
5.25	1953	592	123	18.67	1.192	0.485	2.063
5.75	1949	575	119	18.65	1.192	0.484	2.068
6.25	1944	505	105	18.77	1.193	0.484	2.066
6.75	1940	457	95	18.74	1.197	0.485	2.063
7.25	1936	346	72	18.66	1.199	0.484	2.065
7.75	1932	296	61	18.83	1.204	0.486	2.058
8.25	1924	237	49	18.87	1.208	0.486	2.058
8.75	1917	204	42	18.94	1.214	0.486	2.056
9.5	1906	148	31	18.96	1.212	0.486	2.059
10.5	1892	92	19	18.94	1.213	0.483	2.069
11.5	1879	61	13	19.02	1.215	0.480	2.082
12.5	1865	53	11	18.95	1.212	0.478	2.093
13.5	1851	43	9	18.91	1.212	0.477	2.097
14.5	1837	40	8	18.92	1.215	0.475	2.105
15.5	1823	35	7	18.96	1.215	0.474	2.111
16.5	1808	36	8	18.92	1.212	0.472	2.120
18.5	1793	34	7	18.91	1.216	0.471	2.121
22	1755	32	7	18.93	1.216	0.471	2.124
24	1723	27	6	19.05	1.220	0.472	2.117
26	1688	35	7	18.85	1.210	0.472	2.117

Table 1b : Labile Pb concentrations and stable Pb isotope ratios as a function of sediment depth and ^{210}Pb geochronology.

Depth (cm)	Year	{Pb} (nmol g ⁻¹)	{Pb} (µg g ⁻¹)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
0.75	1993	634	131	18.53	1.184	0.483	2.072
1.25	1989	632	131	18.56	1.184	0.482	2.074
1.75	1985	664	138	18.60	1.183	0.482	2.076
2.25	1980	684	142	18.59	1.183	0.481	2.079
2.75	1976	726	150	18.64	1.187	0.482	2.073
3.25	1971	685	142	18.55	1.184	0.483	2.070
3.75	1967	719	149	18.53	1.188	0.484	2.066
4.25	1962	694	144	18.54	1.191	0.485	2.062
4.75	1957	604	125	18.56	1.193	0.485	2.063
5.25	1953	560	116	18.62	1.193	0.485	2.063
5.75	1949	444	92	18.58	1.192	0.484	2.067
6.25	1944	396	82	18.60	1.194	0.484	2.065
6.75	1940	384	80	18.63	1.196	0.485	2.062
7.25	1936	317	66	18.65	1.201	0.486	2.059
7.75	1932	271	56	18.86	1.207	0.487	2.054
8.75	1917	194	40	18.83	1.213	0.488	2.051
9.5	1906	115	24	18.92	1.215	0.487	2.055
10.5	1892	66	14	19.06	1.216	0.484	2.067
12.5	1865	37	8	19.03	1.219	0.478	2.094
15.5	1823	27	6	19.06	1.218	0.472	2.118
22	1755	24	5	19.00	1.223	0.470	2.128
24	1723	23	5	19.03	1.224	0.470	2.127
26	1688	28	6	18.86	1.219	0.471	2.122

Table 2 : Values of the isotopic ratios of the three Pb types used for modeling.

	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
type 1 (natural)	0.470	1.222	19.0
type 2 (anthropogenic)	0.495	1.222	19.1
type 3 (anthropogenic)	0.482	1.179	18.5

Table 3 : Comparison of reported values of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratios for aerosols and gasoline from Eastern Canada and the Eastern and Midwest USA with measured values in L. Tantaré sediments.

Source of aerosols, gasoline or sediments (date)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	References
St. Louis (1970)	1.230	0.5065	Rabinowitz and Wetherill (1972)
Rural St. Louis (1970)	1.220 0.4967		Rabinowitz and Wetherill (1972)
Washington DC (1982-83)	1.232±0.003	0.502±0.001	Tera et al. (1985)
Eastern US (1982-85)	1.213±0.008		Sturges and Barrie (1989)
Mid-west US (1986)	1.221±0.009		Sturges and Barrie (1989)
US gasoline (1970)	1.236±0.018	0.5067±0.007	Rabinowitz and Wetherill (1972)
Eastern Can. (1982-85)	1.148±0.007		Sturges and Barrie (1989)
Eastern Can. (1986)	1.153±0.005		Sturges and Barrie (1989)
Eastern Can. at Burnt Island (1993)	1.163	0.4774	Outridge (2000)
Eastern Can. at Point Petre (1993)	1.163	0.4802	Outridge (2000)
L. Tantaré sediments (1967-81) (1.75-3.25 cm)	1.184±0.002	0.482±0.001	This study

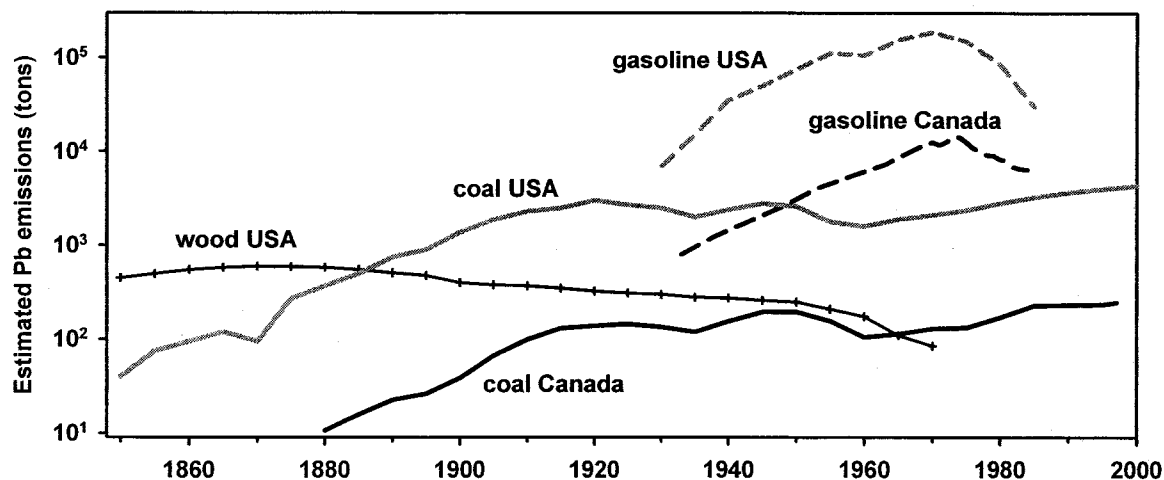


Figure 1 : Estimated Pb emissions from leaded gasoline in the USA (Graney et al., 1995) and in Canada (Environment Canada, 1985), wood combustion in the USA (Graney et al., 1995) and coal combustion in USA (Graney et al., 1995) and in Canada. For Pb emissions from coal combustion in Canada, an emission factor of 4.5 g Pb/tonne of coal consumed was used, as in Graney et al. (1995), with statistics of coal consumption from yearly reports from Statistics Canada; the Pb emission data shown in Graney et al. (1995) for the period 1850-1985 in USA were completed with statistics on coal consumption for the period 1949 - 2002 from the US Energy Information Administration (see www.eia.doe.gov/emeu/aer/coal.html).

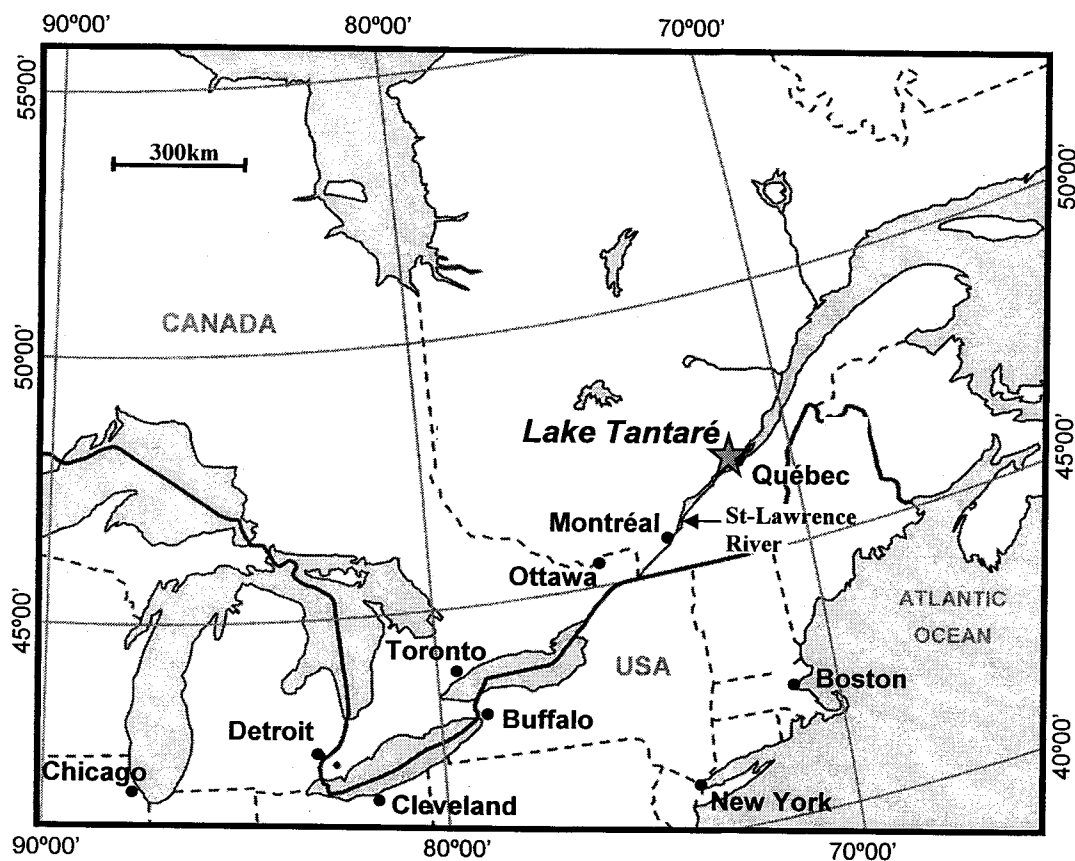


Figure 2 : Location map of Lake Tantaré (indicated by a star). A map of Tantaré Ecological Reserve and of the L. Tantaré drainage basin, including the access road, the areas where (and dates when) wood harvesting occurred, and the bathymetry of the westernmost basin where sampling occurred is given in Alfaro-De la Torre et al. (2002).

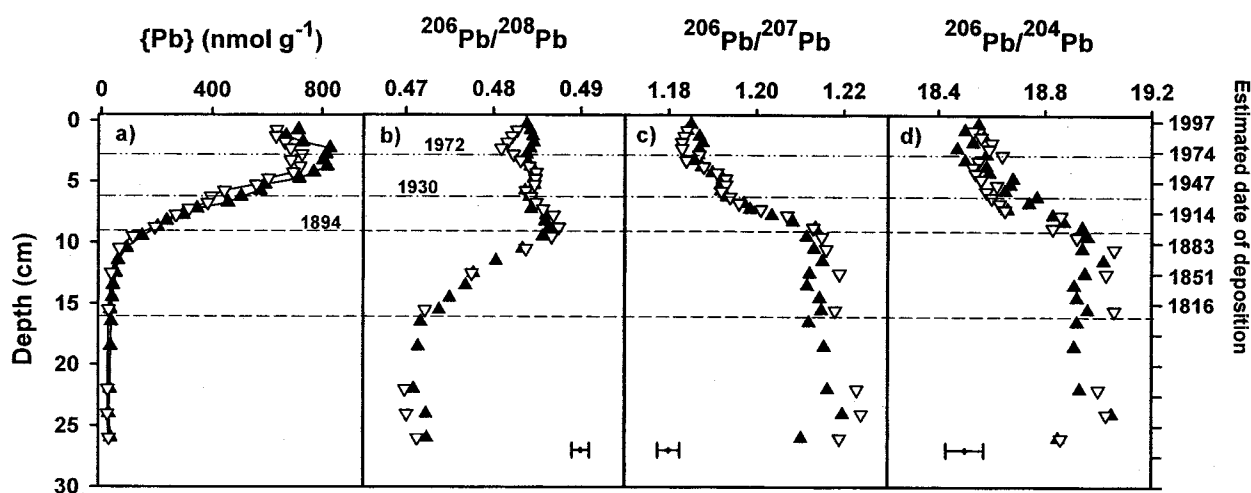


Figure 3 : Vertical distribution of (a) sediment Pb concentrations and of the ratios (b) $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, (c) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and (d) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Data for total (filled triangles) and labile (open triangles) Pb are compared. The error bars represent the mean standard deviation. The dates are derived from ^{210}Pb geochronology.

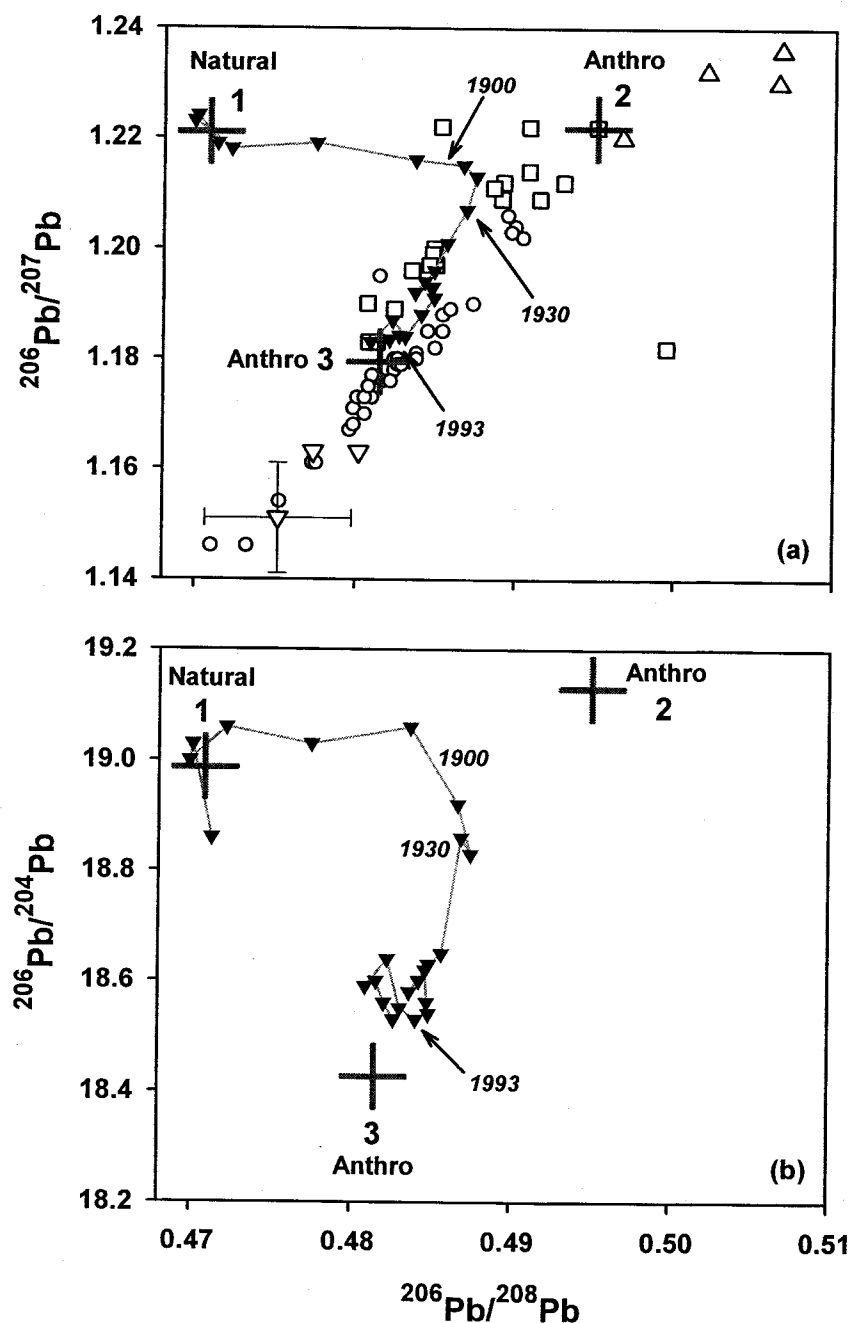


Figure 4 : Plot of (a) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and (b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios as a function of the $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio for labile Pb (filled triangles). The dates are derived from ^{210}Pb geochronology. In panel a, Pb isotopic ratios reported for lichens from the St. Lawrence River Valley (open circles; Carignan and Gariépy, 1995), for North American coals (open squares; Chow and Earl, 1972), and for aerosols from Eastern Canada (open inverted triangles; Outridge, 2000; Sturges and Barrie, 1989) and from the Eastern/Midwest USA (open triangles; Tera et al., 1989; Sturges and Barrie, 1987, 1989; Rabinowitz and Wetherill, 1972) are given for comparison with the ratios assigned to the 3 Pb types (gray crosses).

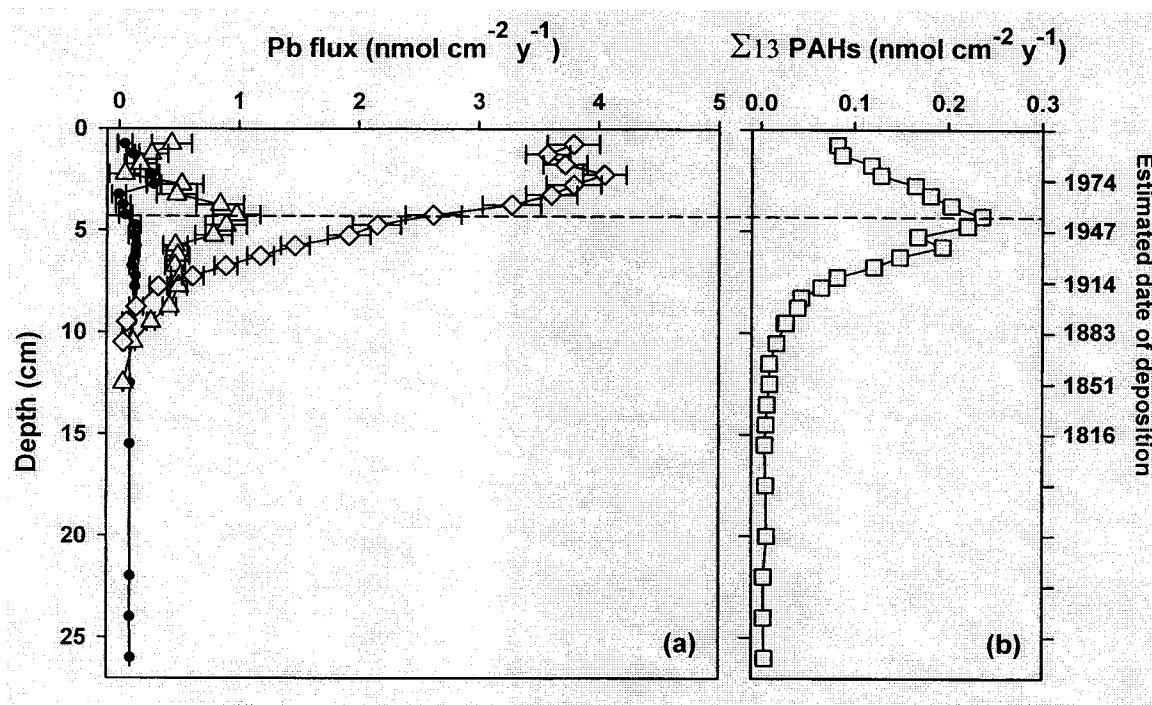


Figure 5 : Vertical distribution of the fluxes of (a) type 1 (filled circles), type 2 (open triangles) and type 3 (open diamonds) Pb, compared to those of (b) the sum of 13 PAHs. Error bars represent the mean error for each depth calculated in the sensitivity analysis (see text). The dates are derived from ^{210}Pb geochronology.

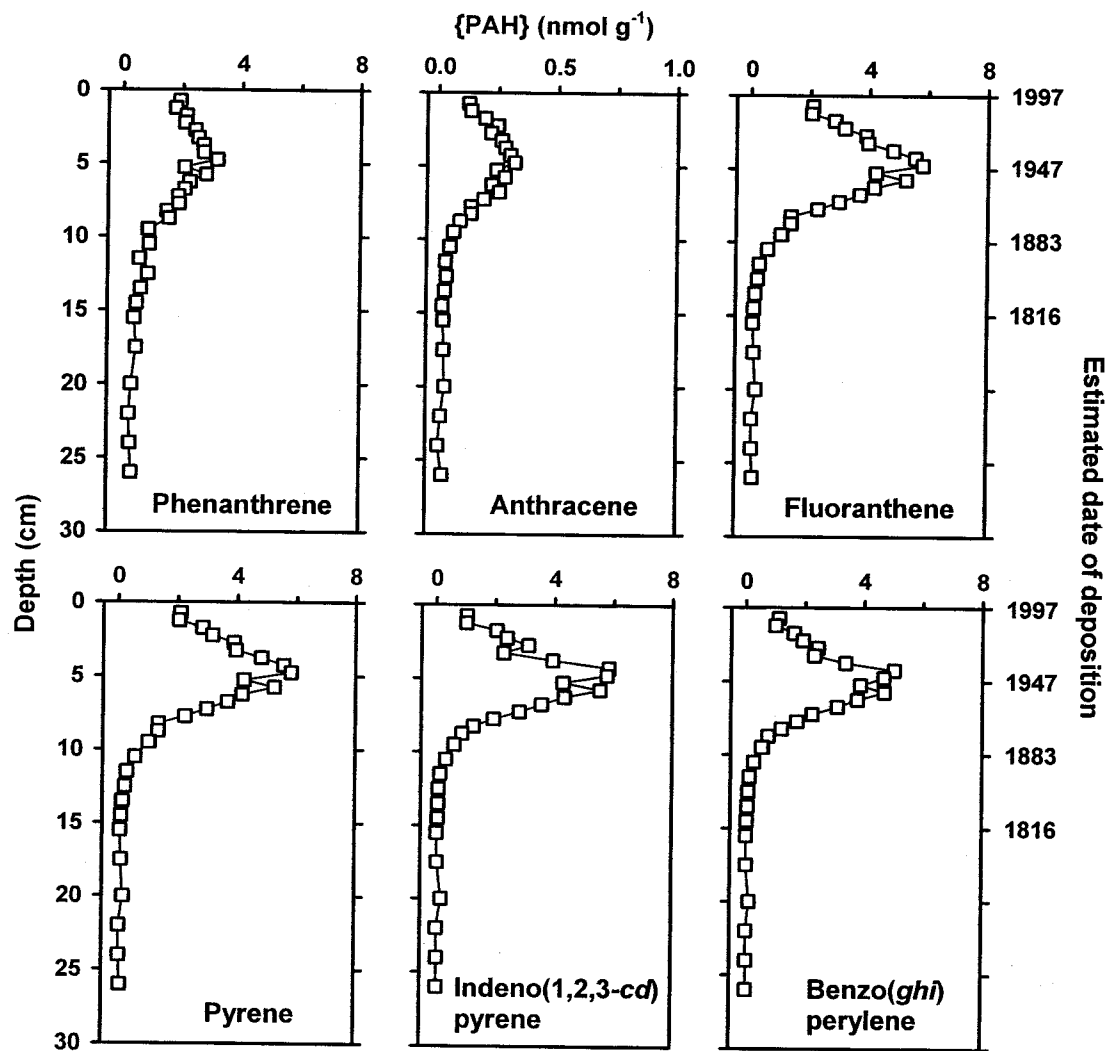


Figure 6 : Concentration-depth profiles for 6 representative PAHs. The dates are derived from ²¹⁰Pb geochronology.

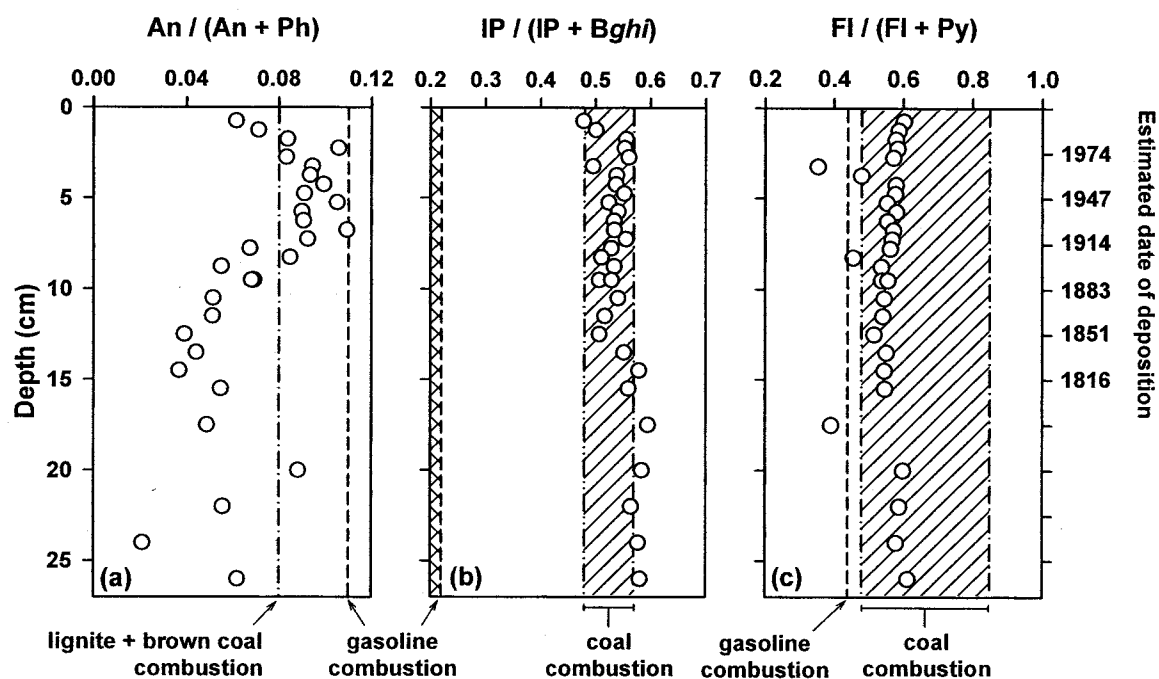


Figure 7 : Vertical distribution of the ratios (a) anthracene/(anthracene + phenanthrene) ($An/(An+Ph)$); (b) indeno(1,2,3-*cd*)pyrene/(indeno(1,2,3-*cd*)pyrene + benzo(*ghi*)perylene) ($IP/(IP+Bghi)$) and (c) fluoranthene/(fluoranthene + pyrene) ($FI/(FI+Py)$). The dates are derived from ^{210}Pb geochronology.

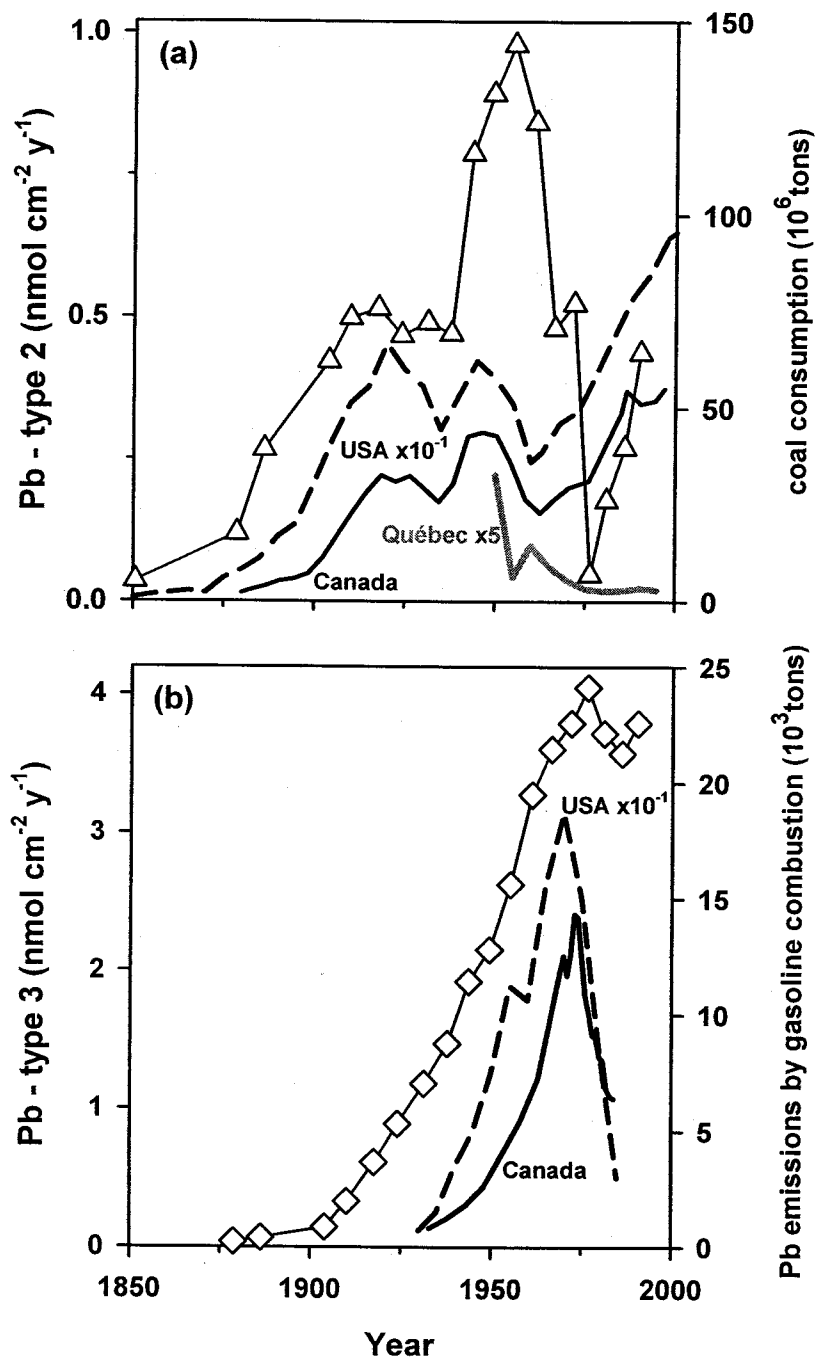


Figure 8 : Comparison of (a) type 2 Pb fluxes (open triangles) with coal consumption in Canada, in the province of Québec and in the USA, and of (b) type 3 Pb fluxes (open diamonds) with Pb emissions from leaded gasoline in Canada and in the USA.

ARTICLE 3

An historical perspective of Pb emissions to the atmosphere from a Canadian smelter

Céline Gallon¹, André Tessier^{1*}, Charles Gobeil¹ and Richard Carignan²

¹ INRS-ETE, Université du Québec, 490 de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9,
Canada

² Département de sciences biologiques, Université de Montréal, C. P. 6128, Montréal,
H3C 3J7, Canada

Environmental Science and Technology (en préparation)

* corresponding author:
tel: (418) 654-2632; fax: (418) 654-2600; e-mail: andre_tessier@inrs-ete.quebec.ca

RÉSUMÉ

On a analysé le plomb, ses isotopes stables et plusieurs autres variables dans des carottes datées, collectées dans quatre lacs de tête situés sur le bouclier canadien, le long d'un axe s'étendant jusqu'à 300 km d'une fonderie de métal non-ferreux. Les seules sources anthropiques de Pb dans ces lacs sont les dépôts atmosphériques. Les eaux porales, échantillonnées aux mêmes sites à l'aide de dialyseurs et dans lesquelles on a analysé le Pb, révèlent une mobilité de ce métal après son dépôt, mais la modélisation diagénétique indique que cela affecte de façon négligeable les profils de Pb solide. Les rapports isotopiques de Pb révèlent une contribution majeure de la fonderie, dont le signal a été détecté jusqu'à 150 km de l'usine, mais pas à 300 km. La quantité totale de Pb émis par la fonderie depuis le début de ses opérations (~88,000 t) représente ~29% de la somme de plomb dispersé par la combustion d'essence au Pb au Canada. Nous avons estimé qu'entre 19% et 36% du Pb émis a été déposé dans un périmètre de 150 km autour de l'usine, le reste étant transporté sur de plus grandes distances. La diminution importante des flux de plomb récents témoigne de l'efficacité des mesures prises pour réduire les émissions de métal.

ABSTRACT

Dated sediment cores from four Canadian Shield headwater lakes, where atmospheric deposition is the only source of anthropogenic Pb, and situated along a transect extending up to 300 km from a non-ferrous metal smelter were analysed for Pb, its stable isotopes and several other variables. Porewaters collected at the same sites by *in situ* dialysis and analysed for Pb reveal post-depositional mobility of this metal, but diagenetic modeling indicates that it negligibly affects the shape of the solid Pb profiles. The stable Pb isotopic ratios reveal a major contribution from the smelter that was detected at 150 km from the plant but not at 300 km. Total amount of Pb emitted by the smelter since the beginning of operations (~88,000 metric tons) represents ~29% of the amount released by leaded gasoline combustion in Canada. We estimate that about 19 to 36% of the emitted Pb has been deposited within 150 km from the plant, the remaining being transported at greater distances. Sharp decreases in the recent Pb fluxes indicate the effectiveness of mitigation measures to reduce metal emissions.

INTRODUCTION

It is widely accepted that the widespread use of leaded gasoline contributed the major part of Pb emissions to the atmosphere (Graney et al., 1995; Sturges and Barrie, 1987, 1989). However, the contribution of other more local sources, such as non-ferrous metal smelters (Pacyna et al., 1995), has been poorly evaluated. In this study, we use stable lead isotopes to assess the relative importance of historical Pb emissions from the Horne smelter, Rouyn-Noranda, Québec, Canada, and to delineate their geographical zone of influence. This copper smelter was set up in 1927 and increased gradually its production since then; it has presently the capacity to process 850,000 tons yr⁻¹ of copper and precious metal-bearing materials, yielding 220,000 tons of anode copper and 500,000 tons of sulphuric acid (see www.noranda.com). The plant processed exclusively local ores (Abitibi Cu sulfides) until 1976, after which it smelted and refined also significant proportions of ores (50% to 80%) from suppliers of other parts of the world (Telmer et al., 2004). Also, the company developed recycling services for metal-rich materials such as electronic circuit boards and computer parts since the mid-70s, and more intensively since 1984. The plant is now considered the largest and most advanced of its kind for smelting recycled material in North America.

MATERIAL AND METHODS

Sampling. The study was conducted in four headwater oligotrophic Canadian Shield lakes (Despériers, Vose, Carpe and N56) located along an east-west transect comprising the metal smelter (Fig. 1); location and general characteristics of these lakes are displayed in Table 1. Their hypolimnion, except for L. Carpe, becomes seasonally anoxic, and their drainage basins are uninhabited and have not been affected by forest fires or wood harvesting for the last 100 years. The only inputs of anthropogenic lead to these entirely forested lakes are via the atmosphere. Lakes with high lake to watershed surface area ratios (Table 1) were purposely chosen to reveal Pb atmospheric deposition.

Sediment cores were collected between 1999 and 2002 at the deepest site of each lake (Table 1 and Fig. 1) by divers using 9.5 or 12 cm internal diameter Plexiglas tubes. Within two hours, they were extruded and sectioned at every 0.5-cm interval to a depth of 10 cm and then at every 1-cm interval to the bottom of the core. These samples were put in 100 mL plastic vials and frozen upon return to the laboratory until freeze-dried. Acrylic *in situ* diffusion samplers (peepers; 1-cm vertical resolution) similar to those described by Carignan et al. (1985), were used in duplicate or triplicate to collect porewater and overlying water samples close to the coring sites in lakes Despériers, Vose and N56; details on the methods to collect and preserve the samples are given in Alfaro-De la Torre and Tessier (2002).

Analyses. In this paper, { } and [] refer to concentrations in the solid and dissolved phases, respectively. Lead concentrations were measured in sediments (total digestion with ultrapure (Seastar grade) acids of 0.25 g of dry sediment) by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; Thermo Instrument X7) or inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES; Vista AX CCD) and in porewaters by ICP-MS or by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS; Perkin-Elmer SIMAA 6000; Zeeman correction). For the measurements by ICP-MS, we used Rh as an internal standard and the Pb concentrations were assumed to be the sum of ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb . Analyses of lead in the National Institute of Standards and Technology (NIST) certified materials RM8704 for the sediment and 1643d for the porewaters were within 4% and 5% of the certified values, respectively. Precision of repeated measurements of certified samples was 3% for NIST 1643d ($n = 10$) and 4% for NIST RM8704 ($n = 16$) materials. Detection limits, defined as 2.5 times the standard deviation of a sample of low concentration, were 0.01 nmol g^{-1} and 0.5 nM , for the sediments and porewaters, respectively. Determination of lead isotopes (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) was also made by ICP-MS (3 channels reading; dwell time of 30 ms for ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb ; 100 ms for ^{204}Pb ; 100 sweeps; 5 replicates) on samples diluted to fall in the 15-35 nM range of Pb concentrations. Mass bias and drift in Pb isotopic ratios were corrected using the measurements of a certified lead reference material NIST SRM-981

analysed after every second sample. Precision, expressed as mean RSD (n=150), was 0.21%, 0.20% and 0.34% for $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, respectively.

Details on the other analyses carried out on porewaters (pH, and concentrations of Pb, Fe, Mn, major ions, sulfide ($\Sigma\text{S}(-\text{II})$) and dissolved organic carbon (DOC)) and on sediments (Al, Ca, Fe, Mn, Ti, organic carbon, ^{210}Pb , ^{137}Cs and ^{241}Am) are given elsewhere (Gallon et al., 2004).

Sediment dating. Sediment mass accumulation rates (R_m ; $\text{mg cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$), for L. Vose, N56 and L. Carpe, were established with the constant rate of supply (CRS) model (Robbins, 1978; Oldfield and Appleby, 1984) and were assumed to remain constant below the depth of detectable unsupported ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$). For L. Carpe, mixing was evident over ~5 cm and it was taken into account in applying the CRS model. For L. Despériers, the ^{210}Pb geochronology is probably not applicable to the upper 9-cm portion of the sediments as indicated by the S-shaped $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ vs cumulative mass plot, the lower than expected $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ inventory, and the inconsistency of ^{210}Pb -derived dates with known history of lead emissions in the area and with the location of the sharp ^{137}Cs peak. Thus, for this lake, we assumed a constant R_m value, calculated with the ^{137}Cs stratigraphic marker; the value obtained ($3.7 \text{ mg cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$) is similar to the R_m value obtained from the lower-than 9 cm linear portion of the $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ vs cumulative mass ($3.9 \text{ mg cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$). Details on sediment dating are available in the Supplementary material.

RESULTS AND DISCUSSION

The dissolved Pb profiles in porewaters of lakes Despériers, Vose and N56 (Fig. 2) show peaks a few cm below the sediment-water interface, and gradients across this interface, indicating some degree of post-depositional Pb remobilization and redistribution in the sediments. Diagenetic modeling (see the Supplementary Material) indicates that the amount of Pb added to or removed from the sediments by diagenetic reactions contributed negligibly to solid phase Pb concentrations in L. Despériers and

N56, in line with findings for another Shield lake (Gallon et al., 2004). For L. Vose, the diagenetic contribution of Pb was more important (up to 200 nmol g^{-1}), but subtracting this diagenetic contribution from the high measured {Pb} to reconstruct an historical {Pb} profile did not modify appreciably the shape of the {Pb}-depth profile. Thus, given the small to negligible diagenetic contributions and the absence of bioturbation at our coring sites in these lakes, we conclude that the sedimentary record of Pb represents reasonably well the chronology of Pb deposition at the sediment surface. We did not carried out such modeling for L. Carpe because the sediment is biomixed down to $\sim 5 \text{ cm}$ depth and porewater data are not available for this lake.

Sedimentary records of Pb concentrations and stable Pb isotope ratios. The vertical {Pb} profiles of the four lakes display a subsurface maximum (Figs. 3a, 3e, 3i and 3m). The Pb concentration increases from constant low pre-industrial values (20 ± 2 to $44 \pm 7 \text{ nmol g}^{-1}$) prior to 1870 to maximum values between 1970 and 1980, except for L. Carpe where the highest value appears earlier due to bioturbated sediments; Pb concentration then diminishes to present-time values about 6-42 % lower than peak values in lakes Despériers, Vose and N56. The highest peak concentration ($3,100 \text{ nmol g}^{-1}$) occurs in L. Despériers, which is located 10 km from the smelter and the lowest (260 nmol g^{-1}) in L. Carpe, which is located 150 km from the smelter.

The three stable Pb isotopic ratios are shown as a function of sediment depth (Fig. 3) and as $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams (Fig. 4). The profiles of the three stable Pb isotopic ratios vary similarly with depth in lakes Despériers, Vose and Carpe (Fig. 3). They increase above pre-industrial ratios (average values given in Table 2) from ~ 1870 to ~ 1900 and then progressively decrease to values lower than the pre-industrial values from 1900 to 1975; in L. Despériers and Vose, as the Pb concentration decreases after 1975, the stable Pb isotope ratios increase again. The distribution of the Pb isotope ratios differs slightly in L. N56 in that the $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio does not parallel the other two ratios (Figs. 3): while the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios progressively decrease from about 1870 to present time, the $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ ratio first increases from 1870 to 1925 and then diminishes. The largest variations in the stable Pb isotope ratios are observed in L. Despériers and the lowest in L. N56. For example, the

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio ranges from ~ 1.00 to ~ 1.30 in L. Despériers, from ~ 1.01 to ~ 1.14 in L. Vose, from ~ 1.16 to ~ 1.23 in L. Carpe, and from ~ 1.18 to ~ 1.21 in L. N56 (Fig. 4).

Identifying the Sources of anthropogenic Pb. The occurrence of at least two anthropogenic leads is revealed from the depth profiles of stable Pb isotope ratios in lakes Despériers (Figs. 3b-3d) and Vose (Figs. 3f-3h) which show maximum values in the early 20th century and minimum values in the mid-1970's. The first one to appear in the sediments of these lakes (herein called type 1 Pb) had elevated isotopic ratios; for example, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio measured in the sediments deposited around 1890 reached values of 1.29 in L. Despériers (Fig. 3c). It should be noted that the maximum values in the Pb isotope ratios occurred in 1890, when increases in sediment Pb concentrations were still modest. This Pb type most likely originated from coal and wood combustion, the dominant sources of Pb emissions from 1850 to 1930 (Graney et al., 1995; Gallon et al., 2005). From the mid-19th century to the early 20th century, coal has been widely used for home heating and as a source of energy in a number of industries in North America, including the Horne smelter.

The other important anthropogenic lead (herein called type 2 Pb) in lakes Despériers and Vose had low stable Pb isotope ratios; for example, the lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio measured in L. Despériers in 1976, when {Pb} reached its maximum, was 0.997 (Fig. 3c). It is noteworthy that the isotopic composition of this Pb is very different from that of all other anthropogenic leads identified in North America. In particular, Fig. 5 shows that the recent value of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio in these two lakes (nearly 1.0; Figs. 3c and 3g) is very different from the isotopic signatures of lead reported for aerosols from Eastern Canada (~ 1.15 ; Sturges and Barrie, 1989) and the Eastern/Midwest USA (~ 1.22 ; Rabinowitz and Wetherill, 1972; Sturges and Barrie, 1989) and which was assumed to originate mainly from the combustion of leaded gasoline.

The low values of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio found in L. Despériers and Vose at maximum {Pb} fall within the range of those reported for the Abitibi Cu sulfides (0.900 - 1.025; Simonetti et al., 2004), the only feed material to the nearby Horne smelter until

1976. Since then, the smelter processed both local (20% - 50% of the feed material) and imported ores; in addition, in 1984, the plant started to recover precious metals by smelting metal-rich material such as computer parts, circuit boards, etc., which may release recycled Pb to the atmosphere. Simonetti et al. (2004) reported that the stable Pb isotope values of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter in 2000 varied strongly (e.g., $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ varied from ~ 1.12 to 1.17) over the two 2-week sampling periods; they attributed the large variations in the Pb isotopic ratios to the smelting of recycled materials. Such a strong influence from recycled materials does not show in our sediment samples. The present-day values of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (1.027 for L. Despériers and 1.033 for L. Vose) are very similar to those measured in epiphytic lichens collected near the city of Rouyn-Noranda between 1990 and 1994 (1.046), but differ from those collected in the St. Lawrence River Valley (Fig. 5; Carignan and Gariépy, 1995); these low values for lichens collected nearby Rouyn-Noranda were attributed to Pb emissions from smelting Abitibi ores. Figures 3b-d and 3f-h also show that the three Pb isotopic ratios start to decrease (and $\{\text{Pb}\}$ to increase sharply) about 20 years before the outset of the Horne smelter in 1927; the most likely explanation for this situation is higher-than-expected mobility of lead in these two lakes. Indeed, dating errors are expected to be much less than 20 y (see Supplementary Material) and there is no known atmospheric Pb source in the area other than the Abitibi ores that would decrease the Pb isotope ratios to the observed extent. Estimation of the diagenetic contribution to the $\{\text{Pb}\}$ -depth distribution was based on porewater [Pb] profiles obtained at a single date, when the hypolimnion of both lakes was anoxic; additional porewater sampling at other time of the year would be required in these two lakes for a better estimate of the Pb diagenetic contribution.

The vertical profiles of stable Pb isotope ratios also indicate the occurrence of at least two anthropogenic Pb types in lakes Carpe (Figs. 3j-3l) and N56 (Figs. 3n-3p), but Pb from the smelter does not appear to be predominant in these lakes. At the sediment depth where the Pb concentration is maximum in L. N56 (mid 1970's), the isotopic Pb composition (e.g., $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.183$) differs strongly from that of Pb deriving from the Abitibi sulfide ore mineral ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 0.990 - 1.025$), indicating that another source of

Pb contamination was dominant in this lake during the second part of the 20th century. The combustion of leaded gasoline, which dominated Pb emissions in North America from ca. 1930 to the mid-1980s (Environment Canada, 1985, Graney *et al.*, 1995) is the most likely dominant source of anthropogenic Pb inputs in L. N56. Indeed, a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio on the order of 1.183 is consistent with that of anthropogenic Pb accumulated in L. Tantaré sediments, near Québec City, after 1930 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.178$), which was shown to derive mainly from the combustion of leaded gasoline in Canada and in the United States (Gallon *et al.* 2005). Since the isotopic ratios of L. N56 do not show any evidence of a Pb contribution from the smelter, we will not discuss further the results obtained for this lake. Lead originating from leaded gasoline combustion must also be present in significant amount in L. Carpe sediments. However, a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.163 in the surface mixed layer of the sediments in this lake strongly suggests that some quantity of Pb derived from the Abitibi sulfide ore mineral processed at the Rouyn-Noranda smelter is also present in this lake.

Inputs of type 2 Pb to lakes Despériers and Vose. To estimate the flux contribution of type 2 Pb at each sediment depth of lakes Despériers and Vose, we proceeded as follows. First, the measured concentrations of lead were multiplied by the sediment accumulation rate to yield total burial fluxes of Pb ($J_{\text{meas}}^{\text{Pb}}$). Then, we subtracted the contribution of the natural (≤ 1870) Pb fluxes from the total Pb to obtain anthropogenic Pb fluxes ($J_{\text{an}}^{\text{Pb}}$). The corresponding values of the anthropogenic Pb isotopic ratios (R_{an}) were obtained as follows:

$$R_{\text{an}} = \frac{R_{\text{meas}} J_{\text{meas}}^{\text{Pb}} - R_{\text{nat}} J_{\text{nat}}^{\text{Pb}}}{J_{\text{meas}}^{\text{Pb}} - J_{\text{nat}}^{\text{Pb}}} \quad (1)$$

where index "nat" refers to ≤ 1870 data. The flux contribution from type 2 Pb was estimated with the $J_{\text{an}}^{\text{Pb}}$ and R_{an} values, assuming a binary mixture of emissions from the anthropogenic Pb types 1 and 2 having the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios given in Table 2; the following mass balance equations were used:

$$J_1 + J_2 = J_{\text{an}}^{\text{Pb}} \quad (2)$$

$$\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{207}\text{Pb}}\right)_1 J_1 + \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{207}\text{Pb}}\right)_2 J_2 = \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{207}\text{Pb}}\right)_{an} J_{an}^{Pb} \quad (3)$$

where J are the fluxes and index 1 and 2 refer to type 1 and type 2 Pb, respectively. The end member ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ values chosen for the calculation yield consistent flux profiles (e.g., no negative values) and respect the constraints discussed above. Using any of the other two isotopic ratios (${}^{206}\text{Pb}/{}^{208}\text{Pb}$ or ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$) in Eqn 3 instead of ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ would yield similar results since the three isotopic ratios are correlated in these lakes.

It should be noted that lead emitted by the smelter started at about the same time (~ 1930) as the use of leaded gasoline, and peaked also at about the same time (~ 1980); there is thus a large time overlap for these two Pb sources, and we cannot eliminate the possibility that emissions from leaded gasoline combustion may have contributed to type 2 Pb. However, based on the very high sediment Pb concentrations and very low ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ ratios observed in lakes Despériers (Figs. 3a and 3c) and Vose (Figs. 3e and 3g) from 1927 to present time, it is reasonable to assume that Pb derived from leaded gasoline was relatively small compared to that derived from the smelter.

The fluxes calculated as above ($J_{\text{burial}}^{\text{Pb}}$) for each type of Pb depend, however, on processes that vary among lakes (e.g., sediment focussing; loss by lake outflow). To remove this dependency and allow comparison among aquatic systems, we estimated atmospheric deposition fluxes ($J_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$) as follows:

$$J_{\text{atm}}^{\text{Pb}} = J_{\text{burial}}^{\text{Pb}} \frac{I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}}{A({}^{210}\text{Pb})} \quad (4)$$

where $A({}^{210}\text{Pb})$ is the inventory of unsupported ${}^{210}\text{Pb}$, and $I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$ ($0.44 \pm 0.05 \text{ Bq cm}^{-2}$) is the cumulative atmospheric input of ${}^{210}\text{Pb}$, which is assumed to be identical to inventories of ${}^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ in soils on the Precambrian Shield in eastern Ontario (Cornett et al., 1984).

Figure 6 shows that the flux $J_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$ attributed to the smelter emissions (type 2 Pb) peaked in 1975-80 at $17 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ in L. Despériers and $13 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ in L. Vose. This flux in both lakes is consistent to estimations provided by Noranda Inc. on Pb

emissions to the atmosphere by the smelter since 1965 (Fig. 6). It should be noted that the recent sharp decrease (by ~ 45-50% during the last 25 years) in J_{atm}^{Pb} of type 2 Pb indicates the effectiveness of the mitigation measures taken to reduce atmospheric emissions from the smelter. Type 1 Pb emerged earlier, in 1870-80 and showed a large peak around 1940; the fluxes are, however more than an order of magnitude lower than those from type 2 Pb, and, for this reason, probably imprecise.

The total amounts of Pb emitted from the smelter since the beginning of its operation that was delivered to lakes Despériers and Vose per unit surface area (I_{atm}^{Pb}) was calculated as follows (Kada and Heit, 1992):

$$I_{atm}^{Pb} = A(Pb) \frac{I_{atm}^{210Pb}}{A(210Pb)} \quad (5)$$

where $A(Pb)$ is the inventory of type 2 Pb. Table 3 shows that I_{atm}^{Pb} for type 2 Pb is 1040 nmol cm⁻² for L. Despériers and 640 nmol cm⁻² for L. Vose.

Limits on the smelter contribution to L. Carpe. Estimating the contribution of smelter emissions to L. Carpe sediments is much more complicated than for lakes Despériers and Vose. As indicated by the Pb isotope ratios for the period 1930 to present (e.g., minimum value of the ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ratio of ~1.16), the contribution of Pb from leaded gasoline is not overcome by that from the smelter in this lake as it was for lakes Despériers and Vose. The major difficulty is that three anthropogenic Pb types would be required to describe adequately the total Pb flux in this lake, but only two independent mass balance equations such as Eqns 2 and 3 are available for the apportionment since the three isotope ratios are correlated (Fig. 3 j-l). Also, sediment bioturbation in L. Carpe precludes establishing Pb flux chronologies as for L. Despériers and Vose. The best that could be done for this lake was to estimate limits on the values of I_{atm}^{Pb} for the smelter-derived Pb as described below.

To obtain an upper limit for the smelter contribution to anthropogenic Pb, we calculated the relative contribution of the Pb types 1 and 2 with Eqns 2 and 3 (where fluxes were replaced by concentrations) as if leaded gasoline contribution was negligible.

This calculation yielded 34 % (94 nmol cm^{-2}) of anthropogenic Pb contributed by the smelter. The lower limit was also established with a two-component model, where the end-members were the smelter emissions ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 0.993$) and the combustion of leaded gasoline ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.178$). This calculation was performed over only the top 11.5 cm (~50 years) since the contribution from coal burning was ignored; it yielded 5 % (9 nmol cm^{-2}) of anthropogenic Pb contributed by the smelter.

Regional anthropogenic Pb inventories. Figure 7 shows that $I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$ for type 2 Pb decreases sharply with distance from the smelter, i.e., from $1040 \text{ nmol cm}^{-2}$ in L. Despériers (10 km) to 9 - 94 nmol cm^{-2} in L. Carpe (150 km). We estimated the total burden ($B_{\text{sm}}^{\text{Pb}}$) of atmospheric Pb originating from the smelter since the beginning of its operations that was deposited in the surface area delineated by the studied lakes as:

$$B_{\text{sm}}^{\text{Pb}} = \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \int_{x=0}^{x=150} I_{\text{atm}}^{\text{Pb}} x \, dx \, d\theta \quad (4)$$

where $I_{\text{atm}}^{\text{Pb}} = I_0 + a \exp(-bx)$ was obtained by a least squares fitting of the $I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$ data given in Table 3. This rough calculation yields 16,000 to 31,000 metric tons (mt) of atmospheric Pb from the smelter deposited within 150 km since 1927, depending on the value of $I_{\text{atm}}^{\text{Pb}}$ for L. Carpe used in the calculation.

Total quantity of Pb emitted from the smelter was also estimated as follows. The amount since 1965 was calculated as follows. For the period from 1965 to present, we used the emissions from the smelter shown in Fig. 6. For the pre-1965 period, we used a mean amount of $1.2 \pm 0.2 \text{ kg}$ of Pb emitted per metric ton of mineral processed by the smelter, a proportion based on the overlap of Pb emissions and quantities of ore processed between 1965 and 1970 (data provided by Noranda Inc.). This factor should be valid before 1970 since Abitibi ore only was processed during this period and major changes in smelting technology occurred only later.

This calculation indicates that the quantity of Pb emitted from the smelter ($E_{\text{sm}}^{\text{Pb}}$) since the beginning of its operations was $88,000 \pm 10,000 \text{ mt}$, a value of the same order of magnitude as that found for $B_{\text{sm}}^{\text{Pb}}$, although somewhat higher. It should be noted that

this value of E_{sm}^{Pb} corresponds to $29 \pm 3 \%$ of the estimated value of the Pb burden from leaded gasoline for the whole Canada (305,000 mt; estimated on the basis of yearly data from Environment Canada, 1985). Comparison of B_{sm}^{Pb} and E_{sm}^{Pb} values indicates that about $19 \pm 2 \%$ to $36 \pm 4 \%$ only of the Pb emitted is deposited within a radius of 150 km, the remaining being transported over larger distances. This finding is in agreement with the study of Telmer et al. (2004) who reported that 15% - 19% of Pb emitted by the same smelter were deposited within 50 km. Based on our results, we calculate that ~10% - 12% of the Pb is deposited within this distance.

Acknowledgements. Funding is acknowledged from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ontario Power Generating Company, the Mining Association of Canada and the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec. We thank S. Duchene for her help with the Pb burden calculations. Permission from the Québec Ministry of the Environment to work in the Tantaré Ecological Reserve and from Faune et Parcs Québec to work in the Aiguebelle National Park are gratefully acknowledged.

Supporting Information Available.

Details on sediment dating, including the $\ln^{210}Pb$ vs depth or cumulative mass and the ^{137}Cs vs depth plots for L. Despériers, Vose, Carpe and N56. Also, the calculation of diagenetic contribution to sediment Pb distribution in L. Despériers, Vose and N56.

REFERENCES

- Alfaro-De la Torre M.C. and Tessier A. (2002). Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3549-3562.
- Carignan R., Rapin F. and Tessier A. (1985). Sediment porewater sampling for metal analysis : A comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4391-4404.
- Carignan J. and Gariépy C. (1995). Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4427-4433.
- Cornett R.J., Chant L., and Link D. (1984). Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes. *Water Pollut. Res.* **19**, 97-109.
- Environment Canada (1985). National Inventory of sources and releases of Lead (1982). Report EPS 5/HA/3.
- Gallon, C., Tessier A., Gobeil C., and Alfaro-De la Torre Ma. 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. and Beaudin L. (2005). Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* (accepted).
- Graney J.R., Halliday A.N., Keeler G.J., Nriagu J.O., Robbins J.A., and Norton S.A. (1995). Isotopic record of lead pollution in lake sediments from the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1715-1728.
- Kada J. and Heit M. (1992). The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd, and the radionuclides ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in lake sediments of the Adirondack region, USA. *Hydrobiologia* **246**, 231-241.
- Oldfield F, and Appleby P. G. (1984) Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments. In: *Lake Sediments and Environmental History* (eds. E. Y. haworth and J. Lund), pp. 93-124. University of Minnesota Press.
- Outridge P. M. (2000) Lead biogeochemistry in the littoral zones of South-Central Ontario lakes, Canada, after the elimination of gasoline lead additives. *Water Air Soil Pollut.* **118**, 179-201.
- Pacyna J.M., Scholtz M.T. and Li Y.F. (1995). Global budgets of trace metal sources. *Environ. Rev.*, **3**, 145-159.
- Rabinowitz M. B. and Wetherill G. W. (1972) Identifying sources of lead contamination by stable isotope techniques. *Environ. Sci. Technol.* **6**, 705-709.
- Robbins J. A. (1978). Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment* (ed. J. O. Nriagu), pp. 285-393. Elsevier.

- Simonetti A., Gariépy C., and Carignan J. (2000). Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 5-20.
- Simonetti A., Gariépy C., Banic C.M., Tanabe R. and Wong H.K. (2004) Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Québec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3285-3294.
- Sturges W.T. and Barrie L.A. (1987.) Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracers of US and Canadian emissions. *Nature* **329**, 144-146.
- Sturges W.T. and Barrie L.A. (1989). Stable lead isotope ratios in arctic aerosols; evidence for the origin of arctic air pollution. *Atmos. Environ.* **23**, 2513-2519.
- Telmer K., Bonham-Carter G.F., Kliza D.A. and Hall G.E.M. (2004). The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: Evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2961-2980.
- Tera O., Schwartzman D. W. and Watkins T. R. (1985) Identification of gasoline lead in children's blood using isotopic analysis. *Arch. Environ. Health* **40**, 120-123.

Table 1 : Location and characteristics of the study sites.

	Despériers	Vose	Carpe	N56
Location	48°11'N 79°09'W	48°28'N 78°50'W	48°45'N 76°43'W	48°00'N 75°24'W
Distance from the Horne smelter (km)	10	25	150	300
altitude (m)	418	350	395	440
lake area (km²)	0.10	0.12	0.51	0.80
watershed area (km²)		4.5	2.62	1.26
volume (10⁶ m³)	0.51	0.85	1.75	0.75
maximum depth (m)	14	17	10	10
mean depth (m)	5.1	6.7	2.8	2.8
pH (water column)	5.9	6.4-6.7	5.7	6.0-6.3
hypolimnion	seasonally anoxic	seasonally anoxic	oxic	seasonally anoxic
sediment mass accumulation rate (mg cm⁻² y⁻¹)	4	8 to 16	21 to 42	7 to 11
sediment porosity	0.97-0.99	0.97-0.99	0.91-0.97	0.86-0.98
sediment bioturbation	no	no	yes	no

Table 2 : Values of the isotopic ratios selected for modeling the two anthropogenic leads.

		²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁸ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
Natural Pb types	<i>Despériers</i>	0.481	1.190	18.49
	<i>Vose</i>	0.452	1.099	16.87
	<i>Carpe</i>	0.492	1.193	18.53
Anthropogenic Pb types	Type 1 (various combustion sources)	0.510	1.299	20.6
	Type 2 (mainly smelter emissions)	0.425	0.993	14.7

Table 3 : Anthropogenic inventories.

	<i>Despériers</i>	<i>Vose</i>	<i>Carpe</i>
A (²¹⁰ Pb) (Bq cm ⁻²)	0.274	0.753	0.885
A (type2 Pb) (nmol cm ⁻²)	650	1100	17 - 190
A (total anthropogenic Pb) (nmol cm ⁻²)	740	1240	550
I _{atm} ^{Pb} (type 2 Pb) (nmol cm ⁻²)	1040	640	9 - 94
I _{atm} ^{Pb} (total anthropogenic Pb) (nmol cm ⁻²)	1180	720	270

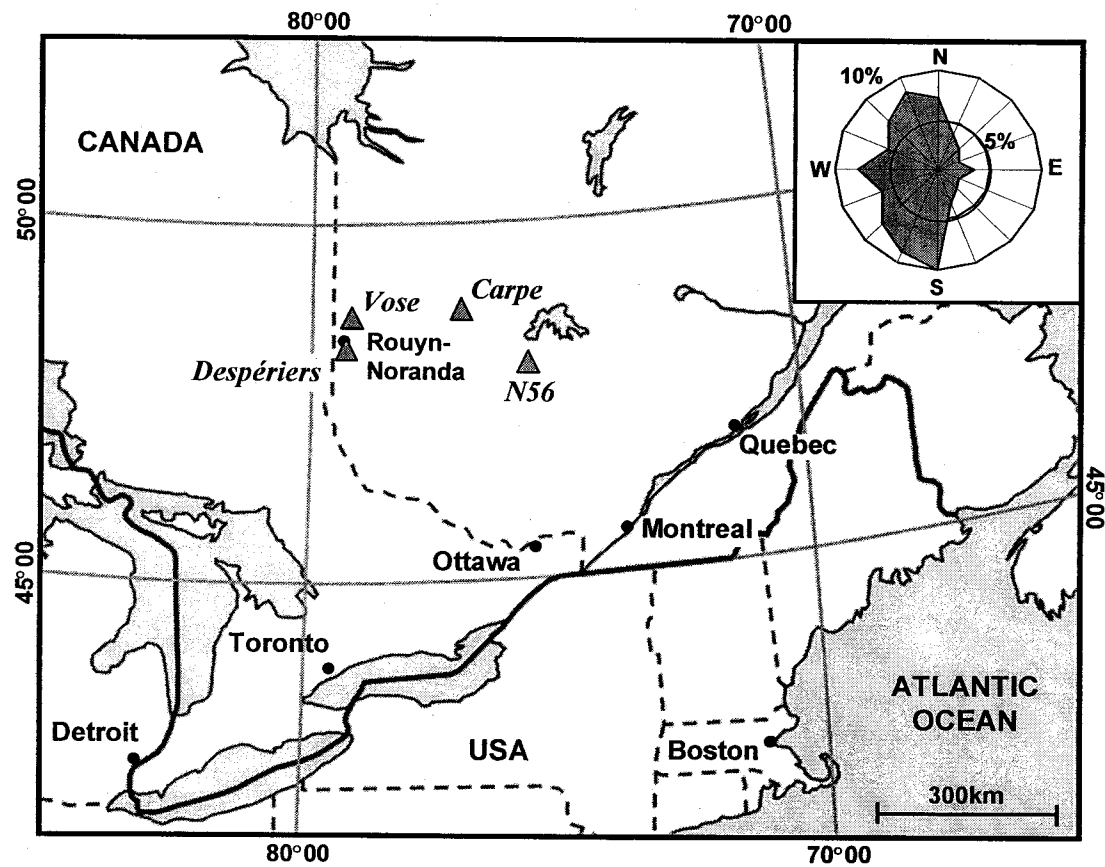


Figure 1 : Location map of Lake Despériers, Vose, Carpe and N56 (indicated by grey triangles)
Insert: direction of winds occurrence for the period 1954 - 1993 (data provided by Noranda Inc.).

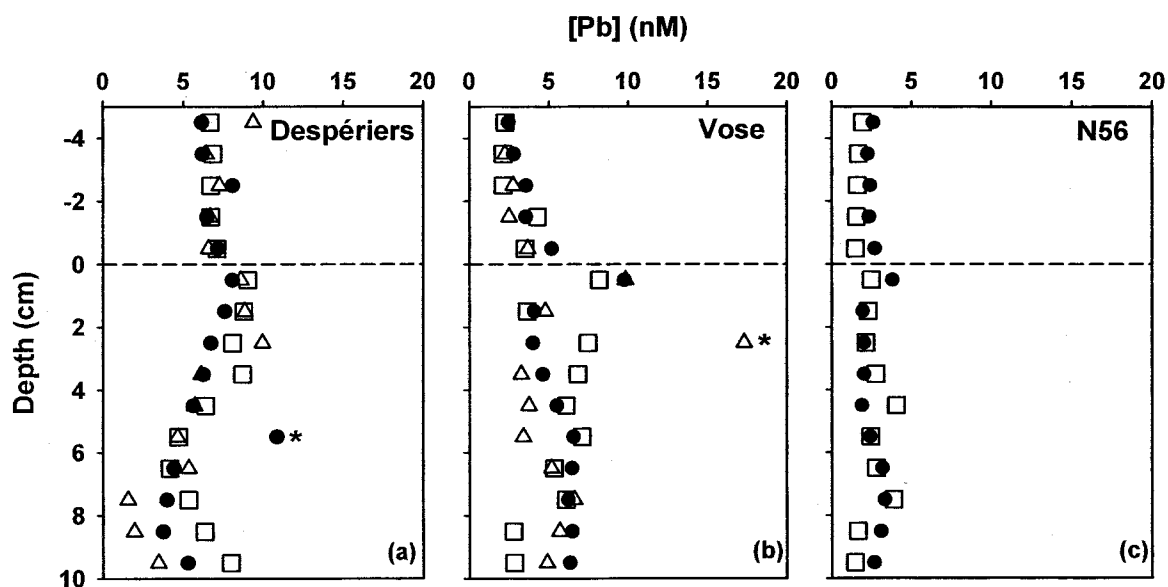


Figure 2 : Porewater Pb concentration profiles in lakes (a) Despériers, (b) Vose and (c) N56. The various symbols are for replicate profiles. The asterisk indicates probable Pb contamination; these data points were not considered in the data analysis. The horizontal broken lines indicate the sediment-water interface.

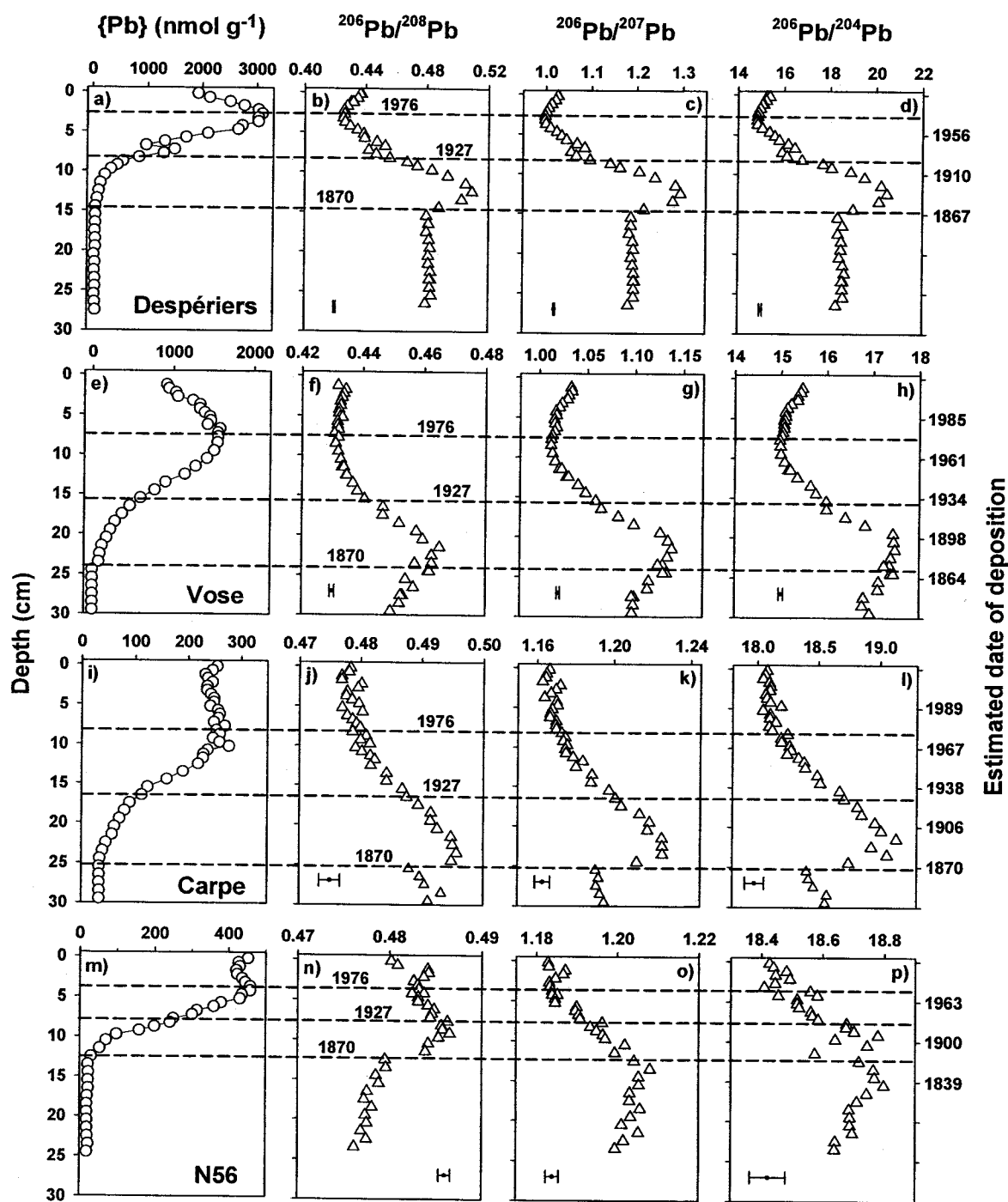


Figure 3 : Vertical distribution of the sediment Pb concentrations and the ²⁰⁶Pb/²⁰⁸Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb and ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb ratios in lakes Despériers, Vose, Carpe and N56. The error bars represent the mean standard deviation. The dates are derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs geochronology. Note that the graphs have various scales.

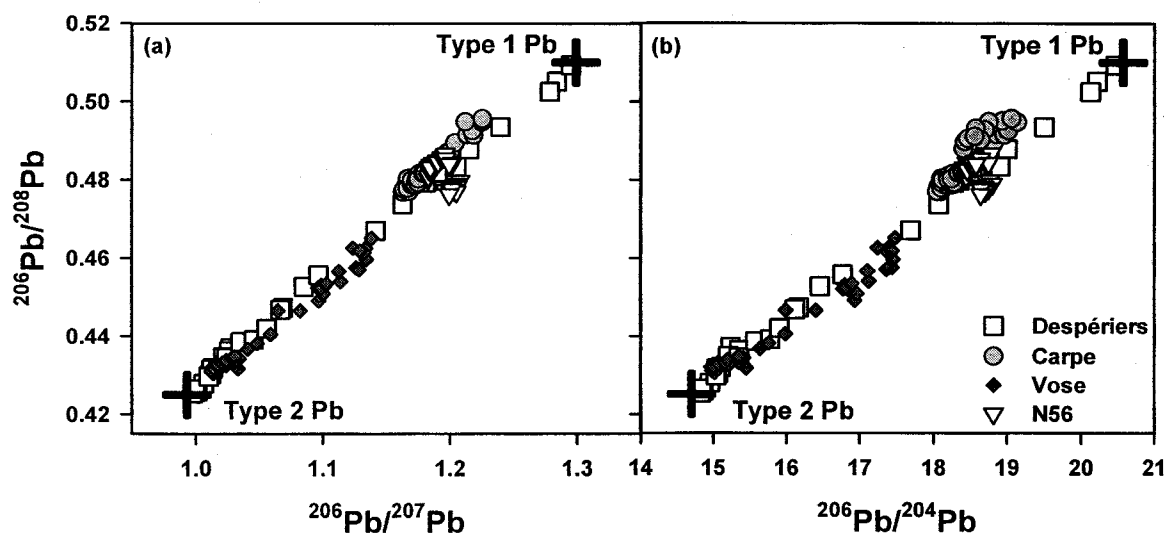


Figure 4 : Plot of the isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ (a) and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ (b) for sedimentary Pb in lakes Despériers, Vose, Carpe and N56, and the assigned isotopic ratios (indicated as black crosses) for the anthropogenic Pb types 1 and 2.

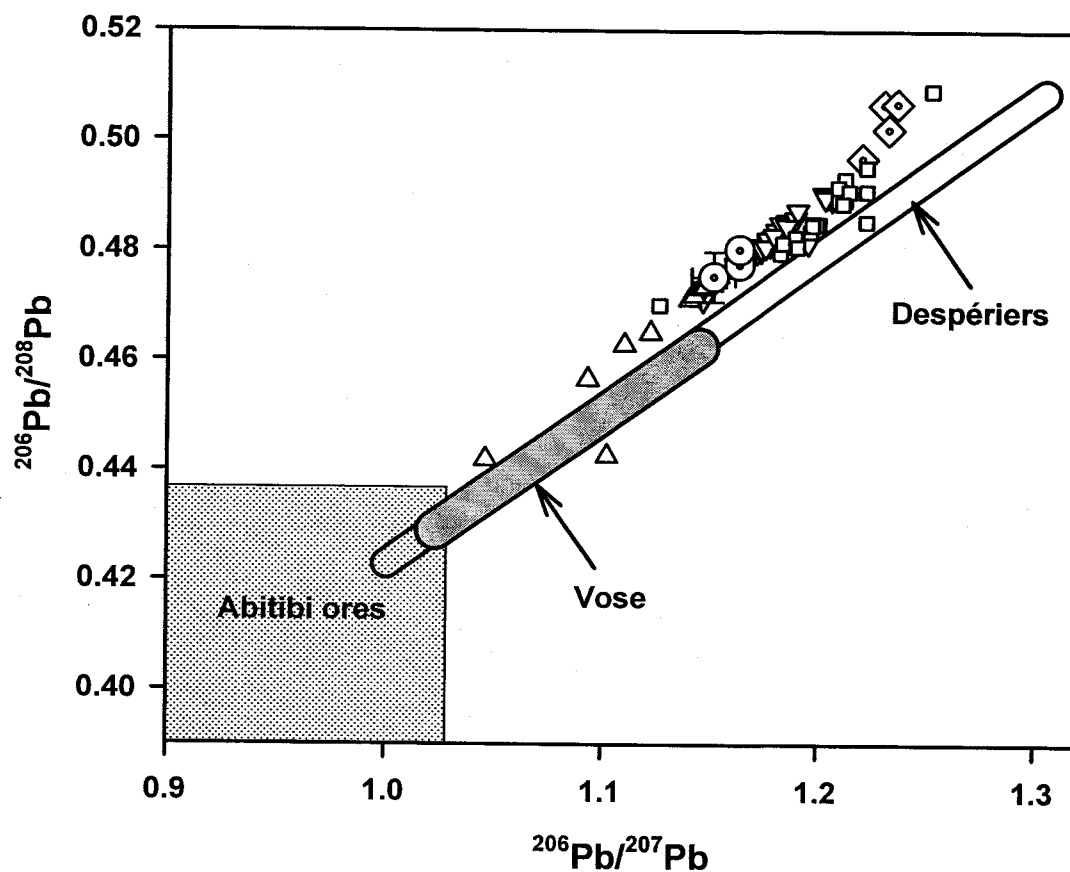


Figure 5 : Plot of the isotopic ratios $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ reported for Abitibi ores (Simonetti et al, 2004), for lichens from the St. Lawrence Valley (open inverted triangles; Carignan and Gariépy, 1995) and from a 47 - 55°N transect comprising Rouyn-Noranda (open triangles; Carignan and Gariépy, 1995), for aerosols from Eastern Canada (open dotted circles; Outridge, 2000; Sturges and Barrie, 1987, 1989) and from Eastern/Midwest USA (open dotted diamonds; Tera et al., 1989; Sturges and Barrie, 1987, 1989; Rabinowitz and Wetherill, 1972), and for North American coals (filled squares; Chow and Earl, 1972). Areas comprising the Pb isotopic ratios measured for L. Despériers and Vose are given for comparison.

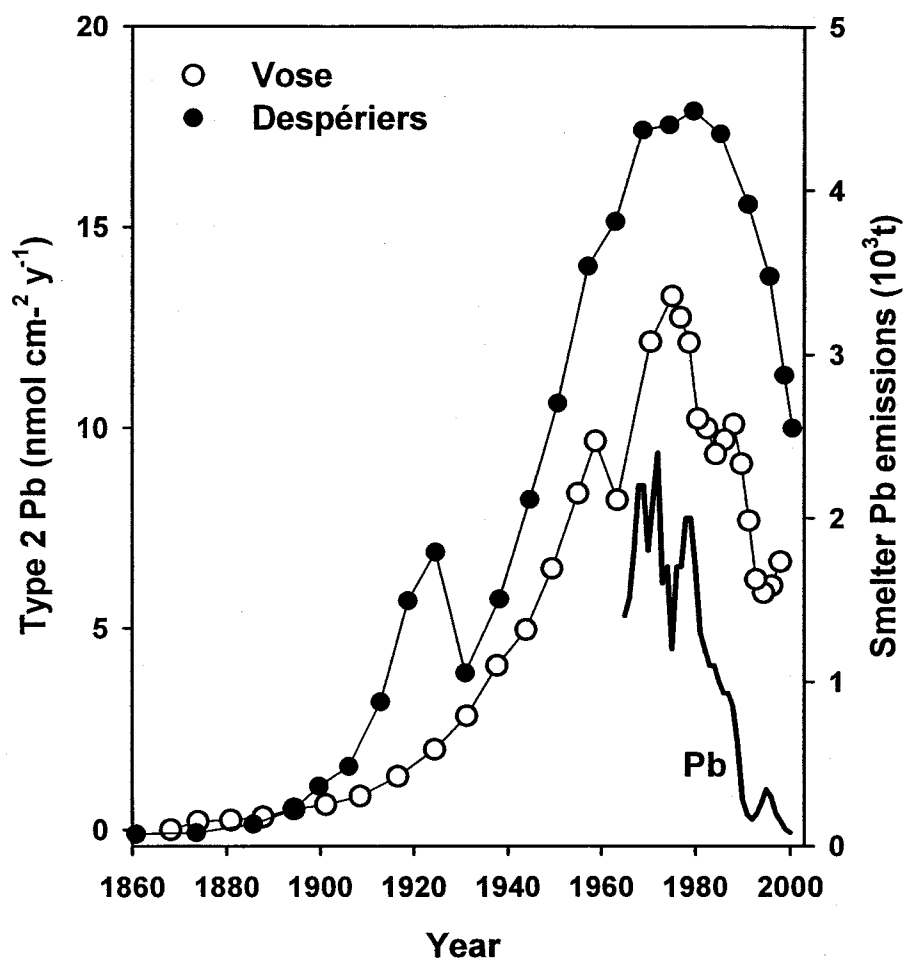


Figure 6 : Comparison of type 2 Pb fluxes in L. Vose and Despériers with Pb emissions from the Horne smelter (thick black line; data provided by Noranda Inc.).

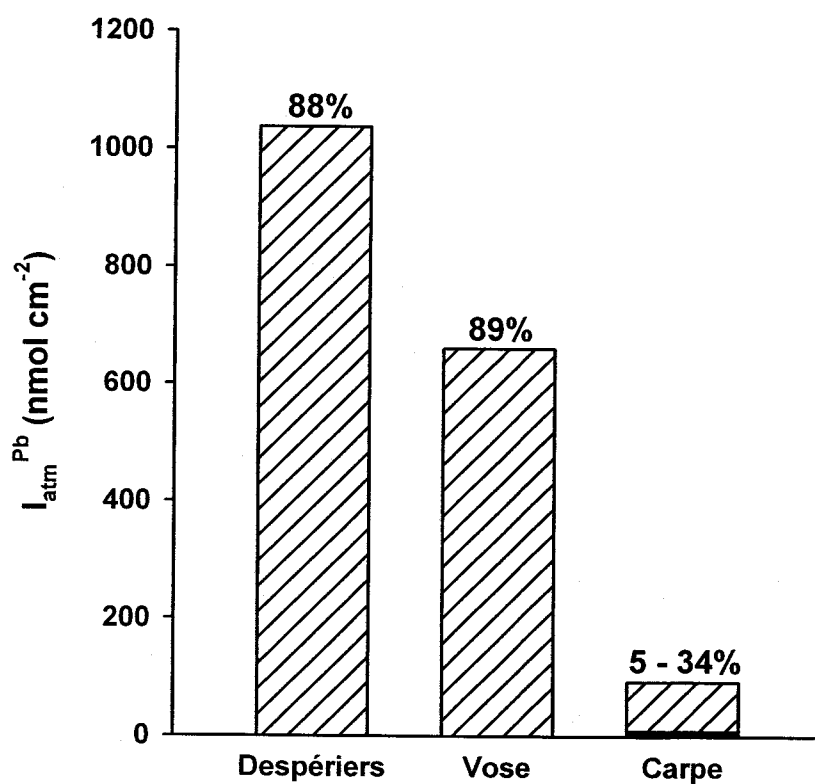


Figure 7 : Cumulative atmospheric input of type 2 Pb for lakes Despériers, Vose and Carpe. The percentages indicate the proportion of type 2 Pb to the total anthropogenic input for each lake.

Supporting Information

An historical perspective of Pb emissions to the atmosphere from a Canadian smelter

Céline Gallon, André Tessier, Charles Gobeil and R. Carignan*

Environmental Science and Technology (en préparation)

*: corresponding author email: atessier@ete.inrs.ca

A. Sediment dating. Figure S1 shows the plots of $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ and ^{137}Cs as a function of sediment depth as well as those of $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ as a function of cumulative mass for lakes Despériers, Vose, Carpe and N56. For the calculation of sediment accumulation rates (R_m ; $\text{mg cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$) and for dating, we used the following approaches.

Lakes Vose and N56. The $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ vs cumulative mass plots are linear for these two lakes, indicating no sediment mixing (Figs. S1d, e, j, k). Sediment mass accumulation rates were established with the constant rate of supply (CRS) model (Robbins, 1978) and were assumed to remain constant below the depth of detectable unsupported ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$). Precision on dates was calculated by propagation of errors. For lake Vose, precision varied from 0.5 yr at the top of the core, to 1 yr at 10 cm, 2 yr at 19 cm, 5 yr at 21 cm, and 10 yr at the bottom of the datable interval (24 cm). For lake N56, precision varied from 0.5 yr at the top of the core, to 1 yr at 2.5 cm, 2 yr at 6 cm, 5 yr at 8 cm, 10 yr at 10 cm, and 15 yr at the bottom of the datable interval (12 cm).

In L. Vose, the ^{137}Cs profile (Fig. S1f) shows a sharp peak (due to maximum fallout from nuclear weapons in 1963) which is consistent with the ^{210}Pb geochronology. In contrast, the ^{137}Cs profile for L. N56 shows evidence of remobilisation (wider peak, shallower than predicted from the ^{210}Pb geochronology) often found in lakes (Davis et al., 1984; Anderson et al., 1987).

Lake Carpe. Mixing of the L. Carpe's sediments over ~5 cm is evident from the change of slope in the $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ vs cumulative mass accumulation plot (Figs. S1g). As for L. N56, the ^{137}Cs profile shows evidence of remobilisation. For this lake, we estimated the dates of sediment deposition with the CRS model, taking into account sediment mixing (Oldfield and Appleby, 1984).

Lake Despériers. For L. Despériers, the plot of $\ln^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ vs cumulative mass is linear below 9 cm and S-shaped above that depth (Fig. S1a). Application of the CRS or the CIC (constant initial concentration) ^{210}Pb models to these data provides dates that are inconsistent with known history of lead emissions in the area and with the location of the

sharp ^{137}Cs peak (Fig. S1c). It is likely that the pH of this lake varied strongly with time due to large temporal variations in SO_2 emissions from the nearby smelter, which affected ^{210}Pb scavenging by particles from the water column; before the end of the 1980s, when SO_2 emissions were drastically reduced, the pH of this lake was probably much lower than its present value of 5.7. This contention is supported by the lower than expected $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ inventory in the sediments of this lake (0.27 Bq cm^{-2} vs $\sim 0.5 \text{ Bq cm}^{-2}$ expected), and the departure from linearity of the $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ vs cumulative mass accumulation plot above 9 cm (Figs. S1a). Since it is likely that the ^{210}Pb geochronology is not applicable to the 0-9 cm sediment depth portion of this lake, we assumed a constant R_m value ($3.71 \text{ mg cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$) that was calculated based on the position of the stratigraphic marker ^{137}Cs . This value of R_m is similar to the one obtained from a least square fit of the $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ vs cumulative mass plot portion below 9 cm ($3.88 \text{ mg cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$).

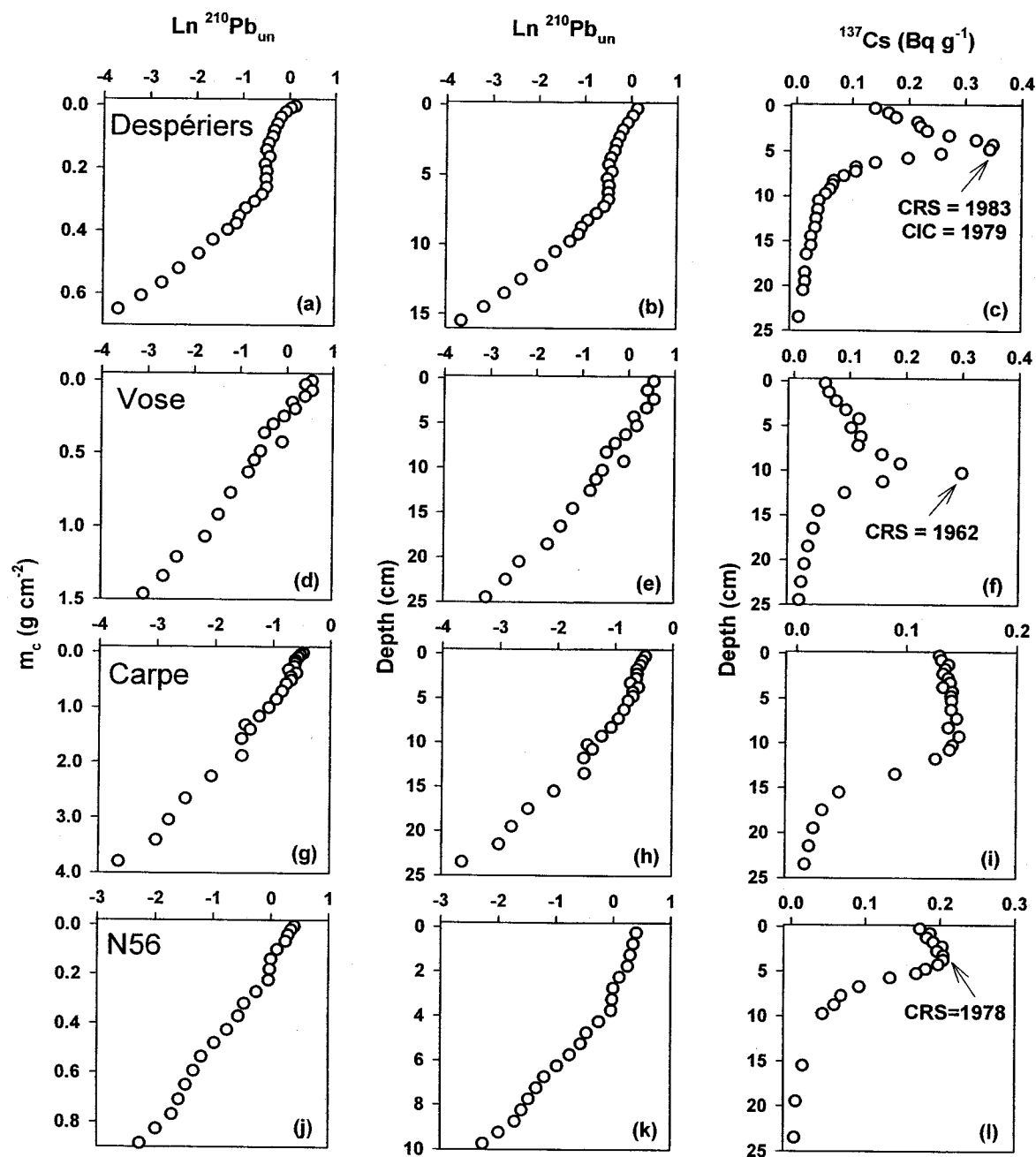


Figure S1 : Plots of $\text{Ln } ^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ activity vs cumulative mass and depth and of ^{137}Cs activity vs depth for lakes Despériers (a, b, c), Vose (d, e, f), Carpe (g, h, i) and N56 (j, k, l).

B. Estimation of the diagenetic contributions to sediment Pb distribution in L. Despériers, Vose and N56. The {Pb} profiles for the unmixed sediments of L. Despériers, Vose and N56 (see open circles in Figs. S2b, S2d, S2f) are the net result of temporal variations in Pb deposition and of diagenetic processes that add to or remove Pb from the sediments. Porewaters are sensitive indicators of these diagenetic reactions; indeed, given that most of the lead is associated to the solid phase, measurable changes in the solid Pb concentrations should yield large changes in the porewater concentrations. We use below our porewater Pb data in a simple diagenetic transport-reaction model to estimate the contribution of diagenesis to the {Pb}-depth profiles.

The [Pb]-depth profiles (Figs. S2a, c, e) are the net result of reactions and transport processes. If we assume negligible transport of porewater Pb by bioirrigation, bioturbation and advection, the distribution of porewater Pb can be described at steady state by (Boudreau, 1997):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_s \frac{\partial [\text{Pb}]}{\partial x} \right) = R_{\text{net}}^{\text{Pb}} \quad (1)$$

where x is depth (positive downward from the sediment-water interface); t is time; ϕ is sediment porosity; D_s ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) is the effective diffusion coefficient in the sediments, i.e., the weighted average molecular diffusion coefficient of the Pb species in free solution corrected for sediment tortuosity; $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ is the net rate ($\text{mol cm}^3 \text{s}^{-1}$) of Pb production to (positive values) or consumption from (negative values) porewater.

We used the computer code PROFILE (Berg et al., 1998) to solve numerically Eqn. 1 for $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$. This code yields values of $R_{\text{net}}^{\text{Pb}}$ over sediment depth intervals that best fit the modeled to the experimental [Pb]-depth profiles, based on the least squares criterion. As input to PROFILE, we used our measured values of ϕ and the average ($n = 2-3$) [Pb]-depth profiles for each lake (Figs. S2a, S2c, S2e). We assumed that $D_s = \phi^2 D$ (Berner, 1980) where D is the weighted average diffusion coefficient of the Pb species present in the porewaters at 4°C. The speciation calculations carried out with the code WHAM 6 (Tipping, 2002) predict that Pb-humic substances complexes should largely dominate Pb speciation in the porewaters; these complexes generally represent $\geq 97\%$ of

total dissolved Pb concentrations in porewaters of L. Despériers and N56, and $\geq 82\%$ in those of L. Vose. In calculating the weighted average values of diffusion coefficient of Pb ($D_s = 1.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ to $1.57 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 4°C) to use in the code PROFILE, we assumed that the Pb complexes with humic (HA) and fulvic (FA) have the same diffusion coefficient as the acids which (obtained from graphs of these diffusion coefficients in water as a function of pH and ionic strength presented in Lead et al. (2000) for humic substances from the Suwannee River); the diffusion coefficient for Pb^{2+} was obtained from Li and Gregory (1974). The weighted average diffusion coefficient was corrected for temperature with the Stokes-Einstein equation (Li and Gregory, 1974).

Application of the code PROFILE reveals for the three lakes the presence of a zone of Pb production below the sediment surface, extending to various depths (Figs. S2a, S2c, S2e): 5 cm for L. Despériers ($R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = 7 \times 10^{-19} \text{ mol cm}^{-3} \text{ y}^{-1}$), 1 cm for L. Vose ($R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = 151 \times 10^{-19} \text{ mol cm}^{-3} \text{ y}^{-1}$) and 10 cm for L. N56 ($R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = 0.7 \times 10^{-19} \text{ mol cm}^{-3} \text{ y}^{-1}$). For the first two lakes, a consumption zone shows deeper: between 5 and 10 cm for L. Despériers ($R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = -9 \times 10^{-19} \text{ mol cm}^{-3} \text{ y}^{-1}$), and between 1 and 2.5 cm for L. Vose ($R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = -85 \times 10^{-19} \text{ mol cm}^{-3} \text{ y}^{-1}$). In L. Vose, a small production rate of Pb occurs deeper ($R_{\text{net}}^{\text{Pb}} = 3 \times 10^{-19} \text{ mol cm}^{-3} \text{ y}^{-1}$).

We estimated the concentration of diagenetic Pb ($\{\text{Pb}\}_{\text{diag}}$), i.e. the solid Pb concentration gained or lost by a layer of sediments during its burial as follows (Laforte et al., 2005):

$$\{\text{Pb}\}_{\text{diag}} \approx - \sum_{x=0}^{x=x_i} R_{\text{net}}^{\text{Pb}} \frac{\phi}{m v_s} \Delta x \quad (2)$$

where x_i is the depth of a sediment slice, v_s is the burial rate of sediments (cm s^{-1}) and m is the dry mass of solid in a sediment interval (g cm^{-3}). Equation 2 expresses the statement that the net reaction rate of Pb in the porewaters is equal to the negative of the net reaction rate in the solids since these reactions are coupled (Gallon et al., 2004).

The absolute values of $\{\text{Pb}\}_{\text{diag}}$ calculated with Eqn. 2 were equal or smaller than 19 nmol g^{-1} and 1.1 nmol g^{-1} for L. Despériers and L. N56, respectively, i.e., much lower

than the measured {Pb} (see opened diamonds in Figs. S2b S2f); they were, however, higher for L. Vose ($\leq 200 \text{ nmol g}^{-1}$; Fig. S2d). Solid phase Pb profiles reconstructed by subtracting {Pb}_{diag} from the measured {Pb} are also shown in Figs. S2b, S2d, S2f (full circles); these profiles represent the chronology of the Pb inputs at the sediment surface. These figures show that the measured and reconstructed profile have similar shapes.

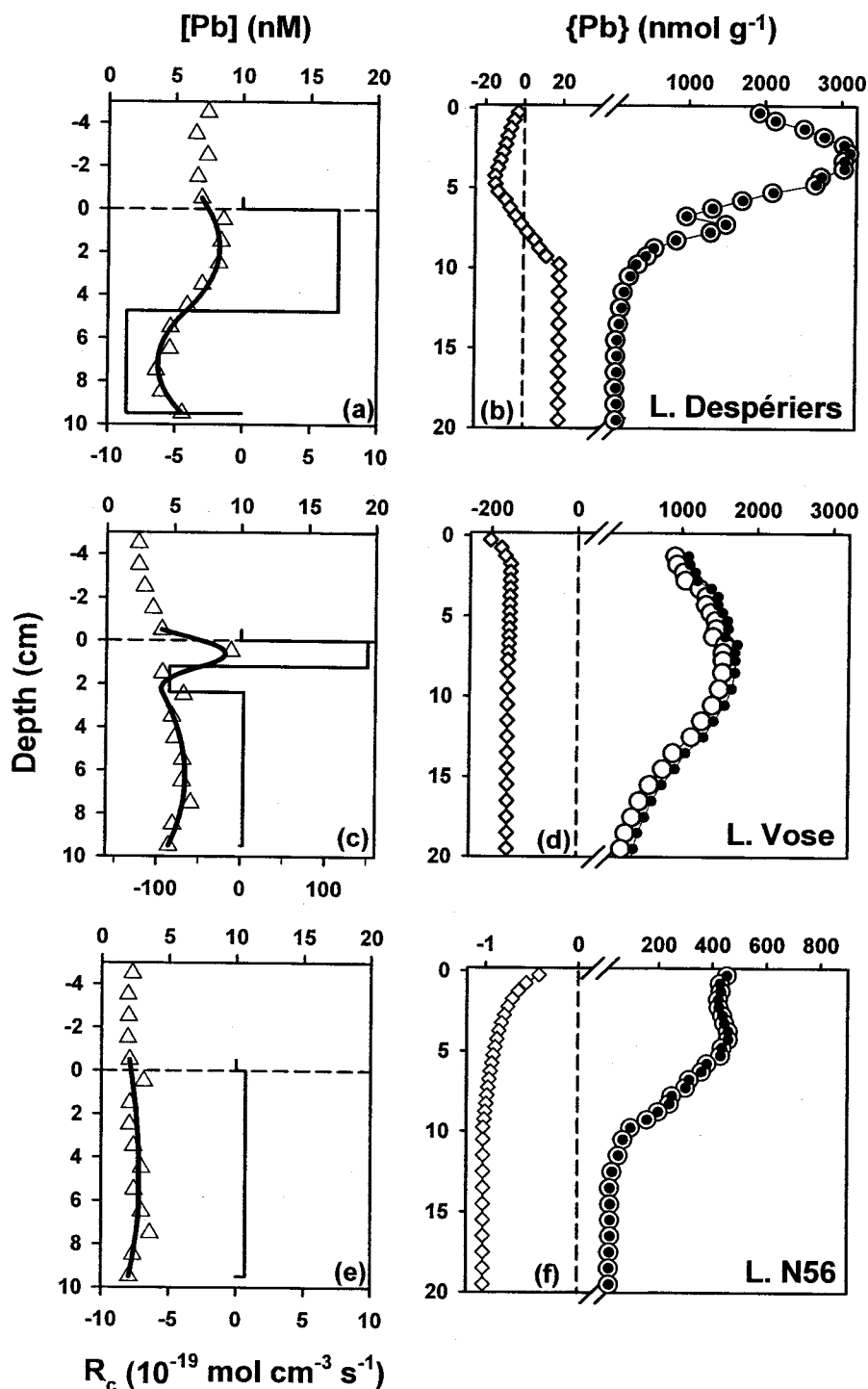


Figure S2 : Mean porewater Pb concentration profiles (triangles) in L. Despériers (a), Vose (c) and N56 (e). The thick solid line following the experimental points is the best-fit according to the code PROFILE; the thin solid lines indicate profiles of the consumption/production reaction rates; the horizontal broken lines indicate the sediment-water interface; scales of x-axis are for $[Pb]$ (top) and reaction rates (bottom). Depth distribution of sediment Pb (open circles), historical Pb (full circles) and diagenetic Pb (open diamonds) concentrations in L. Despériers (b), Vose (d) and N56 (f).

References

- Anderson R.F., Schiff S.L. and Hesslein R.H. (1987) Determining sediment accumulation and mixing rates using ^{210}Pb , ^{137}Cs , and other tracers: problems due to post-depositional mobility or coring artifacts. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **44**(suppl.1), 231-250.
- Berg P., Risgaard-Petersen N. and Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1500-1510
- Berner R. A. (1980) *Early Diagenesis*. Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Boudreau B. P. (1997) *Diagenetic Models and their Implementation*. Springer-Verlag.
- Davis R.B., Hess C.T., Norton S.A., Hanson D.W., Hoaland K.D. and Anderson D.S. (1984) ^{137}Cs and ^{210}Pb dating of sediments from soft-water lakes in New England (U.S.A.) and Scandinavia, a failure of ^{137}Cs dating. *Chem. Geol.* **44**, 151-185.
- Gallon, C., Tessier A., Gobeil C., and Alfaro-De la Torre Ma. C. (2004). Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **68**, 3531-3545.
- Laforte L., Tessier A., Gobeil C. and Carignan R. (2005) Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* (submitted)
- Lead J. R., Wilkinson K. J., Starchev K., Canonica S. and Buffle J. (2000) Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: Role of solution conditions. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1365-1369.
- Li Y.-H. and Gregory S. (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703-714.
- Oldfield F, and Appleby P. G. (1984) Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments. In: *Lake Sediments and Environmental History* (eds. E. Y. haworth and J. Lund), pp. 93-124. University of Minnesota Press.
- Robbins J. A. (1978). Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment* (ed. J. O. Nriagu), pp. 285-393. Elsevier.
- Tipping E. (2002) *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press.

SECTION 3

ANNEXES

Tableau A1 : Concentrations de ^{210}Pb non supporté, $\ln^{210}\text{Pb}$ non supporté et ^{137}Cs en fonction de la profondeur et de la masse cumulée dans les sédiments des cinq lacs de l'étude. La chronologie, calculée en se basant sur les données de ^{210}Pb et de ^{137}Cs , est indiquée pour tous les lacs.

profondeur (cm)	masse cumulée (g cm ⁻²)	^{210}Pb (Bq g ⁻¹)	$\ln^{210}\text{Pb}$	^{137}Cs (Bq g ⁻¹)	Année
<i>Lac Tantaré</i>					
0,25	0,01	1,71	0,53	0,17	1994
0,75	0,03	1,35	0,30	0,22	1990
1,25	0,06	1,27	0,24	0,25	1986
1,75	0,09	1,11	0,10	0,27	1981
2,25	0,12	0,92	-0,08	0,29	1977
2,75	0,15	0,80	-0,22	0,28	1972
3,25	0,19	0,72	-0,32	0,27	1967
3,75	0,22	0,63	-0,46	0,26	1961
4,25	0,26	0,57	-0,56	0,18	1955
4,75	0,29	0,48	-0,74	0,17	1949
5,25	0,32	0,42	-0,87	0,15	1944
5,75	0,36	0,37	-0,99	0,13	1938
6,25	0,39	0,31	-1,16	0,11	1931
6,75	0,42	0,30	-1,21	0,09	1924
7,25	0,45	0,23	-1,47	0,08	1918
7,75	0,48	0,20	-1,59	0,07	1910
8,25	0,51	0,15	-1,89	0,06	1904
8,75	0,54	0,13	-2,01	0,05	1897
9,50	0,58	0,09	-2,44	0,05	1886
10,50	0,63	0,05	-3,05	0,03	1879
11,50	0,68	0,03	-3,67	0,03	1865
12,50	0,74	0,03	-3,61	0,02	1851
13,50	0,79	0,02	-3,99	0,02	1837
14,50	0,84	0,01	-5,24	0,01	1823
15,50	0,90	0,02	-3,87	0,01	1809
16,50	0,96	0,01	-4,45	0,01	1795
17,50	1,01	0,01	-5,25	0,01	1781
18,50	1,07	0,01	-4,65	0,00	1767
20,00	1,16	0,00	-5,76	0,00	1746
22,00	1,28	0,01	-5,25	0,00	1718
24,00	1,42	0,00	-5,76	0,00	1690

profondeur (cm)	masse cumulée (g cm ⁻²)	²¹⁰ Pb (Bq g ⁻¹)	Ln ²¹⁰ Pb	¹³⁷ Cs (Bq g ⁻¹)	Année
<i>Lac Despériers</i>					
0,25	0,00	1,14	0,13	0,14	2000
0,75	0,01	1,03	0,03	0,16	1999
1,25	0,02	0,93	-0,08	0,18	1996
1,75	0,04	0,83	-0,19	0,22	1991
2,25	0,06	0,78	-0,25	0,22	1985
2,75	0,08	0,72	-0,32	0,23	1980
3,25	0,10	0,70	-0,36	0,27	1974
3,75	0,12	0,64	-0,44	0,32	1969
4,25	0,14	0,61	-0,49	0,35	1963
4,75	0,16	0,66	-0,42	0,34	1957
5,25	0,19	0,60	-0,52	0,26	1951
5,75	0,21	0,62	-0,48	0,20	1945
6,25	0,23	0,61	-0,50	0,14	1938
6,75	0,26	0,61	-0,49	0,11	1931
7,25	0,28	0,56	-0,58	0,11	1925
7,75	0,31	0,47	-0,75	0,09	1919
8,25	0,33	0,39	-0,93	0,07	1913
8,75	0,35	0,34	-1,07	0,07	1906
9,25	0,38	0,32	-1,13	0,06	1900
9,75	0,40	0,27	-1,32	0,05	1894
10,50	0,43	0,19	-1,64	0,04	1886
11,50	0,47	0,14	-1,94	0,04	1874
12,50	0,52	0,09	-2,37	0,04	1861
13,50	0,57	0,06	-2,73	0,03	1849
14,50	0,61	0,04	-3,18	0,03	1837
15,50	0,65	0,03	-3,67	0,03	1826
16,50	0,70	0,03	-3,49	0,02	1812
17,50	0,76				1797
18,50	0,81	0,02	-3,94	0,02	1782
19,50	0,86	0,01	-4,40	0,02	1768
20,50	0,91	0,02	-4,13	0,01	1754
21,50	0,97				1740
22,50	1,02				1726
23,50	1,08	0,00	-8,05	0,01	1710
24,50	1,14				1693
25,50	1,20				1677
26,50	1,26			0,01	1662

profondeur (cm)	masse cumulée (g cm ⁻²)	²¹⁰ Pb (Bq g ⁻¹)	Ln ²¹⁰ Pb	¹³⁷ Cs (Bq g ⁻¹)	Année
<i>Lac Vose</i>					
0,25	0,00	1,72	0,54	0,06	2002
0,75	0,01				2001
1,25	0,03	1,50	0,40	0,06	2000
1,75	0,05				1998
2,25	0,07	1,73	0,55	0,08	1996
2,75	0,09				1994
3,25	0,11	1,48	0,39	0,09	1993
3,75	0,13				1991
4,25	0,15	1,12	0,12	0,12	1990
4,75	0,17				1988
5,25	0,19	1,19	0,18	0,10	1986
5,75	0,22				1984
6,25	0,24	0,94	-0,06	0,12	1982
6,75	0,27				1981
7,25	0,30	0,75	-0,29	0,12	1979
7,75	0,33				1977
8,25	0,36	0,62	-0,48	0,16	1975
8,75	0,39				1971
9,25	0,42	0,91	-0,10	0,19	1967
9,75	0,46				1965
10,25	0,49	0,57	-0,57	0,30	1962
10,75	0,51				1960
11,25	0,55	0,50	-0,70	0,16	1958
11,75	0,58				1955
12,50	0,63	0,44	-0,83	0,09	1949
13,50	0,70				1944
14,50	0,77	0,30	-1,20	0,05	1938
15,50	0,85				1931
16,50	0,92	0,23	-1,47	0,04	1924
17,50	1,00				1917
18,50	1,07	0,17	-1,75	0,03	1909
19,50	1,14				1901
20,50	1,21	0,09	-2,36	0,02	1894
21,50	1,28				1888
22,50	1,34	0,07	-2,66	0,02	1881
23,50	1,41				1874
24,50	1,46	0,05	-3,08	0,01	1868

profondeur (cm)	masse cumulée (g cm ⁻²)	²¹⁰ Pb (Bq g ⁻¹)	Ln ²¹⁰ Pb	¹³⁷ Cs (Bq g ⁻¹)	Année
<i>Lac Carpe</i>					
0,25	0,01	0,62	-0,48	0,13	2001
0,75	0,05	0,59	-0,53	0,13	2001
1,25	0,09	0,57	-0,57	0,14	1999
1,75	0,14	0,54	-0,62	0,13	1998
2,25	0,20	0,54	-0,62	0,13	1997
2,75	0,26	0,53	-0,63	0,14	1996
3,25	0,32	0,48	-0,73	0,14	1994
3,75	0,38	0,55	-0,60	0,13	1993
4,25	0,44	0,50	-0,69	0,14	1991
4,75	0,51	0,50	-0,69	0,14	1989
5,25	0,57	0,46	-0,77	0,14	1988
5,75	0,64				1986
6,25	0,70	0,43	-0,84	0,14	1984
6,75	0,77				1982
7,25	0,85	0,39	-0,94	0,15	1980
7,75	0,93				1978
8,25	1,00	0,34	-1,07	0,14	1976
8,75	1,08				1972
9,25	1,16	0,29	-1,23	0,15	1970
9,75	1,24				1968
10,25	1,32	0,23	-1,48	0,14	1966
10,75	1,40	0,25	-1,39	0,14	1964
11,25	1,49				1962
11,75	1,57	0,21	-1,54	0,13	1959
12,50	1,70				1954
13,50	1,88	0,22	-1,53	0,09	1947
14,50	2,06				1941
15,50	2,26	0,13	-2,06	0,04	1934
16,50	2,46				1928
17,50	2,66	0,08	-2,50	0,02	1922
18,50	2,86				1916
19,50	3,05	0,06	-2,79	0,02	1909
20,50	3,23				1903
21,50	3,41	0,05	-3,01	0,01	1895
22,50	3,60				1887
23,50	3,80	0,03	-3,65	0,01	1880
24,50	3,99				1873

profondeur (cm)	masse cumulée (g cm ⁻²)	²¹⁰ Pb (Bq g ⁻¹)	Ln ²¹⁰ Pb	¹³⁷ Cs (Bq g ⁻¹)	Année
<i>Lac N56</i>					
0,25	0,01	1,49	0,40	0,17	1998
0,75	0,02	1,41	0,34	0,19	1996
1,25	0,04	1,34	0,29	0,18	1994
1,75	0,07	1,28	0,25	0,19	1992
2,25	0,10	1,11	0,11	0,20	1988
2,75	0,14	1,00	0,00	0,20	1985
3,25	0,18	0,98	-0,02	0,20	1981
3,75	0,23	0,96	-0,04	0,20	1975
4,25	0,27	0,78	-0,25	0,20	1970
4,75	0,32	0,63	-0,46	0,18	1966
5,25	0,37	0,57	-0,56	0,17	1960
5,75	0,43	0,47	-0,76	0,13	1954
6,25	0,48	0,38	-0,98		1949
6,75	0,54	0,30	-1,20	0,09	1943
7,25	0,59	0,26	-1,33		1938
7,75	0,65	0,23	-1,47	0,07	1932
8,25	0,71	0,20	-1,59		1925
8,75	0,77	0,18	-1,71	0,06	1918
9,25	0,83	0,14	-1,99		1912
9,75	0,89	0,10	-2,26	0,04	1905
10,50	0,98				1894
11,50	1,11				1882
12,50	1,24				1871
13,50	1,39				1857
14,50	1,53				1846
15,50	1,66	0,01	-4,69	0,02	1835
16,50	1,80				1824
17,50	1,93				1812
18,50	2,07				1800
19,50	2,20	0,00	-5,76	0,01	1790
20,50	2,33				1778
21,50	2,48				1766
22,50	2,62				1752
23,50	2,77	0,00	-6,26	0,00	1741
24,50	2,91				1729

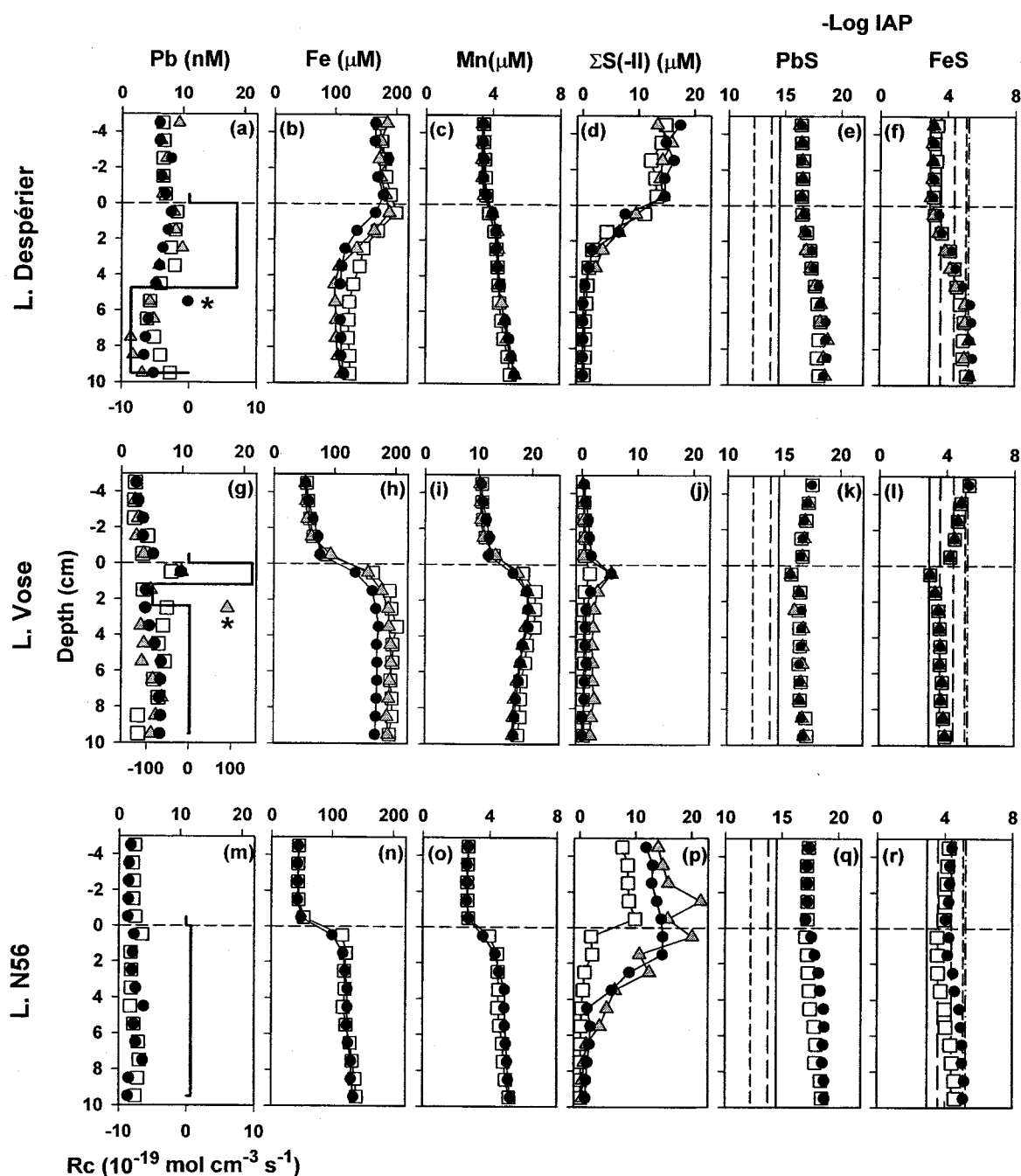


Figure A1 : Profils, dans les eaux porales des lac Despériers, Vose et N56, des concentrations et de la production (trait noir) de plomb (a,g,m), des concentrations de fer (b,h,n), de manganèse (c,i,o), de sulfures (d,j,p), et des produits d'activité ionique (IAP) de PbS (e,k,q) et FeS (f,l,r). La ligne en pointillés horizontale indique l'interface eau-sédiment. Les symboles variés représentent les divers profils. Les lignes verticales, dans les figures e, f, k, l, q et r, indiquent les produits de solubilités de diverses formes de PbS et FeS; les valeurs représentées sont données dans le tableau 1 de l'article 1.

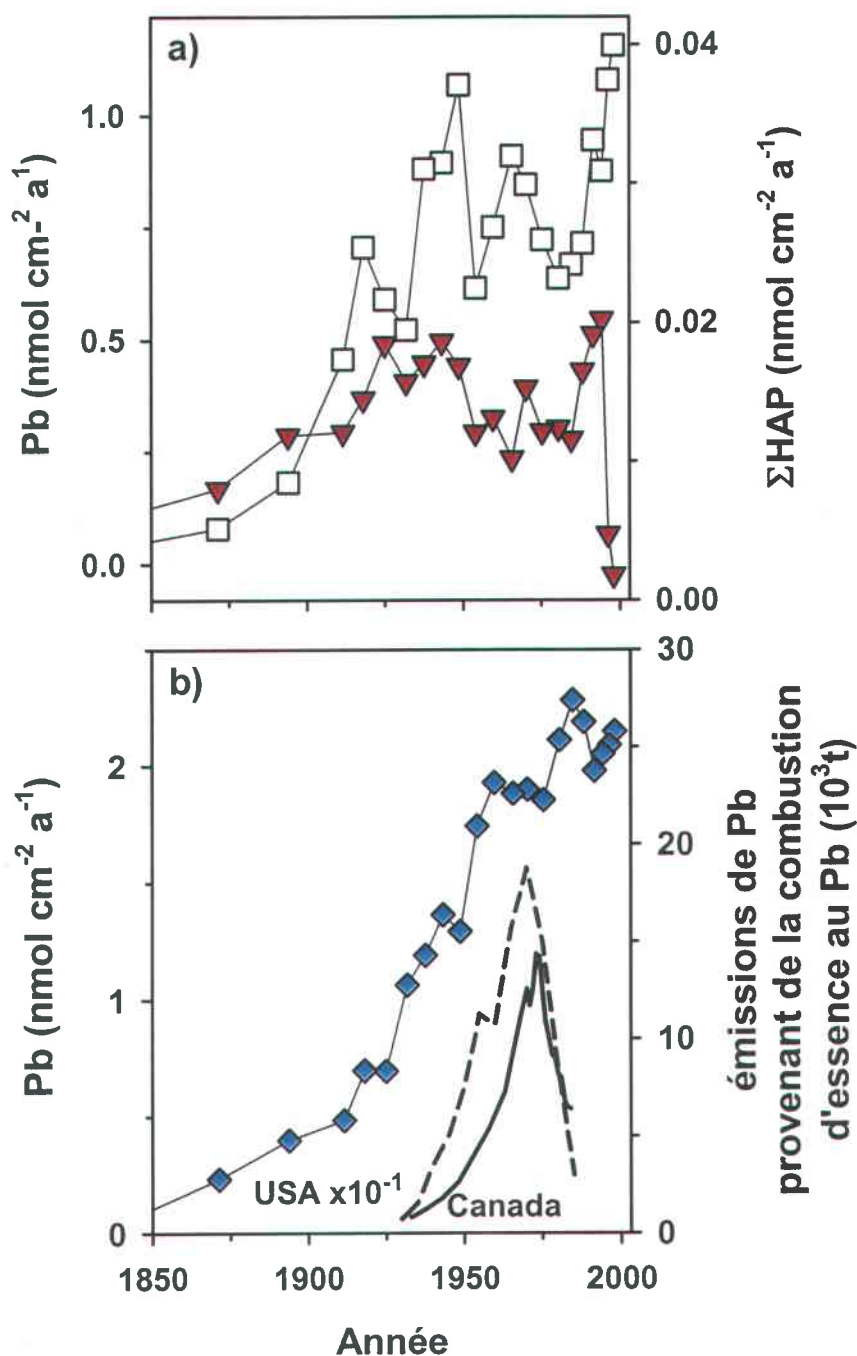


Figure A2 : Comparaison, dans le lac N56, a) des flux de HAP (carrés blancs ; Alain Perron, communication personnelle) et du type de Pb provenant de la combustion de charbon (triangles bruns) ; b) des flux du type de Pb provenant de la combustion d'essence au Pb et de sources industrielles (losanges) avec les émissions de plomb provenant de l'utilisation d'essence au Pb au Canada (ligne noire pleine; Environment Canada, 1985) et aux USA (ligne noire hachurée ; Graney et al., 1995).

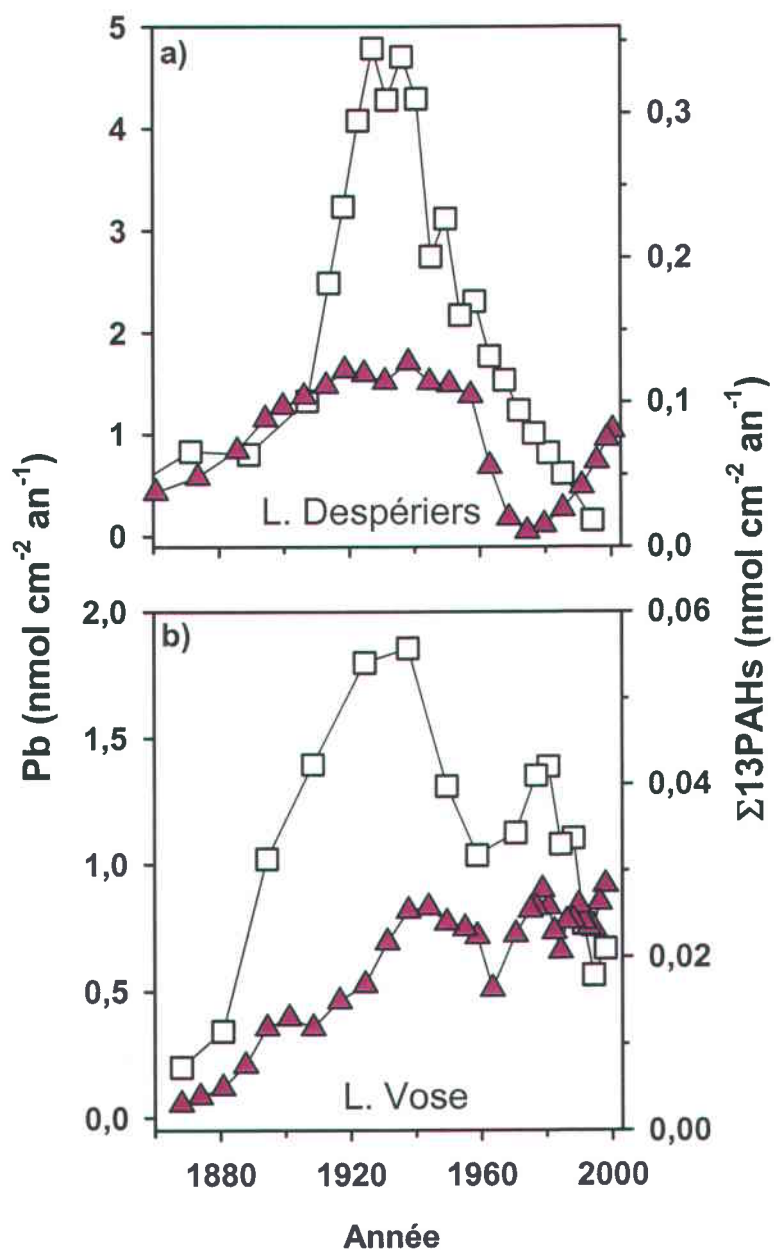


Figure A3 : Comparaison des flux de HAP (carrés blancs) et du type de Pb provenant de sources associées à la combustion (triangles mauves) dans les lacs (a) Despériers et (b) Vose

**REPROGRAPHIE DE LA REMISE FINALE
DU MÉMOIRE OU DE LA THÈSE**

Lors de la remise finale de mon mémoire ou de ma thèse, les photocopies ont été effectuées par :

l'étudiant(e) :



*Les photocopies effectuées par l'étudiant(e)
seront sous sa responsabilité.*

Céline Gallon

Nom



Signature

Nom du directeur de recherche: André Tessier

Nom du co-directeur de recherche: Charles Gobeil

Boursier ou non-boursier: