

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement
(INRS-ETE)

**THALLIUM ET INDIUM DANS LES
SÉDIMENTS DE DEUX LACS DU BOUCLIER
CANADIEN : SOURCES, GÉOCHIMIE ET
POTENTIEL COMME TRACEURS**

par
Lucie Laforte

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

Jury d'évaluation

Examinateur interne	Marc Amyot, professeur invité, INRS-ETE
Examinateur externe	Jean-François Gaillard, Professeur associé Department of Civil and Environmental Engineering, Northwestern University
Directeur de recherche	André Tessier, INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Charles Gobeil, INRS-ETE

Résumé

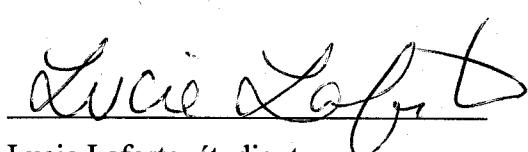
Nous avons mesuré les concentrations de thallium (Tl) et d'indium (In) et plusieurs variables géochimiques dans des carottes de sédiments datés (^{210}Pb ; ^{137}Cs) et dans des échantillons d'eau interstitielle du lac Tantaré, près de Québec, et du lac Vose, près de la fonderie de métaux Horne de Rouyn-Noranda. Dans ces deux lacs du Bouclier canadien dont le bassin versant est inhabité, le thallium et l'indium d'origine anthropique proviennent essentiellement de dépôts atmosphériques. Toutefois, les sources des retombées atmosphériques affectant les lacs sont différentes et reliées à leur situation géographique. Ceci se reflète dans les flux d'indium, dont le maximum est 56 fois supérieur au lac Vose par rapport à celui du lac Tantaré; par contre, les flux de thallium des deux lacs sont du même ordre de grandeur. Nous avons calculé les flux atmosphériques de Tl et d'In à partir des concentrations sédimentaires de Tl et d'In. Auparavant, nous avons évalué la mobilité de ces deux métaux dans les sédiments en modélisant leurs vitesses de réactions diagénétiques d'après leurs concentrations mesurées dans l'eau interstitielle; le thallium s'avère plus mobile que l'indium, qui l'est très peu.

Les profils de Tl et In dissous montrent des gradients de concentrations sous la surface des sédiments et à l'interface sédiment-eau, indiquant des réactions diagénétiques. Nous avons déterminé les vitesses de réaction de Tl et d'In en fonction de la profondeur en résolvant numériquement l'équation unidimensionnelle représentant le transport et les réactions diagénétiques des deux éléments dans l'eau interstitielle et en supposant l'état stationnaire. Ces vitesses sont plus élevées d'un (Tl) à quatre (In) ordres de grandeur dans le lac Vose que dans le lac Tantaré. Nous avons ainsi pu montrer les zones de production et de consommation de Tl et d'In dans les eaux interstitielles et nous avons tenté de les interpréter d'après la spéciation de In et Tl et les produits de solubilité de divers minéraux. Nous émettons l'hypothèse que le thallium est consommé lors de la

précipitation de sulfures de fer et que les grandes concentrations d'indium sédimentaire peuvent être à l'origine de la production d'indium dans l'eau interstitielle du lac Vose.

La production et la consommation des éléments dans l'eau interstitielle étant couplées aux réactions avec les solides dans les sédiments, nous avons pu estimer les contributions diagénétiques de ces deux métaux à leurs profils sédimentaires; dans les deux lacs, celles du thallium s'avèrent plus importantes que celles de l'indium. En soustrayant les contributions diagénétiques des concentrations sédimentaires mesurées pour les deux métaux, nous avons pu reconstruire des profils qui représentent la chronologie de dépôt de ces métaux à la surface des sédiments.

La comparaison de la chronologie des flux de dépôt atmosphérique de Tl et d'In à celle des flux d'autres contaminants (plomb et hydrocarbures polycycliques aromatiques) mesurés aux mêmes sites suggère que le thallium au lac Tantaré provient de la combustion de charbon, mais que la fonderie Horne est aussi une source de thallium dans le cas du lac Vose. Par ailleurs, l'indium parvenant au lac Vose provient principalement de la fonderie de cuivre de Rouyn-Noranda, alors qu'au lac Tantaré, sa source est moins claire mais pourrait être commune avec celle du plomb associé d'après ses proportions d'isotopes stables aux émissions industrielles et à l'essence au plomb. Il ressort de nos travaux que l'indium pourrait servir au suivi *a posteriori* des flux de contaminants provenant de la fonderie Horne dans les sédiments lacustres et que, en absence de source locale comme la fonderie Horne, le thallium pourrait servir au suivi des flux de contaminants provenant de la combustion de charbon.



Lucie Laforte, étudiante



André Tessier, directeur de recherche

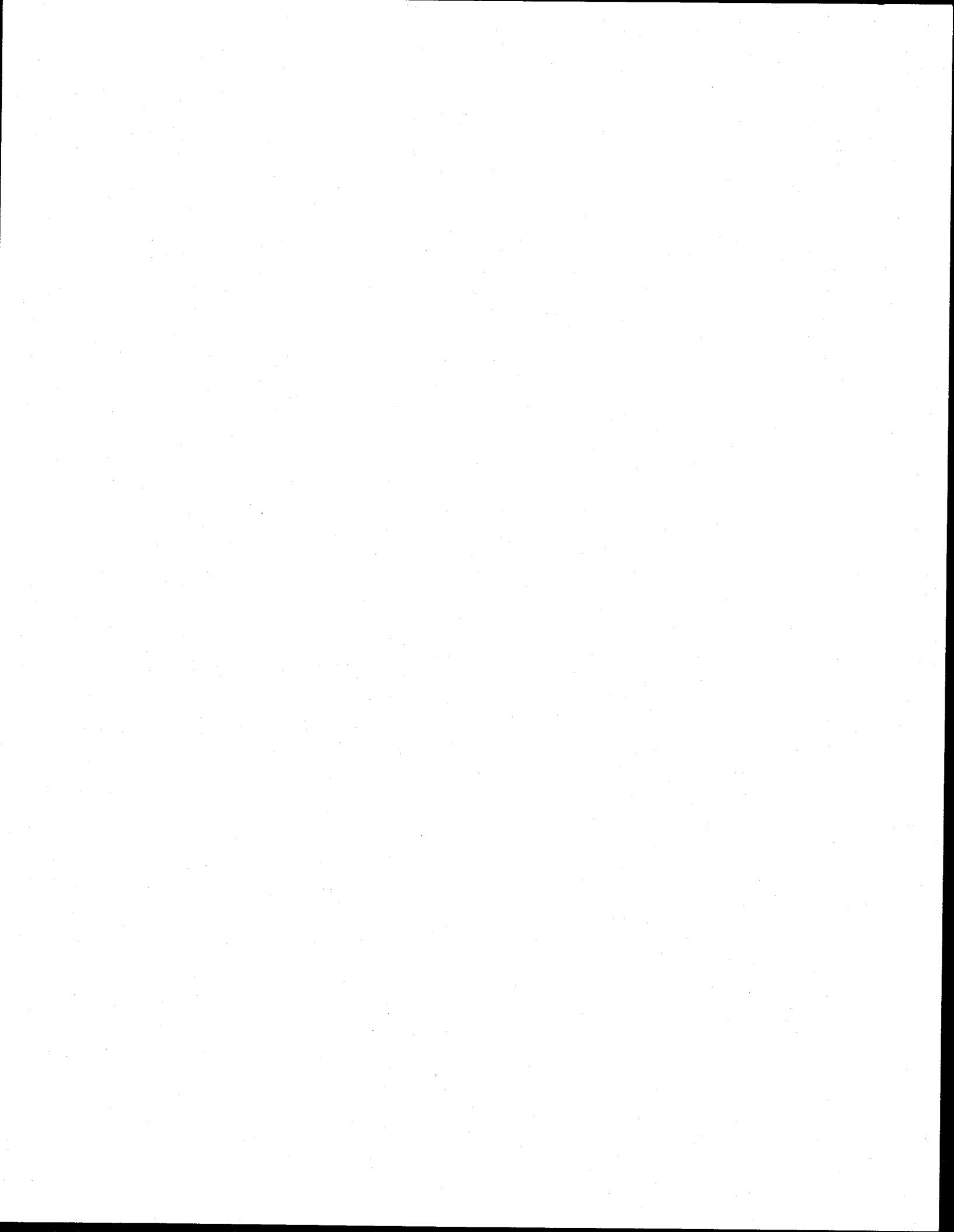


Charles Gobeil, codirecteur

Avant-propos

L'appendice 1 contient les résultats détaillés de toutes les mesures effectuées dans l'eau interstitielle et les sédiments des deux lacs. Certaines de ces données ont servi aux calculs de spéciation du thallium et de l'indium, mais ne sont pas présentées dans les articles ou y figurent seulement sous forme de graphiques. D'autres mesures ne figurent pas dans les articles et ne seront pas discutées dans le corps de ce mémoire. Il s'agit des mesures de soufre élémentaire dans l'eau interstitielle et d'antimoine (Sb) dans l'eau interstitielle et les sédiments. Des contraintes de temps nous ont empêché d'aborder la géochimie de l'antimoine, à laquelle devaient aussi servir les mesures de soufre élémentaire. Nous présentons toutes ces données à l'appendice 1 de façon à ce qu'elles soient disponibles pour des études futures.

L'original de ce document présenté à l'INRS a été imprimé sur du papier sans acide fait à 100 % de fibres recyclées post-consommation.



Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de recherche, André Tessier, et mon codirecteur, Charles Gobeil, pour m'avoir proposé ce projet emballant et m'avoir guidé au cours de sa réalisation.

Je remercie aussi le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie (CRSNG) pour m'avoir accordé une bourse pour ma maîtrise et le réseau de recherche Metals in the Environment (MITE-RN), auquel participaient le CRSNG, l'Association minière du Canada et la Ontario Power Generating Company, pour avoir financé mon projet de recherche.

Ce projet n'aurait pas pu être mené à bien sans la permission du Ministère de l'environnement du Québec pour travailler dans la Réserve écologique de Tantaré et celle de Suzanne Trudel, responsable de la conservation et de l'éducation au Parc national d'Aiguebelle, pour travailler au lac Vose; je les remercie donc.

Je tiens aussi à remercier de nombreuses personnes pour leur aide et leur soutien au cours de ma maîtrise. Les voici donc en désordre d'importance.

Tout d'abord, le professeur Serge Lacelle de l'Université de Sherbrooke, pour son soutien dans les moments qui ont précédé le début de ma maîtrise. Sans cet énorme coup de pouce, je n'aurais pas été en mesure d'entreprendre ma maîtrise. Son encouragement en général est aussi digne de mention.

Mes parents, Hélène Levac et Marc-Antoine Laforte, ma sœur, Jacinthe Laforte, mon conjoint, Patrick Levasseur, ainsi que tous mes amis et amies pour leur support lorsque j'ai décidé de retourner aux études. Je souhaite à ceux et celles qui ont fait de même de s'en sortir avec succès!

Luc Bérubé, Michèle Bordeleau, Sébastien Duval, Pauline Fournier, Céline Gallon, Alain Perron, Renée Quirion, Lise Rancourt, pour leur aide au laboratoire, sur le terrain ou avec les calculs, ou plusieurs de ces éléments dans biens des cas.

René Rodrigue et Pierre Marcoux, pour leur talent en plongée sous-marine, au laboratoire et pour stationner à reculons les camions de terrain.

Enfin, messieurs Raymond Lemay et Stéphane Robert de Noranda Inc., qui m'ont fait visiter la fonderie Horne à Rouyn-Noranda et sa station de contrôle environnemental et qui ont bien voulu répondre à mes questions.

Table des matières

THALLIUM ET INDIUM DANS LES SÉDIMENTS DE DEUX LACS DU BOUCLIER CANADIEN

Résumé.....	iii
Avant-propos	v
Remerciements.....	vii
Table des matières	ix
Liste des figures.....	xiii
Liste des tableaux.....	xv
Symboles utilisés.....	xvii

PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE DU PROJET DE MAÎTRISE	1
1. Introduction	3
2. Problématique, approche et objectifs.....	4
2.1. Problématiques.....	4
2.2. Notions de géochimie sédimentaire.....	5
2.2.1. Concentration sédimentaire et chronologie de dépôt.....	5
2.2.2. Concentration dans l'eau interstitielle et modélisation des vitesses de réaction.....	7
2.3. Inventaire et apport cumulatif atmosphérique	8
2.4. Objectifs de recherche	9
2.4.1. Évaluer l'importance de la diagenèse du thallium et de l'indium.....	9
2.4.2. Déterminer la provenance de l'indium et du thallium dans deux lacs du Bouclier canadien.....	10
2.4.3. Évaluer la possibilité d'utiliser l'indium et le thallium comme traceurs des sources de contamination identifiées	10
2.5. Résumé de la méthodologie.....	10
2.5.1. Sites étudiés.....	10
2.5.2. Échantillonnage.....	11
2.5.3. Analyses	11
2.5.4. Calcul de la spéciation et modélisation des vitesses de réaction dans l'eau interstitielle.....	12
3. Synthèse des principaux résultats.....	12
3.1. Eau interstitielle et surnageante.....	13
3.1.1. Lac Tantaré	13
3.1.2. Lac Vose	13

3.2.	Sédiments.....	16
4.	Discussion générale	17
4.1.	Importance de la diagenèse du Tl et de l'In.....	17
4.1.1.	Importance et signification de la contribution diagénétique aux profils sédimentaires du Tl et de l'In	17
4.1.2.	Interprétation des réactions du Tl et de l'In	18
4.1.3.	Robustesse des prédictions du modèle de transport et de réaction.....	19
4.2.	Sources anthropiques de thallium et d'indium	19
4.2.1.	Indium	20
4.2.2.	Thallium	21
4.3.	Potentiel du Tl et de l'In comme traceurs.....	24
4.3.1.	Première condition : le profil sédimentaire doit être fidèle à la chronologie de dépôt	24
4.3.2.	Deuxième condition : la relation source-contaminant doit être (quasi-) exclusive.....	24
5.	Conclusion	25
	Liste des références.....	27

SECONDE PARTIE

ARTICLES.....	31
----------------------	----

Premier article

THALLIUM DIAGENESIS IN LACUSTRINE SEDIMENTS 33

Résumé : Diagenèse du thallium dans les sédiments lacustres 34

Abstract..... 35

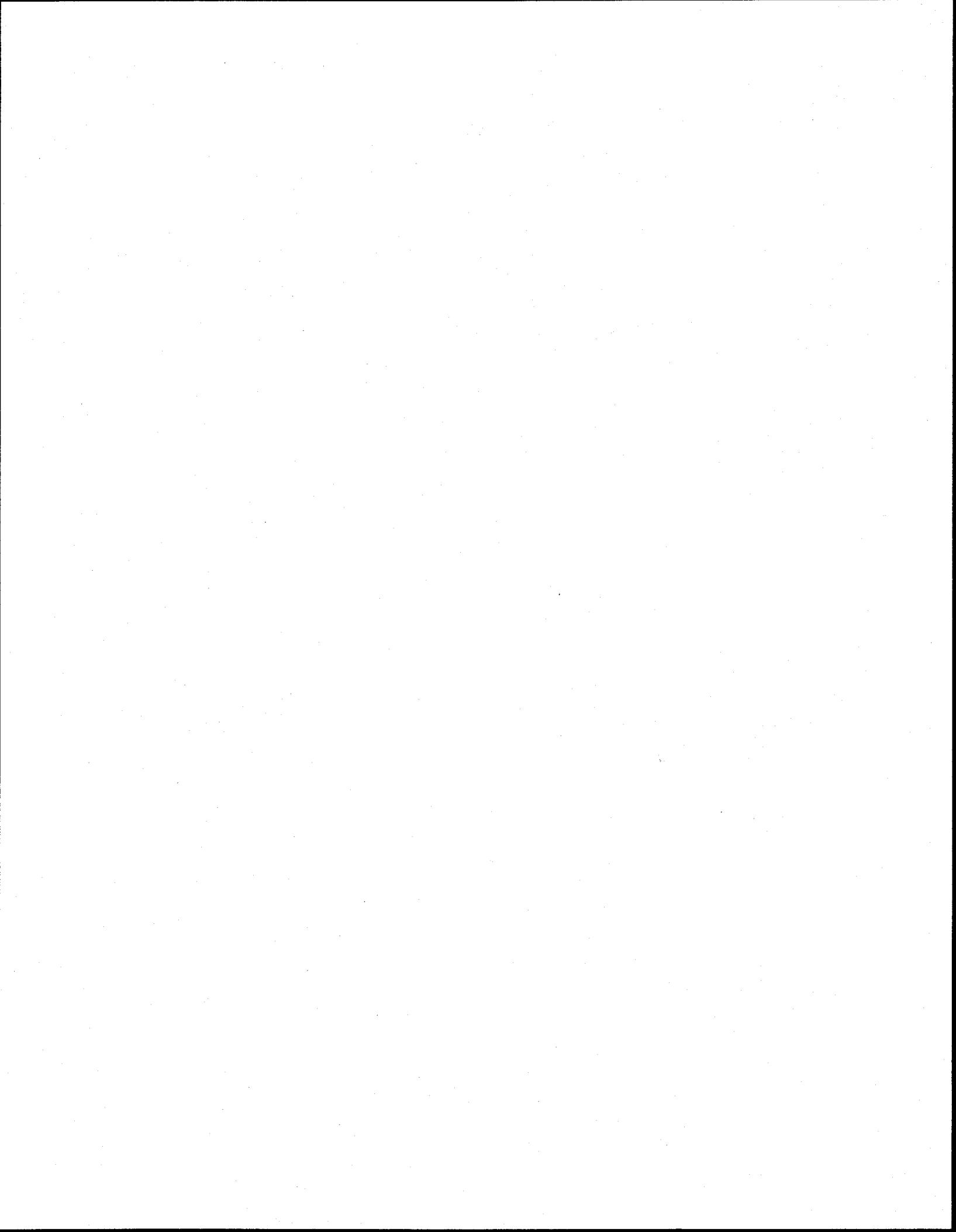
1.	Introduction	36
2.	Methods	37
2.1.	Sampling.....	38
2.2.	Analyses.....	39
3.	Results	41
3.1.	Solid Phase Concentration Profiles.....	41
3.2.	Dissolved Concentration Profiles.....	42
3.3.	Speciation of dissolved Tl	43
4.	Discussion.....	44
4.1.	Diagenetic alteration of the solid phase Tl profiles	44
4.1.1.	Impact of sediment mixing.....	44
4.1.2.	Impact of diagenetic reactions.....	45
4.2.	Reactions controlling porewater Tl concentrations.....	48
4.3.	Robustness of model predictions.....	49
4.4.	Sources and fluxes of thallium.....	50
5.	Conclusion	51
	Acknowledgements	51
	References	52
	Figure Captions.....	62

Deuxième article

HISTORY AND SOURCES OF INDIUM CONTAMINATION REVEALED FROM THE SEDIMENTS OF TWO CANADIAN SHIELD LAKES	69
Résumé : Histoire et sources de la contamination en indium révélées par les sédiments de deux lacs du Bouclier canadien.....	70
Abstract	71
Keywords.....	71
1. Introduction	72
2. Experimental Section.....	73
3. Results and Discussion.....	75
Indium concentration and diagenesis.....	75
Indium inventories, fluxes, and sources	78
Acknowledgments.....	80
Supporting information available	80
References	81
Figure Captions	86
Supporting Information.....	90
Robustness of the transport-reaction model predictions.....	92
References	93

APPENDICE

Appendice 1 : Résultats détaillés	97
---	----



Liste des figures

PREMIÈRE PARTIE SYNTHÈSE DU PROJET DE MAÎTRISE

Figure 1.	Thallium dans les lacs Tantaré et Vose.....	14
Figure 2.	Indium dans les lacs Tantaré et Vose.....	15
Figure 3.	Chronologie des flux de dépôt sédimentaire d'indium et de thallium aux lacs Tantaré et Vose	23

SECONDE PARTIE ARTICLES

Premier article

THALLIUM DIAGENESIS IN LACUSTRINE SEDIMENTS

Figure 1	Location and bathymetry of L. Tantaré and Vose	64
Figure 2	Depth concentration profiles of iron, manganese, aluminum, organic carbon, and thallium in sediment cores from L. Tantaré and Vose	65
Figure 3	Porewater profiles of pH, iron, manganese, sulphide, sulphate, and thallium concentrations and thallium speciation in L. Tantaré and Vose..	66
Figure 4	Comparison of the depth distribution of predicted and average experimental Tl concentrations in porewaters and ion activity product (IAP) for Tl ₂ S and for various iron sulphide solids in L. Tantaré and L. Vose	67
Figure 5	Comparison of thallium fluxes in L. Tantaré with the fluxes of lead and PAHs at the same site originating from coal burning and in L. Vose with the fluxes of lead at the same site originating from the smelter	68

Deuxième article

HISTORY AND SOURCES OF INDIUM CONTAMINATION REVEALED FROM THE SEDIMENTS OF TWO CANADIAN SHIELD LAKES

Figure 1.	Depth distribution of sedimentary indium concentration in lakes Tantaré and Vose.....	87
Figure 2.	Depth distribution of porewater In measured concentration and speciation in lakes Tantaré and Vose	88
Figure 3	Comparisonof the fluxes of indium in lakes Vose and Tantaré with those of Pb attributed, on the basis of stable Pb isotope ratios, to the Horne smelter or to leaded gasoline and industry.....	89

Liste des tableaux

PREMIÈRE PARTIE SYNTHÈSE DU PROJET DE MAÎTRISE

Tableau 1 Symboles utilisés dans ce mémoire	xvii
Tableau 2 Coefficient de partition empirique de Pb, In et Tl à l'interface eau-sédiment...9	

SECONDE PARTIE ARTICLES

Premier article

THALLIUM DIAGENESIS IN LACUSTRINE SEDIMENTS

Table 1	Characteristics of study sites.....	57
Table 2	Detection limits, precision, and accuracy of analytical methods.....	58
Table 3	Relevant redox, complexation and solubility constants for thallium used in the calculations.....	59
Table 4	Thallium production/consumption rates and zones predicted by the model	60
Table 5	Robustness of model predictions	61

Deuxième article

HISTORY AND SOURCES OF INDIUM CONTAMINATION REVEALED FROM THE SEDIMENTS OF TWO CANADIAN SHIELD LAKES

Table 1	Net reaction rates for the production of indium to or its consumption from the porewaters of Lakes Tantaré and Vose	84
Table 2	Inventories and cumulative atmospheric inputs of indium and unsupported ^{210}Pb	85
Table S1	Thermodynamic equilibrium constants used to calculate indium speciation	90
Table S2	Robustness of model predictions for L. Tantaré	91
Table S3	Robustness of model predictions for L. Vose	92

APPENDICE

Appendice 1 : Résultats détaillés

Tableau A 1	Composition des sédiments du lac Tantaré	98
Tableau A 2	Composition des sédiments du lac Vose	99
Tableau A 3	Métaux et antimoine dans l'eau surnageante et interstitielle du lac Tantaré	100
Tableau A 4	Anions, carbone organique et inorganique, polysulfures et pH dans l'eau interstitielle du lac Tantaré	102
Tableau A 5	Métaux et antimoine dans l'eau surnageante et interstitielle du lac Vose	104
Tableau A 6	Anions, carbone organique et inorganique, polysulfures et pH dans l'eau interstitielle du lac Vose	106
Tableau A 7	Masse sèche, porosité, vitesse d'accumulation et datation des sédiments du lac Tantaré	108
Tableau A 8	Masse sèche, porosité, vitesse d'accumulation et datation des sédiments du lac Vose	109

Symboles utilisés

Tableau 1 Symboles utilisés dans ce mémoire

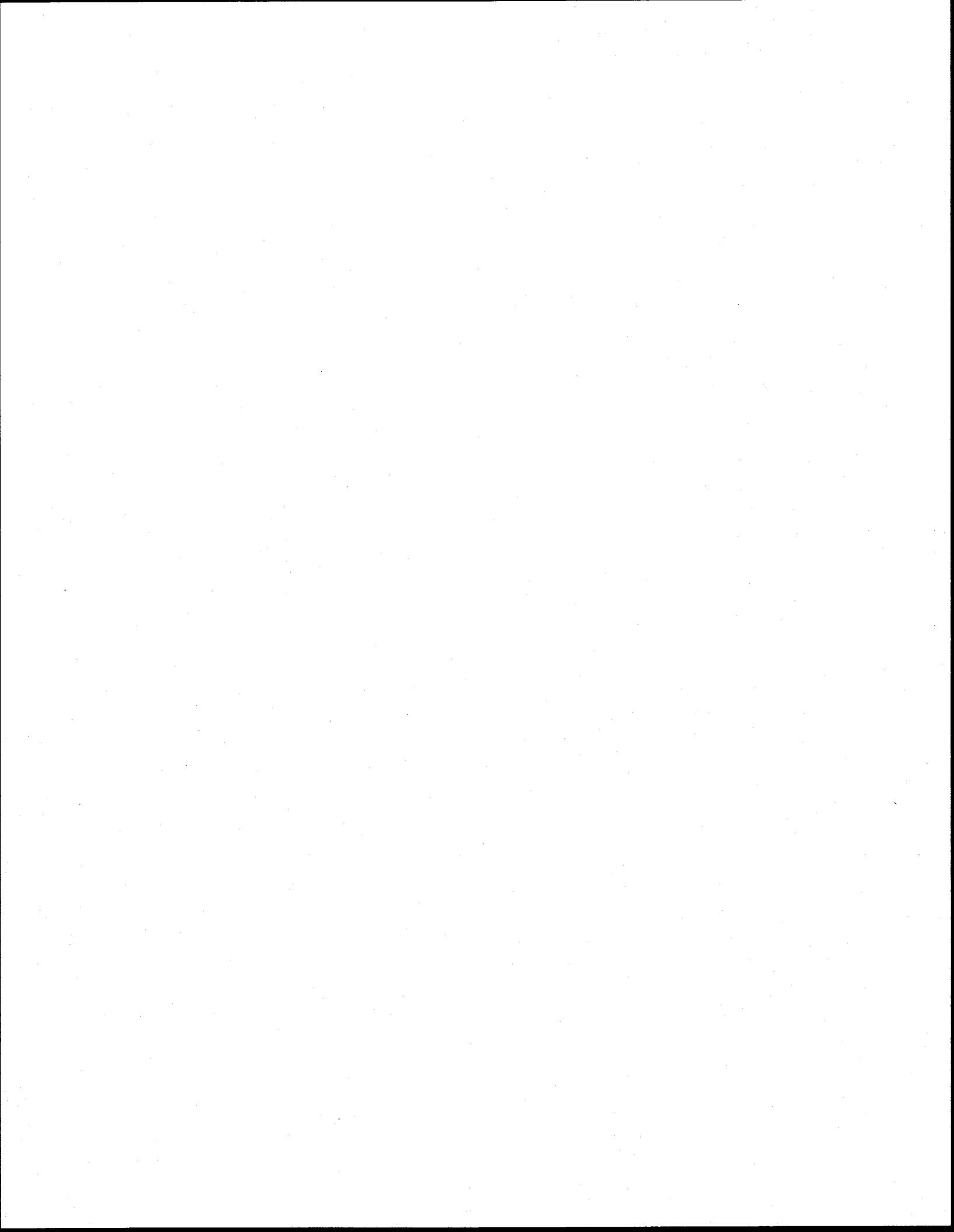
Symbol	Unité	Signification
A	(sans unité)	Espèce chimique quelconque
$A(A)$	mol cm^{-2}	Inventaire anthropique de A
[A]	mol L^{-1} ou M	Concentration de A dans l'eau interstitielle ou surnageante
$[A]_{\text{galerie}}$	mol L^{-1} ou M	Concentration de A dans l'eau des galeries creusées par les larves d'insectes benthiques
$\{A\}$	mol g^{-1}	Concentration de A dans la phase solide
$\{A\}_{\text{diag}}$	mol g^{-1}	Changements diagénétiques (causés par les réactions chimiques) de {A} dans une tranche de sédiments
$\{A\}_{\text{hist}}$	mol g^{-1}	Valeur de {A} qui aurait été observée si A n'avait subi aucune diagenèse lors de l'enfouissement des sédiments
$\{A\}_{\text{mes}}$	mol g^{-1}	Valeur mesurée de {A} (par opposition à $\{A\}_{\text{hist}}$)
α	s^{-1}	Coefficient de bioirrigation
α^0	s^{-1}	Coefficient de bioirrigation à la surface des sédiments
D_B	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Coefficient de biodiffusion de A dans les sédiments
D_S	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusion moléculaire de A dans les sédiments
ϕ	(sans unité)	Porosité
I_{atm}^A	mol cm^{-2}	Apport cumulatif atmosphérique de A
J_A^{tot}	$\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$	Flux total de A à l'interface eau-sédiments
m	g cm^{-3}	Masse sèche de sédiments dans un intervalle de profondeur
r_a	cm	Distance radiale de la galerie où se trouve la concentration moyenne
R_{net}^A	$\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$	Vitesse nette des réactions de A dans l'eau interstitielle

Symbole	Unité	Signification
R_m	$\text{g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$	Vitesse d'accumulation des sédiments
r_1	cm	Rayon de la galerie creusée par un animal benthique
r_2	cm	Demi-distance entre les galeries adjacentes
t	s	Temps
v_s	cm s^{-1}	Vitesse d'enfouissement des sédiments
x	cm	Profondeur
x_i	cm	Profondeur moyenne d'une tranche de sédiments

NOTE : La présence de radioisotopes (e.g. ^{210}Pb) peut être quantifiée par leur activité radioactive en becquerels (Bq) plutôt que par leur abondance en moles.

PREMIÈRE PARTIE

SYNTHÈSE DU PROJET DE MAÎTRISE



1. Introduction

Les éléments traces peuvent être émis dans l'atmosphère par de nombreux processus naturels tels que l'érosion éolienne et l'activité volcanique, ainsi que par de nombreuses activités humaines, dont la combustion de combustibles fossiles (charbon, pétrole et ses dérivés), l'incinération de déchets, le raffinage de métaux et divers procédés industriels (Nriagu et Pacyna, 1988; Pacyna, 1986). Dans l'atmosphère, les métaux traces sont généralement associés à des particules (Pacyna et Pacyna, 2001) que le vent peut déplacer sur de grandes distances, selon leurs dimensions. Ils retombent ensuite à la surface de la terre par dépôt humide (lorsque les précipitations entraînent au sol les particules atmosphériques) ou sec. Il en résulte une contamination régionale et globale par les métaux traces; par exemple, on trouve jusqu'au Groenland du plomb issu des additifs antidétonants ajoutés à l'essence des voitures (Boutron et al., 1995).

Certains contaminants sont émis par plusieurs sources (Nriagu et Pacyna, 1988; Pacyna et Pacyna, 2001). Il peut donc être difficile de déterminer d'où proviennent les contaminants qu'un site reçoit, particulièrement lorsqu'aucune source ne se trouve à proximité, ce qui explique l'intérêt d'identifier des éléments spécifiques à une source, qui pourraient servir à identifier la provenance des retombées atmosphériques affectant un site. Les traceurs peuvent être analysés dans de nombreux substrats : aérosols, eaux, sols, sédiments, neiges et même organismes vivants. Cette étude évalue le potentiel de l'indium et du thallium comme traceurs des émissions d'une fonderie de cuivre et de la combustion de charbon dans les sédiments de deux lacs. Nous avons choisi les sédiments lacustres comme substrat car, dans certaines conditions, ils permettent d'obtenir un suivi *a posteriori* des variations de la quantité de métaux déposée à la surface sur des dizaines, voire des centaines d'années, ce qui est impossible, par exemple, avec la neige dans notre climat.

L'indium et le thallium sont deux métaux traces émis dans l'atmosphère principalement par des sources anthropiques. L'indium serait émis surtout par les fonderies de cuivre, de zinc, de plomb et de nickel (Asami et al., 1990; Pacyna et Pacyna, 2001; Biegalski et Hopke, 2004; Germani et al., 1981); il a déjà été utilisé comme traceur des émissions de fonderies de cuivre (Small et al., 1981; Sturges et Barrie, 1989; Hopper et Barrie, 1988; Biegalski et Hopke, 2004; Telmer et al., 2004; Gao et al., 1996). Quelques références indiquent que l'incinération de déchets domestiques contribuerait à la concentration d'indium dans les particules atmosphériques urbaines (Asami et al., 1990; Greenberg et al., 1978), mais ces informations ne figurent pas dans les récentes revues des sources de contamination de l'air (Pacyna et Pacyna, 2001). Les principales sources anthropiques de thallium atmosphérique sont les fonderies de métaux non-ferreux, la combustion du charbon et, dans certains cas, les cimenteries, selon la teneur en thallium de leurs matières premières (Pacyna et Pacyna, 2001; Nriagu et Pacyna 1988; Lis et al., 2003; Nriagu, 1998). L'indium et le thallium, membres de la même famille du tableau périodique, font l'objet d'articles séparés dans la seconde partie de ce mémoire, mais la présente synthèse comparera leur comportement géochimique dans les sédiments lacustres et leur eau interstitielle ainsi que leur potentiel comme traceurs des sources atmosphériques de métaux affectant les lacs du Bouclier canadien.

2. Problématique, approche et objectifs

2.1. Problématiques

La première problématique est l'absence de connaissances au sujet de la géochimie de l'indium et du thallium dans les sédiments lacustres. Évaluer l'importance des réactions auxquelles participent ces métaux dans les sédiments après leur dépôt est essentiel pour déterminer la chronologie de leur dépôt à partir des mesures de leurs

concentrations dans les sédiments. La seconde problématique est l'incertitude quant aux sources des contaminants atmosphériques qui affectent les lacs étudiés. Savoir d'où proviennent les contaminants atmosphériques qui se déposent à un site permet de mieux cibler les efforts de réduction de la contamination. Les deux problématiques sont reliées, car la chronologie de dépôt d'un élément peut être utilisée pour en identifier la source en la comparant aux données historiques d'émissions de cette source.

2.2. Notions de géochimie sédimentaire

2.2.1. Concentration sédimentaire et chronologie de dépôt

Le profil de concentration d'une espèce chimique dans la phase solide des sédiments en fonction de la profondeur sous l'interface eau-sédiments, tel que mesuré, est la somme nette de trois processus : la chronologie des dépôts en provenance de l'atmosphère et du bassin versant, le brassage des sédiments (physique et biologique, incluant la bioturbation) et les réactions chimiques qui enlèvent cette espèce du sédiment ou qui l'y ajoutent. Les phénomènes de brassage et les réactions chimiques font partie de la diagenèse, cet ensemble de processus chimiques, physiques et biologiques qui causent des changements aux sédiments après leur dépôt à l'interface eau-sédiments (Boudreau, 1997); ainsi, nous désignerons les réactions et les changements qu'elles causent comme étant « diagénétiques ». En absence de brassage des sédiments, nous pouvons obtenir la chronologie du dépôt atmosphérique après avoir calculé l'effet des réactions.

Si nous considérons le sédiment pris dans son ensemble, c'est-à-dire la phase solide (où la concentration de l'espèce chimique A est notée $\{A\}$) et l'eau interstitielle (où la concentration de l'espèce A est notée $[A]$), les métaux traces se trouvent principalement dans la phase solide. Pour cette raison, les concentrations dans l'eau interstitielle sont sensibles aux réactions chimiques qui ont lieu dans le solide, car des variations très faibles (voire indétectables) de $\{A\}$ causent des variations significatives de $[A]$. La dissolution, la précipitation et l'adsorption d'une espèce dans ou sur la phase solide, d'une part, ainsi que la production et la consommation de cette même espèce dans

l'eau interstitielle, d'autre part, sont mutuellement liées. Comme le montre le premier article (Laforte et al., 2005a; section 4.1.2), les variations de $\{A\}$ dues aux réactions diagénétiques ($\{A\}_{diag}$) sont calculées avec l'équation 1 en utilisant les vitesses de réactions obtenues par modélisation du transport et des réactions de A dans l'eau interstitielle (section 2.2.2, ci-dessous). Dans cette équation, x (cm) est la profondeur (positive vers le bas), x_i est la profondeur moyenne d'une tranche de sédiment, R_{net}^A ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) est la vitesse nette de production ($R_{net}^A > 0$) ou de consommation ($R_{net}^A < 0$) de A dans l'eau interstitielle par les réactions chimiques, ϕ est la porosité, m (g cm^{-3}) est la masse sèche de sédiments dans un intervalle de profondeur et v_s (cm s^{-1}) est la vitesse d'enfouissement.

$$\{A\}_{diag} = - \int_{x=0}^{x=x_i} R_{net}^A \frac{\phi}{mv_s} dx \approx \sum_{x=0}^{x=x_i} R_{net}^A \frac{\phi}{mv_s} \Delta x \quad (1)$$

En pratique, nous utilisons l'approximation discrétisée à droite de l'équation.

En soustrayant les valeurs de $\{A\}_{diag}$ calculées avec l'équation 1 des valeurs mesurées de $\{A\}$ ($\{A\}_{mes}$), on peut reconstruire un profil de A dans la phase solide qui représente la chronologie des apports de A à la surface des sédiments. La différence entre $\{A\}_{mes}$ et $\{A\}_{diag}$ est notée $\{A\}_{hist}$. Ceci suppose que les concentrations mesurées dans l'eau interstitielle représentent l'état stationnaire.

En multipliant les concentrations par les taux d'accumulation des sédiments (R_m ; $\text{g cm}^{-2} \text{an}^{-1}$), on obtient des flux (J ; $\text{mol cm}^{-2} \text{an}^{-1}$):

$$J = \{A\} \cdot R_m \quad (2)$$

Selon la concentration utilisée dans l'équation 2 (e.g., $\{A\}_{mes}$, $\{A\}_{hist}$), on obtiendra différents types de flux. Les taux d'accumulation des sédiments ont été déterminés dans des projets antérieurs (Alfaro-De La Torre et Tessier, 2002; Quirion, 2004) en utilisant la géochronologie du ^{210}Pb et le modèle CRS (Constant Rate of Supply; Robbins, 1978); le marqueur stratigraphique ^{137}Cs a aussi été mesuré pour valider la datation au ^{210}Pb . Un même apport de $\{A\}$ peut générer des concentrations différentes si les taux d'accumulation des sédiments varient; le fait d'exprimer les données en terme de flux

permet de corriger pour les variations dans les taux d'accumulation des sédiments. La chronologie des flux d'indium et de thallium peut être comparée avec des données historiques sur les émissions de métaux, sur l'utilisation de combustibles fossiles ou sur les flux d'autres contaminants de sources connues pour identifier les sources de In et Tl.

2.2.2. Concentration dans l'eau interstitielle et modélisation des vitesses de réaction

La concentration d'une espèce chimique mesurée dans l'eau interstitielle est, comme la concentration mesurée dans le solide, le résultat net de plusieurs processus : d'une part, le transport dans l'eau interstitielle, en particulier par diffusion, biodiffusion (due à la bioturbation) et bioirrigation et, d'autre part, les réactions mentionnées précédemment, qui libèrent l'espèce dans l'eau interstitielle ou qui l'en enlèvent. Nous avons utilisé un modèle diagénétique de transport et de réactions pour déterminer la vitesse nette des réactions à partir des profils de [A] (Boudreau, 1997). Rappelons que ces vitesses de réactions sont nécessaires pour calculer $\{A\}_{diag}$ avec l'équation 1. L'équation unidimensionnelle de bilan de masse qui suit (équation 3) résume ce modèle, où les flux advectifs causés par l'enfouissement et la compaction des sédiments ou l'écoulement souterrain sont négligés.

$$\left(\frac{\partial \phi[A]}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_s + D_B) \frac{\partial [A]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([A]_{galerie} - [A]) + R_{net}^A \quad (3)$$

Dans l'équation 3, t est le temps (s), D_s est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce A dans les sédiments ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) corrigé pour la température, D_B est son coefficient de biodiffusion dans les sédiments ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), α est son coefficient de bioirrigation (s^{-1}) et $[A]_{galerie}$ est la concentration de A dans l'eau des galeries creusées par les larves d'insectes. Les deux articles présentent les détails de l'utilisation de cette équation et du calcul de α (premier article, section 4.1.2 et deuxième article, section « Indium concentration and diagenesis »).

2.3. Inventaire et apport cumulatif atmosphérique

Le niveau de contamination de lacs peut être comparé en utilisant les flux (voir la section 2.2.1) ou en calculant des inventaires. L'inventaire de A d'origine anthropique, $A(A)$ (mol cm^{-2}), représente la quantité totale de A d'origine anthropique par unité de surface de sédiments et se calcule selon l'équation 4. La concentration sédimentaire naturelle, $\{A\}_b$, est la moyenne des concentrations de A aux profondeurs correspondant à l'époque préindustrielle.

$$A(A) = \sum_{x=0}^{\infty} m(\{A\}_x - \{A\}_b) \Delta x \quad (4)$$

Les inventaires calculés avec l'équation 4 dépendent cependant de plusieurs facteurs qui peuvent varier d'un lac à l'autre comme la convergence (« focussing » en anglais) des sédiments et les pertes de A par l'exutoire. Pour niveler ces différences lorsque les seuls apports de contaminants sont atmosphériques et permettre une meilleure comparaison entre lacs, on utilise l'équation 5, suggérée par Kada et Heit (1992) :

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

où I_{atm}^A (mol cm^{-2}) est l'apport cumulatif atmosphérique de A, $A(210\text{Pb})$ est l'inventaire de ^{210}Pb non supporté au site d'étude (Bq cm^{-2}) et $I_{atm}^{210\text{Pb}}$ (Bq cm^{-2}) est l'apport cumulatif atmosphérique de ^{210}Pb non supporté. Nous avons utilisé la valeur de $I_{atm}^{210\text{Pb}}$ mesurée par Cornett et al. (1984) pour des sols du Bouclier canadien en Ontario. Cette approche repose sur l'hypothèse selon laquelle A se comporte comme ^{210}Pb au cours des processus menant à son accumulation dans les sédiments. En particulier, nous présumons que l'association de A avec les particules qui sédimentent devrait être aussi forte que celle de ^{210}Pb ou, à défaut, de Pb, si on suppose que ^{210}Pb et Pb se comportent de la même façon. Le Tableau 2 montre que les valeurs de K_d ($=\{A\}/[A]$), calculées à l'interface sédiment-eau des deux lacs, sont beaucoup plus faibles pour Tl que pour Pb et In. Pour cette raison, l'équation 5 n'a été utilisée que dans le second article (Laforte et al., 2005b; section « Indium inventories, fluxes, and sources ») portant sur l'indium.

Tableau 2 Coefficient de partition empirique de Pb, In et Tl à l'interface eau-sédiment

Élément	Lac	K_d (L g ⁻¹)
Pb	Tantaré	350
	Vose	100
Tl	Tantaré	20,1
	Vose	37,6
In	Tantaré	2284
	Vose	86,7

2.4. Objectifs de recherche

2.4.1. Évaluer l'importance de la diagenèse du thallium et de l'indium

Nous avons voulu évaluer l'importance de la diagenèse du thallium et de l'indium en mesurant leurs concentrations dans les sédiments et l'eau interstitielle de deux lacs. Les concentrations de plusieurs autres espèces ont aussi été mesurées pour identifier les réactions auxquelles Tl et In prennent part et pour connaître leur spéciation de façon à bien choisir les valeurs de D_s dans l'équation 3. La vitesse nette de ces réactions a été calculée à partir de la concentration dans l'eau interstitielle avec le modèle diagénétique décrit à la section 2.2.2 (équation 3), ce qui a permis de déterminer avec l'équation 1 le degré d'influence de la diagenèse sur les profils de {In} et {Tl} en fonction de la profondeur.

2.4.2. Déterminer la provenance de l'indium et du thallium dans deux lacs du Bouclier canadien

Pour déterminer la provenance de l'indium et du thallium dans les deux lacs étudiés, nous avons procédé de deux manières. D'abord, nous avons comparé la chronologie des flux de Tl et d'In à celle des flux d'autres contaminants comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et le plomb dont la provenance a été déterminée d'après les rapports de ses isotopes stables (Gallon, 2004; Gallon et al., 2003, 2005a, 2005b). Ensuite, nous avons comparé l'apport cumulatif d'indium entre les deux lacs, pour déterminer si l'un semble plus exposé que l'autre à des sources d'indium. Nous n'avons toutefois pas utilisé cette approche avec le thallium qui présente des valeurs faibles de K_d (voir la section 2.3).

2.4.3. Évaluer la possibilité d'utiliser l'indium et le thallium comme traceurs des sources de contamination identifiées

L'atteinte de notre dernier objectif était tributaire de l'atteinte des deux premiers. En effet, l'indium et le thallium ne peuvent être utilisés comme traceurs des sources de contamination que si leurs sources sont connues. D'autre part, pour identifier leurs sources, nous avons dû établir la chronologie de leurs flux, ce qui a requis l'évaluation de l'importance de la diagenèse.

2.5. Résumé de la méthodologie

Les détails méthodologiques se trouvent dans les deux articles qui suivent la présente section (Laforte et al., 2005a, 2005b).

2.5.1. Sites étudiés

Le lac Tantaré, près de Québec, et le lac Vose, près de Rouyn-Noranda, sont deux petits lacs de tête oligotrophes dont le bassin versant inhabité par les humains n'a pas subi de feu de forêt ni de coupe de bois importante au cours des 100 dernières années. Le tableau 1 du premier article résume leurs principales caractéristiques alors que leur

emplacement et leur bathymétrie sont présentés à la figure 1 du même article. L'advection causée par l'enfouissement et la compaction des sédiments, ainsi que le brassage des sédiments par bioturbation y sont négligeables (Laforte et al., 2005a, 2005b; Alfaro-De La Torre et Tessier, 2002; Gallon et al., 2003, 2004).

2.5.2. Échantillonnage

Les échantillons de sédiments et d'eau interstitielle ont été prélevés au plus profond des deux lacs, pour minimiser l'hétérogénéité spatiale et l'activité des animaux benthiques. Les sédiments ont été prélevés par des plongeurs à l'aide de cylindres de Plexiglas de 9 cm de diamètre. Ils ont été immédiatement ramenés sur la rive, puis sectionnés en tranches de 0,5 et 1,0 cm.

L'eau interstitielle a été prélevée par dialyse in situ (Carignan et al., 1985). Chaque analyse a été faite en triplicata, c'est-à-dire sur des échantillons provenant de trois dialyseurs distincts. Les dialyseurs ont été laissés en place trois semaines.

2.5.3. Analyses

Les sédiments ont été digérés complètement à l'aide d'acides nitrique, perchlorique et fluorhydrique. L'indium, le thallium et l'antimoine ont été analysés dans les sédiments et dans l'eau interstitielle par spectrométrie de masse avec ionisation par plasma induit par couplage à haute fréquence (en anglais, *inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICPMS). Le fer, le manganèse et l'aluminium ont été analysés dans les sédiments par spectroscopie d'émission atomique avec ionisation par plasma induit par couplage à haute fréquence (en anglais, *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, ICPAES). Le carbone organique dans les sédiments a été déterminé à l'aide d'un analyseur à NCS. Dans l'eau interstitielle, les cations majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn et Na) ont été mesurés par ICPAES, les anions (chlorure, nitrate et sulfate) par chromatographie ionique, les sulfures par colorimétrie (Cline, 1969), le soufre élémentaire par voltammetrie (Wang et al., 1998) et le pH à l'aide d'une électrode

combinée faite de polymère et remplie de gel. Pour plus de détails, consulter les articles de la deuxième partie (Laforte et al., 2005a, 2005b).

2.5.4. Calcul de la spéciation et modélisation des vitesses de réaction dans l'eau interstitielle

La spéciation des solutés dans l'eau interstitielle, particulièrement celle du thallium et de l'indium, a été calculée à l'aide du logiciel MINEQL+ (Schecher et McAvoy, 1998) en utilisant des constantes d'équilibre obtenues dans les bases de données du National Institute of Standards and Technology (NIST) américain (Martell et Smith, 2001) et de l'Union internationale de chimie pure et appliquée ({International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001}). D'autre part, nous avons utilisé le logiciel PROFILE (Berg et al., 1998) pour résoudre numériquement l'équation 3 et obtenir la vitesse de réaction nette de Tl et In en fonction de la profondeur.

3. Synthèse des principaux résultats

Les articles de la seconde partie de ce mémoire présentent individuellement les profils que nous avons obtenus pour $[Tl]$, $[Fe]$, $[Mn]$, $[\Sigma S(-II)]$, $[SO_4^{2-}]$, pH, $\{Tl\}$, $\{Al\}$, $\{Fe\}$, $\{Mn\}$ et C_{org} (Laforte et al., 2005a) ainsi que pour $[In]$ et $\{In\}$ (Laforte et al., 2005b). Dans le cadre de cette synthèse, nous comparons plutôt les résultats des deux éléments et des deux lacs. À cette fin, les concentrations de thallium et d'indium dans l'eau interstitielle et les sédiments des deux lacs ainsi que les vitesses nettes de réaction et d'irrigation dans l'eau interstitielle sont rassemblées dans les figures 1 et 2.

3.1. Eau interstitielle et surnageante

À notre connaissance, nos profils d'indium dans l'eau interstitielle sont les premiers à être publiés. Quant au Tl, deux profils mesurés dans le lac Érié ont été publiés récemment (Cheam et al., 1996; Cheam, 2001). Dans chaque lac, nos profils de Tl et In dans l'eau interstitielle et surnageante présentent certaines similarités. Les mesures prises en triplicata présentent généralement une excellente reproductibilité pour les deux métaux dans les deux lacs (figures 1a, 1b et 2a, 2b), indiquant l'uniformité spatiale aux sites d'échantillonnage.

3.1.1. Lac Tantaré

Dans le lac Tantaré, les figures 1a et 1c montrent une production de Tl dissous qui commence juste sous l'interface sédiment-eau et qui s'étend jusqu'à 4,5 cm; un patron semblable est observé pour l'indium (figures 2a et 2c), sauf que la zone de production est plus étalée (jusqu'à 9,5 cm). Pour les deux métaux, dans ce lac, on note des gradients qui indiquent un transport de Tl et In hors des sédiments, vers l'eau surnageante. Les profils de [Tl] montrent une zone de consommation située sous la zone de production (figure 1c); l'étalement de la zone de production pour In (figure 2c) empêche cependant de révéler la zone de consommation de ce métal, vraisemblablement située sous 10 cm. Les deux profils de [Tl] mesurés dans le lac Érié (Cheam et al., 1996; Cheam, 2001) montraient, comme ceux du lac Tantaré, des pics de [Tl] sous l'interface sédiments-eau, d'où le thallium s'échappait vers l'eau surnageante; ces pics étaient toutefois beaucoup plus prononcés ([Tl] jusqu'à 196 pM) que ceux du Tantaré ([Tl] jusqu'à 47 pM).

3.1.2. Lac Vose

La présence de sulfures dans l'eau surnageante (figure 2k du premier article) indique l'absence d'oxygène dissous au fond du lac Vose. Dans ce lac, la zone de production de Tl et In (située sous l'interface sédiment-eau au lac Tantaré) est déplacée au dessus de l'interface (voir le pic à -1,5 cm dans les figures 1b et 1d pour Tl et 2b et 2d pour In); ces pics sont probablement situés dans une zone néphéloïde où le transport des

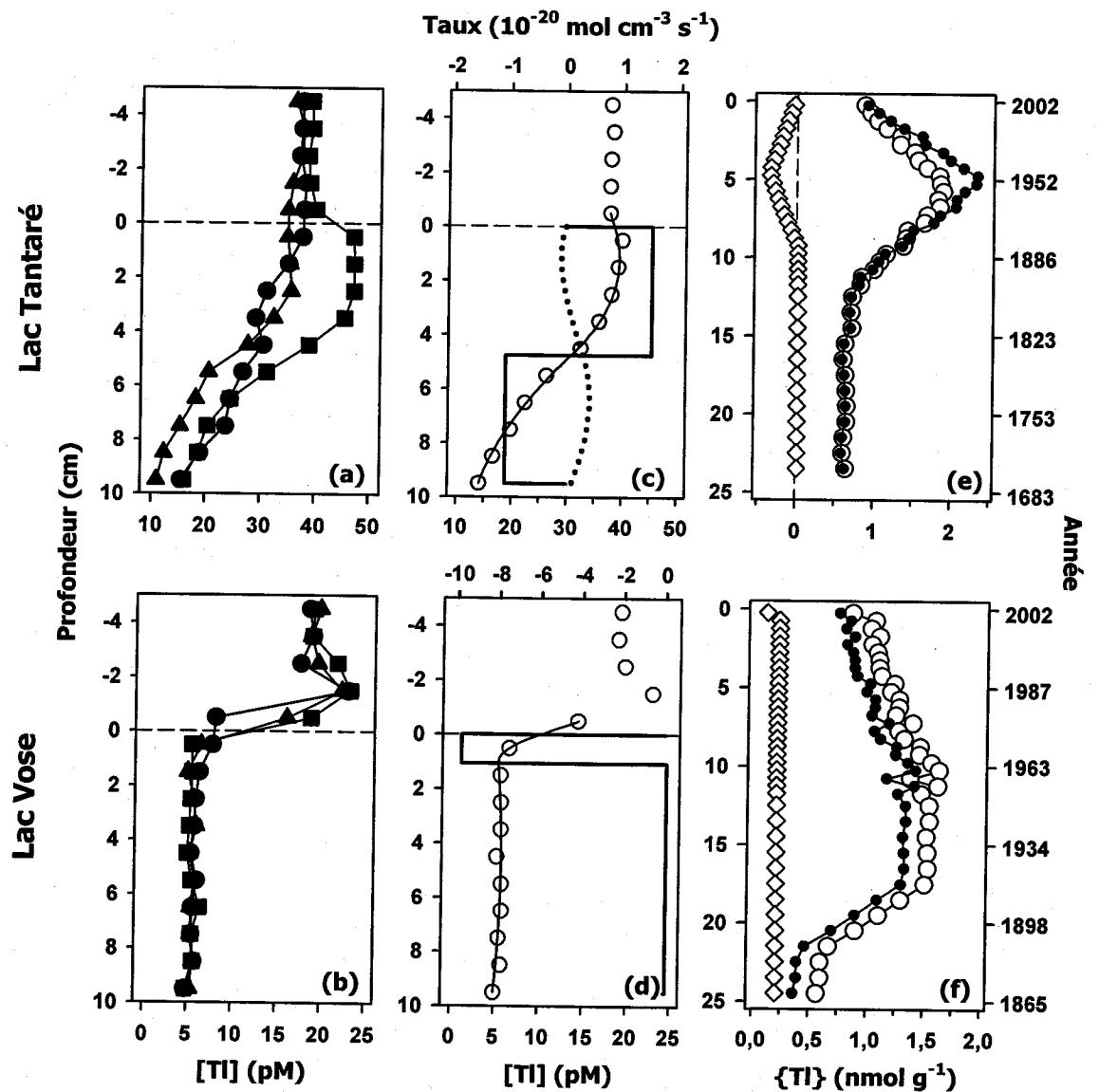


Figure 1. Thallium dans les lacs Tantaré (haut) et Vose (bas). **a,b :** [Tl] dans l'eau interstitielle et surnageante (les différents symboles représentent différents dialyseurs); **c,d :** [Tl] moyenne (\circ), son ajustement par le logiciel PROFILE (ligne fine), R_{net}^{Tl} (ligne épaisse) et taux d'irrigation (c seulement, ligne pointillée); **e,f :** $\{Tl\}_{mesuré}$ (\circ), $\{Tl\}_{hist}$ (\bullet) et $\{Tl\}_{diag}$ (\diamond) dans les sédiments.

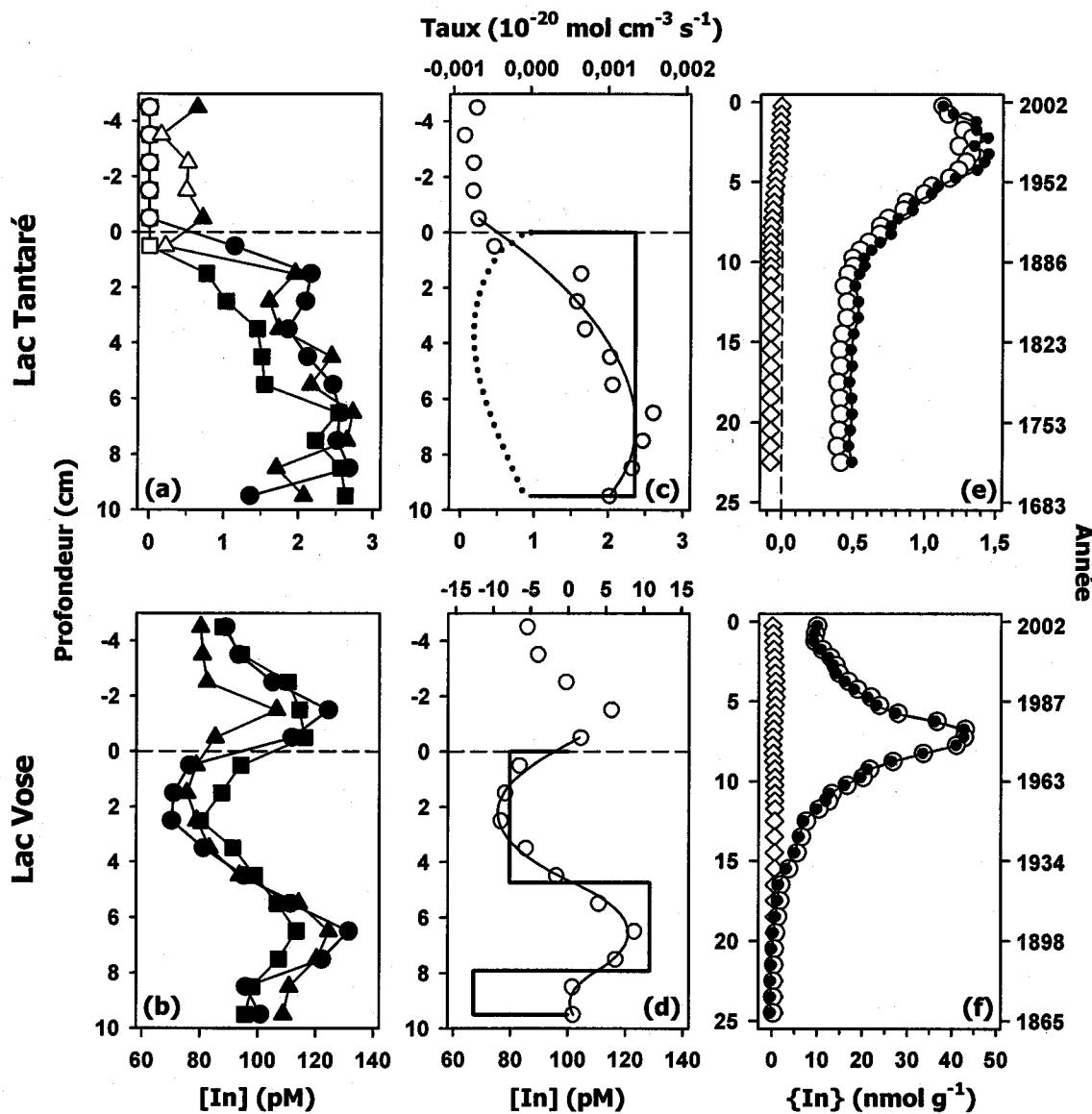


Figure 2. Indium dans les lacs Tantaré (haut) et Vose (bas). a,b : [In] dans l'eau interstitielle et surnageante. Les différents symboles représentent différents dialyseurs (symboles vides : valeurs sous la limite de détection); c,d : [In] moyenne (\circ), son ajustement par le logiciel PROFILE (ligne fine), $R_{\text{net}}^{\text{In}}$ (ligne épaisse) et taux d'irrigation (c seulement, ligne pointillée); e,f : $\{\text{In}\}_{\text{mesuré}}$ (\circ), $\{\text{In}\}_{\text{hist}}$ (\bullet) et $\{\text{In}\}_{\text{diag}}$ (\diamond) dans les sédiments.

solutés est dominé par la diffusion. Ce déplacement fait qu'on observe dans ce lac une zone de consommation des deux métaux juste sous l'interface sédiment-eau. Cette zone de consommation est caractérisée par des vitesses de consommation relativement grandes ($R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$, $-9,79 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; $R_{\text{net}}^{\text{In}}$, $-7,77 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Dans ce lac, l'indium se distingue du thallium par la présence d'une zone de production d'indium dans l'eau interstitielle entre 4,75 et 7,92 cm (figures 2b et 2d); ces profondeurs correspondent à celles où on note le pic de $\{\text{In}\}$ (figure 2f), suggérant qu'à ces profondeurs, $[\text{In}]$ est fonction de $\{\text{In}\}$. Ce fait, s'il s'avère, indiquerait que le profil de $[\text{In}]$ dans ce lac n'est pas à l'état stationnaire.

3.2. Sédiments

Les profils de thallium (figures 1e et 1f) et d'indium (figures 2e et 2f) dans les sédiments présentent peu de caractéristiques communes entre lacs et entre métaux, ce qui suggère que Tl et In proviennent de sources différentes. Toutefois, tous les profils présentent une zone au bas des carottes où $\{\text{Tl}\}$ et $\{\text{In}\}$ sont constantes et considérées comme les valeurs naturelles. Dans le lac Tantaré, l'augmentation de $\{\text{Tl}\}$ et $\{\text{In}\}$ par rapport aux valeurs naturelles se produit à la même profondeur; par contre, dans les sédiments du lac Vose, l'augmentation de $\{\text{Tl}\}$ apparaît beaucoup plus bas que celle de $\{\text{In}\}$, ce qui suggère soit une mobilité post-dépôt plus importante pour Tl, soit un apport anthropique de Tl à une date plus reculée.

4. Discussion générale

4.1. Importance de la diagenèse du Tl et de l'In

4.1.1. Importance et signification de la contribution diagénétique aux profils sédimentaires du Tl et de l'In

Les valeurs de $\{A\}_{mes}$, $\{A\}_{diag}$ et $\{A\}_{hist}$ évaluées tel qu'expliqué à la section 2.2.1 sont données dans la figure 2 du premier article (Laforte et al., 2005a) pour Tl et dans la figure 1 du deuxième article (Laforte et al., 2005b) pour In; ces deux articles constituent la seconde partie de ce mémoire. L'ensemble de ces résultats est également présenté aux figures 1 et 2 pour faciliter la discussion. Nos travaux constituent la première tentative d'évaluer la contribution diagénétique aux profils sédimentaires de Tl et In.

Au lac Tantaré, la diagenèse a eu pour effet de diminuer de $\leq 19\%$ le pic de $\{Tl\}_{hist}$, la variation maximale concordant avec le sommet du pic à 4,75 cm (figure 1e). Au lac Vose (figure 1f), la diagenèse a fait que $\{Tl\}_{mes}$ est $0,2 \text{ nmol g}^{-1}$ plus élevé que $\{Tl\}_{hist}$, ce qui représente une variation de 13 à 36 %, sans que la forme du profil en soit beaucoup modifiée. Les profils d'indium sédimentaire reconstitués ($\{In\}_{hist}$; figures 2e et 2f) diffèrent très peu des profils de $\{In\}_{mes}$, la variation maximale étant de $0,078 \text{ nmol g}^{-1}$ au lac Tantaré et de $0,84 \text{ nmol g}^{-1}$ au lac Vose; les profils d'indium sédimentaire représentent donc assez fidèlement la chronologie de dépôt de ce métal à la surface des sédiments.

Nos estimations de $\{In\}_{diag}$ et $\{Tl\}_{diag}$ représentent probablement des valeurs extrêmes. En effet, il n'existe pas de données sur l'affinité de l'indium et du thallium pour la matière organique dissoute, dont les substances humiques. Par contre, Al(III) forme des complexes forts avec les substances humiques (Tipping, 2002). Puisque l'aluminium se trouve dans la même famille du tableau périodique que In et Tl, nous pouvons supposer qu'une fraction significative de ces éléments peut se trouver complexée

à la matière organique dissoute dans l'eau interstitielle. Leur diffusivité s'en trouverait alors réduite d'un facteur de près de 10 ($D_s = 1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 4°C pour les acides fulviques; Lead et al., 2000). Le deuxième article (Laforte et al., 2005b) montre que l'utilisation de cette valeur du coefficient de diffusivité pour la résolution numérique de l'équation 3 diminue $R_{\text{net}}^{\text{In}}$ de 50 à 86 %. Les vrais profils de $\{\text{In}\}_{\text{hist}}$ et $\{\text{Tl}\}_{\text{hist}}$ sont vraisemblablement plus près des valeurs mesurées que ce qu'indiquent nos calculs.

Bien que faisant partie de la même famille du tableau périodique, l'indium semble beaucoup moins mobile dans les sédiments que le thallium. Ceci est peut-être attribuable aux différences de comportement redox entre les deux éléments : d'après les calculs thermodynamiques, le thallium passerait de l'état trivalent (Tl(OH)_3^0 , très peu soluble) dans l'eau oxique à l'état monovalent (Tl^+ , soluble) dans les sédiments anoxiques, alors que l'indium demeure sous forme d' In(III) .

4.1.2. Interprétation des réactions du Tl et de l'In

La comparaison des profils de $[\text{Tl}]$, de $[\text{In}]$, de sulfure ($[\Sigma \text{S(-II)}]$), de $[\text{Fe}]$, de R_{net} et d'indices de saturation nous permettent de formuler les hypothèses suivantes concernant les réactions de Tl et d'In dans les eaux interstitielles.

Consommation de thallium. Les zones de consommation de thallium se trouvent aux profondeurs où nous observons des pics de sulfures. Toutefois, le produit ionique de $\text{Tl}_2\text{S}_{(\text{s})}$ montre que l'eau interstitielle dans les zones de consommation est toujours très insaturée par rapport à ce solide. La grande affinité de Tl pour les sulfures suggère que le thallium est retiré de l'eau interstitielle par adsorption ou par coprécipitation avec des sulfures de fer qui sont sursaturés aux profondeurs où Tl est consommé : pyrrhotite, troilite, mackinawite et, au lac Vose, $\text{FeS}_{(\text{s})}$ amorphe. Voir la section 4.2 du premier article (Laforte et al., 2005a) pour une discussion plus détaillée.

Production de thallium. Les réactions produisant du thallium dans l'eau interstitielle du lac Tantaré ne peuvent être identifiées formellement avec nos données, mais nous émettons l'hypothèse qu'elles impliquent la réduction du Tl(III) en Tl(I) , ce dernier étant plus soluble que le précédent (article 1, section 4.2).

Consommation d'indium. Dans le lac Vose, l'eau interstitielle dans la zone de consommation d'indium est très insaturée par rapport aux solides $\text{In(OH)}_{3(s)}$, $\text{In}_2\text{O}_{3(s)}$ et $\text{In}_2\text{S}_{3(s)}$, ce qui indique que ces solides ne précipitent pas et ne peuvent donc être à l'origine de la consommation d'indium.

Production d'indium. Au lac Vose, une zone de production d'indium entre 4,75 et 7,92 cm (figure 2d) coïncide avec le pic de $\{\text{In}\}$ (figure 2f). La vitesse de production dans cette zone pourrait être simplement associée à la dissolution des fortes concentrations d'indium sédimentaires.

4.1.3. Robustesse des prédictions du modèle de transport et de réaction

Tel que décrit dans la section 4.3 du premier article et dans le matériel supplémentaire du second, nous avons vérifié la robustesse des prédictions du modèle de transport et de réaction pour des variations raisonnables de la densité d'animaux benthiques, de $[\text{In}]$ ou $[\text{Tl}]$ et du coefficient de diffusion de l'indium. Les seuls changements causant une diminution de la qualité de l'ajustement des concentrations (r^2) sont les variations de $[\text{In}]$ de plus ou moins un écart type, puisque ces variations modifient la forme du profil (section « matériel supplémentaire » du deuxième article). Tel que discuté dans la section 4.3 de l'article 1 pour Tl et dans le matériel supplémentaire de l'article 2 pour In, des variations raisonnables de la densité d'animaux benthiques ou de $[\text{A}]$ affectent peu la forme des profils de $\{\text{Tl}\}_{\text{hist}}$ et $\{\text{In}\}_{\text{hist}}$.

4.2. Sources anthropiques de thallium et d'indium

En plus de faire l'objet de la figure 5 du premier article et de la figure 3 du second, l'évolution chronologique des flux totaux de déposition de thallium et d'indium dans les sédiments des lacs Tantaré et Vose est présentée à la figure 3 de cette synthèse, ce qui facilite la comparaison entre les éléments et entre les lacs.

Pour établir les sources anthropiques de thallium et d'indium dans les deux lacs, nous avons utilisé plusieurs approches. Nous avons d'abord comparé, entre les lacs, les

inventaires de In calculés tel qu'expliqué à la section 2.3; ce calcul n'a pas été effectué pour Tl à cause de sa mobilité. Ces inventaires apparaissent dans le Tableau 2 du deuxième article. Les flux de Tl et In ont été calculés avec l'équation 2 (section 2.2.1) et ils ont été comparés entre les lacs (voir la figure 3). Les chronologies des flux de thallium (figure 5 du premier article) et d'indium (figure 3 du deuxième article) ont également été comparées avec les chronologies de flux d'autres contaminants dont les sources ont été assez bien établies dans des études précédentes pour les mêmes lacs (Gallon et al., 2005a, 2005b). En particulier, la chronologie des flux d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) a été déterminée dans le lac Tantaré et il a été montré que ces flux étaient reliés essentiellement à la combustion du charbon (Gallon et al., 2005a). Les chronologies des flux de Pb provenant de la combustion du charbon et de l'utilisation de l'essence au plomb ont été établies au lac Tantaré (Gallon et al., 2005a), alors que la chronologie des flux de Pb provenant de la fonderie Horne l'a été au lac Vose (Gallon et al., 2005b); ces deux études ont fait appel aux rapports isotopiques du Pb stable qui montrent des signatures significativement différentes du Pb pour le minerai traité à la fonderie, la combustion du charbon et les additifs de plomb utilisés dans l'essence.

4.2.1. Indium

Les flux d'indium d'origine naturelle dans les lacs Tantaré et Vose sont très semblables, alors que le flux maximum d'indium du lac Vose est 70 fois plus élevé que celui du lac Tantaré (figure 3). De plus, l'inventaire cumulatif atmosphérique d'In est 25 fois plus élevé au lac Vose qu'au lac Tantaré (tableau 2 du deuxième article). Ces observations suggèrent la présence d'une source importante d'émissions atmosphériques d'indium près du lac Vose. Au lac Vose, la bonne concordance entre la chronologie des flux d'indium et celle des flux de Pb associé aux émissions de la fonderie Horne (figure 3 du deuxième article) suggère fortement que la fonderie est la source majeure de l'indium observé dans les sédiments de ce lac. Aussi, la chronologie des flux d'indium au lac Vose s'accorde assez bien avec l'histoire des opérations de la fonderie. Les années 1930 montrent une augmentation accélérée des flux (figure 3), qui coïncide avec le début des opérations de l'usine en 1927. Le flux maximum d'indium observé en 1980 (figure 3)

coïncide aussi avec le maximum des émissions de particules et de plusieurs métaux, tel que rapporté par la compagnie Noranda Inc. (Telmer et al., 2004). La diminution des flux depuis 1980 est cohérente avec une diminution des quantités de minerai traité et la mise en place par la compagnie Noranda de mesures pour réduire ses émissions atmosphériques.

La chronologie des flux d'indium dans le lac Tantaré diffère de celle du lac Vose (figure 3), suggérant que la fonderie Horne n'est pas une source importante d'indium pour le lac Tantaré. Hopper et Barrie (1988) ont rapporté des concentrations d'indium dans des aérosols récoltés dans la forêt Montmorency (à environ 40 km du lac Tantaré) lorsque les masses d'air avaient circulé près de Rouyn-Noranda. Nos résultats suggèrent que ces événements épisodiques ne contribuent pas de façon importante aux quantités d'indium dans les sédiments du lac Tantaré. D'autre part, le profil chronologique de déposition de l'indium ressemble à celui du plomb associé à l'industrie et à l'essence au plomb (figure 3 de l'article 2). Bien que cette corrélation puisse être fortuite, elle pourrait aussi signifier que les deux éléments ont une source commune. Asami et al. (1990) notent d'ailleurs que l'indium est présent comme impureté dans les minerais de plomb et peut être émis par les fonderies de plomb.

4.2.2. Thallium

Les valeurs naturelles et les maxima de {Tl} (figures 1e et 1f) et de J_{Tl} (figure 3) pour les lacs Tantaré et Vose sont du même ordre de grandeur. Le flux maximum de thallium à la surface des sédiments du lac Vose est seulement deux fois plus élevé que celui du lac Tantaré. Dans les deux lacs, les flux de thallium (figure 3) commencent à augmenter par rapport aux valeurs naturelles à la même époque, vers 1880-1890; de plus, l'augmentation des flux se poursuit en parallèle jusqu'en 1950 environ. Il semble donc probable qu'une source commune de thallium affecte les deux lacs, particulièrement jusque vers 1950. Par contre, à partir de cette date, les flux de thallium des deux lacs ne présentent aucune ressemblance. Des flux maxima de Tl sont atteints en 1961 au lac Tantaré et en 1958-1962 et 1975-1979 au lac Vose, ce dernier présentant une chronologie plus complexe, à l'image de son profil de {Tl}.

Au lac Tantaré, le profil chronologique de dépôt du thallium ressemble à ceux des HAP et du plomb associé à la combustion de charbon (section 5.4 et figure 5 du premier article). Au Québec, la combustion de charbon pour le chauffage domestique a atteint son maximum dans les années 1950 (Coal Association of Canada, 2003); or, le flux maximum de thallium au lac Tantaré survient juste après (vers 1960), ce qui semble indiquer que la combustion de charbon est une source importante de flux de thallium anthropique au lac Tantaré. Or, il s'agit d'une source connue d'émissions atmosphériques de thallium (voir, par exemple, Pacyna et Pacyna, 2001).

Les variations parallèles des flux de Tl dans les deux lacs jusqu'en 1950 suggèrent que la combustion de charbon contribue aux émissions de thallium affectant le lac Vose. Par contre, le profil chronologique de dépôt du thallium de ce lac présente aussi des similarités avec celui du plomb associé aux émissions de la fonderie Horne, notamment le maximum de J_{Tl} en 1975-1979 qui coïncide avec celui de $J_{\text{Pb(fonderie)}}$ en 1976 (figure 5 de l'article 1). De plus, la figure 3 montre que le maximum de Tl en 1975-79 correspond à celui de In identifié à la fonderie. La fonderie semble donc être une source commune d'indium et de thallium pour le lac Vose, du moins à partir d'environ 1950. Les travaux de Telmer et al. (2004) rapportent des émissions significatives de thallium en provenance de la fonderie Horne.

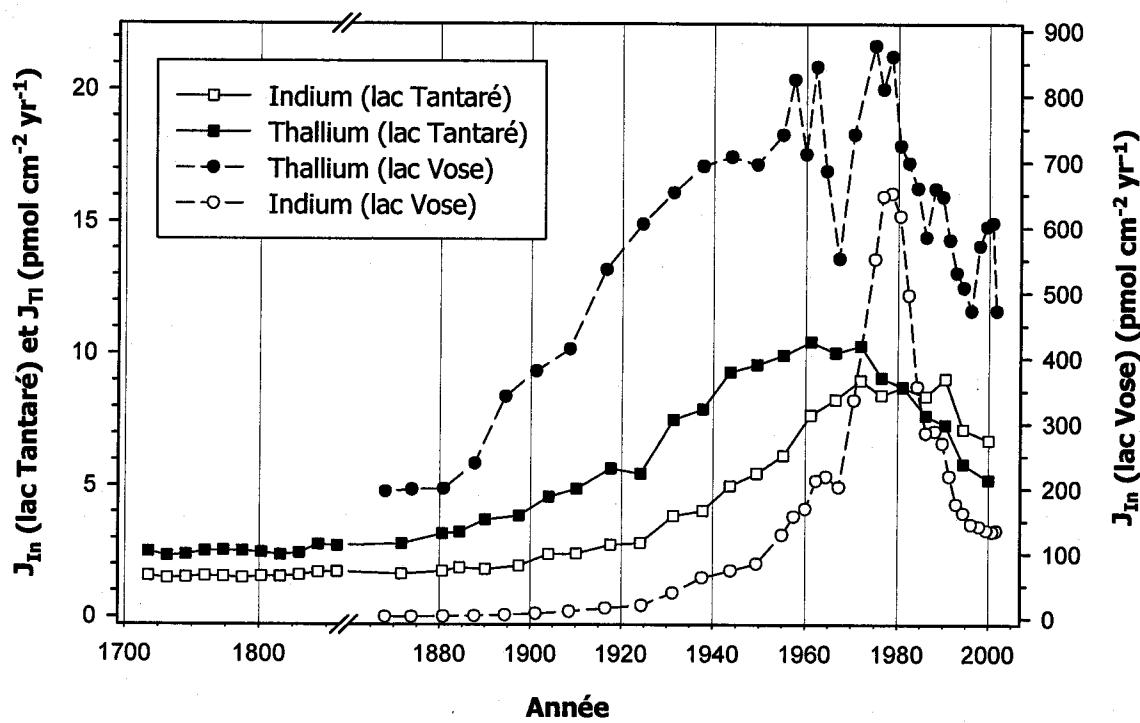


Figure 3. Chronologie des flux de dépôt sédimentaire d'indium (symboles vides) et de thallium (symboles pleins) aux lacs Tantaré (carrés) et Vose (cercles).

4.3. Potentiel du Tl et de l'In comme traceurs

4.3.1. Première condition : le profil sédimentaire doit être fidèle à la chronologie de dépôt

Pour que le profil de concentration sédimentaire d'un élément soit représentatif de la chronologie de son dépôt atmosphérique, il faut que l'influence de la diagenèse sur la forme du profil soit négligeable. Selon nos résultats, la forme des profils des deux éléments dans le lac Vose n'est pas modifiée sensiblement par la diagenèse. Au lac Tantaré, la forme des profils est légèrement modifiée par l'amplification des maxima. Toutefois, la position et la largeur des maxima sont maintenues et aucune nouvelle particularité n'apparaît dans nos profils historiques du lac Tantaré, par rapport aux profils mesurés. Nous considérons donc que la première condition est remplie par l'indium et le thallium dans les deux lacs, même si le thallium est plus mobile que l'indium (section 4.1.1).

4.3.2. Deuxième condition : la relation source-contaminant doit être (quasi-) exclusive

Aucun des contaminants étudiés ne semble émis dans l'atmosphère exclusivement par une seule source. Toutefois, l'indium et le thallium présentent des situations bien différentes. D'après les flux d'indium reçus par les sédiments des lacs Tantaré et Vose, la quantité d'indium émise dans l'atmosphère par la fonderie de cuivre de Rouyn-Noranda est si importante qu'on peut considérer qu'il s'agit à toute fin pratique de la seule source atmosphérique d'indium dans cette région. L'étendue exacte de la région affectée n'est pas connue, mais l'influence de la fonderie est claire au lac Vose, situé à 25 km au nord-est. D'autres études suggèrent toutefois que l'influence de la fonderie se fait sentir à plus de 50 km dans la neige (Telmer et al., 2004), jusqu'à 150 km dans les sédiments lacustres (Gallon, 2005b) et jusqu'à 1000 km dans les aérosols (Hopper et Barrie, 1988). Puisque les autres sources d'émissions atmosphériques d'indium sont beaucoup plus faibles, l'indium présente donc le lien de quasi-exclusivité avec la fonderie de cuivre permettant

son usage comme traceur des émissions de cette fonderie, de préférence conjointement avec d'autres marqueurs géochimiques tels que les rapports des isotopes stables du plomb (Gallon et al., 2005b).

Par contre, différentes sources atmosphériques de thallium (fonderie, combustion de charbon) semblent fournir des flux de dépôt d'ordres de grandeur comparables au lac Vose. Ceci contraste avec la situation au lac Tantaré, où la combustion de charbon semble être la principale source d'émissions atmosphériques de thallium. Son utilisation comme traceur se limite aux situations où une seule source n'est pas négligeable, et serait donc proscrite au lac Vose.

5. Conclusion

Cette étude du thallium et de l'indium dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien nous a permis d'atteindre les trois objectifs de recherche énoncés à la section 2.4. En premier lieu, nous avons évalué la diagenèse de l'indium et du thallium dans deux lacs du Bouclier canadien qui sont représentatifs de bien d'autres lacs. Le thallium présente une mobilité post-dépôt significative, alors que celle de l'indium est de moindre importance. Les informations que nous avons recueillies sur le comportement géochimique de l'indium et du thallium dans les sédiments lacustres et leur eau interstitielle comblient une lacune antérieure des connaissances sur ces métaux dans l'environnement.

Nous souhaitions aussi déterminer la provenance de l'indium et du thallium dans les sédiments des deux lacs étudiés. Au lac Vose, la comparaison des profils historiques de Tl et d'In avec ceux du plomb attribué à la fonderie de cuivre de Rouyn-Noranda par ses proportions d'isotopes stables nous permet d'identifier cette fonderie comme source

de l'indium et source d'une partie du thallium. Dans le cas de l'indium, cette conclusion est appuyée par les flux, inventaires et apports atmosphériques cumulatifs beaucoup plus importants au lac Vose qu'au lac Tantaré. Nous avons également déterminé par comparaison avec les profils d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de plomb attribué à la combustion de charbon que cette dernière est la source du thallium dans les sédiments du lac Tantaré et contribue probablement à celui du lac Vose. Quant à l'indium dans le lac Tantaré, son profil ressemble à celui du plomb attribué à l'essence au plomb et aux émissions industrielles.

Notre dernier objectif était d'évaluer la possibilité d'utiliser l'indium et le thallium comme traceurs de contamination environnementale. Nous avons montré que l'indium s'avère un excellent traceur des émissions de la fonderie de Rouyn-Noranda. Le thallium est beaucoup plus mobile, mais le principal obstacle à son utilisation généralisée comme traceur est la présence de plus d'une source : la combustion de charbon mais aussi la fonderie. Le thallium peut néanmoins servir de traceur là où une seule source domine, par exemple pour la combustion de charbon près du lac Tantaré.

Les différences de comportement diagénétique que nous avons mises en évidence entre le thallium et l'indium, mais aussi entre ces éléments et le plomb, illustrent l'importance de connaître la géochimie d'un élément avant de l'utiliser à des fins de suivi environnemental dans les sédiments lacustres; il est imprudent de présumer qu'un élément est immobile dans les sédiments ou encore que son comportement est similaire à celui de ses congénères du tableau périodique.

Liste des références

- ALFARO-DE LA TORRE, M.C., et A. TESSIER. 2002. « Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, no 20, p. 3549-3562.
- ASAMI, T., A. YOSHINO, M. KUBOTA, et S. GOTOH. 1990. « Background level of indium and gallium in soil with special reference to the pollution of the soils from zinc and lead smelters ». *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, vol. 153, p. 257-259.
- BERG, P., N. RISGAARD-PETERSEN, et S. RYSGAARD. 1998. « Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water ». *Limnology and Oceanography*, vol. 43, no. 7, p. 1500-1510.
- BIEGALSKI, S.R., et P.K. HOPKE. 2004. « Total Potenrial Source Contribution Function Analysis of Trace Elements Determined in Aerosol Samples Collected near Lake Huron ». *Environmental Science and Technology*, vol. 38, no. 16, p. 4276-4284.
- BOUDREAU, B.P. 1997. *Diagenetic Models and Their Implementation*, New York : Springer-Verlag, 414 p.
- BOUTRON, C.F., J.-P. CANDELONE, et S. HONG. 1995. « Greenland snow and ice cores: unique archives of large-scale pollution of the troposphere of the Northern Hemisphere by lead and other heavy metals ». *Science of the Total Environment*, vol. 160-161, p.233-241.
- CARIGNAN R., F. RAPIN, et A. TESSIER. 1985. « Sediment porewater sampling for metal analysis: A comparison of techniques ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, p. 2493-2497.
- CHEAM, V. (2001) « Thallium contamination of water in Canada ». *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 36, no. 4, p. 851-878.
- CHEAM V., J. LECHNER, R. DESROSIERS, J. AZCUE, F. ROSA, et A. MUDROCH (1996) « LEAFS determination and concentration of metals in Great Lakes ecosystem ». *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 355, p. 336-339.
- CLINE, J. D. 1969 « Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters ». *Limnology and Oceanography*, vol. 14, p. 454-458.

COAL ASSOCIATION OF CANADA (éd.). 2003. *Coal Kit Module #2: Economics*.
Calgary : Coal Association of Canada, 15 p.

CORNELL, R.J., L. CHANT, et D. LINK. 1984. « Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes ». *Water Pollution Research*, vol. 19, p. 97-109.

GALLON, C. 2004. « Diagenèse, chronologie et origine du plomb dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien ». Thèse de doctorat (en évaluation), Québec, Institut national de la recherche scientifique, centre Eau, Terre et Environnement, 181 p.

GALLON, C., C. GOBEIL, A. TESSIER, et R. CARIGNAN. 2003. « Stable Pb isotopes and PAHs as indicators of lead contamination sources in a lake of the Rouyn-Noranda area ». *Journal de Physique IV* (France), vol. 107, p. 505-508.

GALLON, C., A. TESSIER, C. GOBEIL, et M.C. ALFARO-De La TORRE. 2004. « Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, no. 17, p. 3531-3545.

GALLON, C., A. TESSIER, C. GOBEIL, et L. BEAUDIN. 2005a. « Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian lake: Inferences from stable Pb isotopes and PAH profiles ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* (accepté).

GALLON, C., A. TESSIER, C. GOBEIL, et R. CARIGNAN. 2005b. « An historical perspective of Pb emissions to the atmosphere from a Canadian smelter ». *Environmental Science and Technology* (en préparation).

GAO, N., P.K. HOPKE, et N.W. REID. 1996. « Possible sources for some trace elements found in airborne particles and precipitation in Dorset, Ontario ». *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 46, no. 11, p. 1035-1047.

GERMANI, M.S., M. SMALL, W.H. ZOLLER, et J.L. MOYERS. 1981. « Fractionation of elements during copper smelting ». *Environmental Science and Technology*, vol. 15, no. 3, p. 299-305.

GREENBERG, R.R., W.H. ZOLLER, et G.E. GORDON. 1978. « Composition and size distribution of particles released in refuse incineration ». *Environmental Science and Technology*, vol. 12, no. 5, p. 566-573.

HOPPER, J.F., et L.A. BARRIE. 1988. « Regional and background aerosol trace elemental composition observed in eastern Canada ». *Tellus*, vol. 40B, no. 5, p. 446-462.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (éd.). 2001. *The IUPAC Stability Constants Database*. Sourby Old Farm, Timble, Otley, Yorks, UK : Academic Software. 2001.

- KADA, J. et M. HEIT. 1992. « The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd, and the radionuclides ^{137}Cs and excess ^{210}Pb in lake sediments of the Adirondacks region, USA ». *Hydrobiologia*, vol. 246, p. 231-241.
- LAFORTE, L., A. TESSIER, C. GOBEIL, et R. CARIGNAN. 2005a. « Thallium diagenesis in lacustrine sediments ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* (à soumettre).
- LAFORTE, L., A. TESSIER, et C. GOBEIL. 2005b. « History and sources of indium contamination revealed from the sediments of two Canadian Shield lakes ». *Environmental Science and Technology* (à soumettre).
- LEAD, J.R., K.J. WILKINSON, K. STARCHEV, S. CANONICA, et J. BUFFLE. 2000. « Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: Role of solution conditions ». *Environmental Science and Technology*, vol. 34, no. 7, p. 1365-1369.
- LIS J., A. PASIECZNA, B. KARBOWSKA, W. ZEMBRZUSKI, et Z. LUKASZEWSKI. 2003. « Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area ». *Environmental Science and Technology*, vol. 37, no. 20, p. 4569-4572.
- MARTELL, A. E., et R.M. SMITH. 2001. *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*, version 6. Gaithersburg, Maryland : National Institute of Standards and Technology.
- NRIAGU, J. O. (éd). 1998. *Thallium in the Environment*. Toronto: Wiley, 284 p.
- NRIAGU, J. O., et J.M. PACYNA. 1988. « Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals ». *Nature*, vol. 333, p. 134-139.
- PACYNA, J.M. 1986 « Emission Factors of Atmospheric Elements ». In Jerome O. Nriagu et Cliff I. Davidson, (éd). *Toxic Metals in the Atmosphere*. Toronto: Wiley-Interscience, 1986, p. 1-32.
- PACYNA, J.M., et E.G. PACYNA. 2001. « An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide ». *Environmental Reviews*, vol. 9, no. 4, p. 269-298.
- QUIRION, R. 2004. « Dépôt et mobilité de Ag dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien ». Mémoire de maîtrise, Québec, Institut national de la recherche scientifique, centre Eau, Terre et Environnement.
- ROBBINS, J. A. (1978) « Geochemical and geophysical applications of radioactive lead ». In J. O. Nriagu, (éd.). *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. New York : Elsevier, p. 285-393.

SCHECHER, M. E., et D. McAVOY. *MINEQL+*. Hallowell, Maine : Environmental Research Software. 1998.

SMALL, M., M.S. GERMANI, A.M. SMALL, W.H. ZOLLER, et J.L. MOYERS. 1981. « Airborne plume study of emissions from the processing of copper ores in Southeastern Arizona ». *Environmental Science and Technology*, vol. 15, no. 3, p. 293-299.

STURGES, W.T., et L.A. BARRIE. 1989. « 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 ». *Atmospheric Environment*, vol. 23, no. 8, p. 1645-1657.

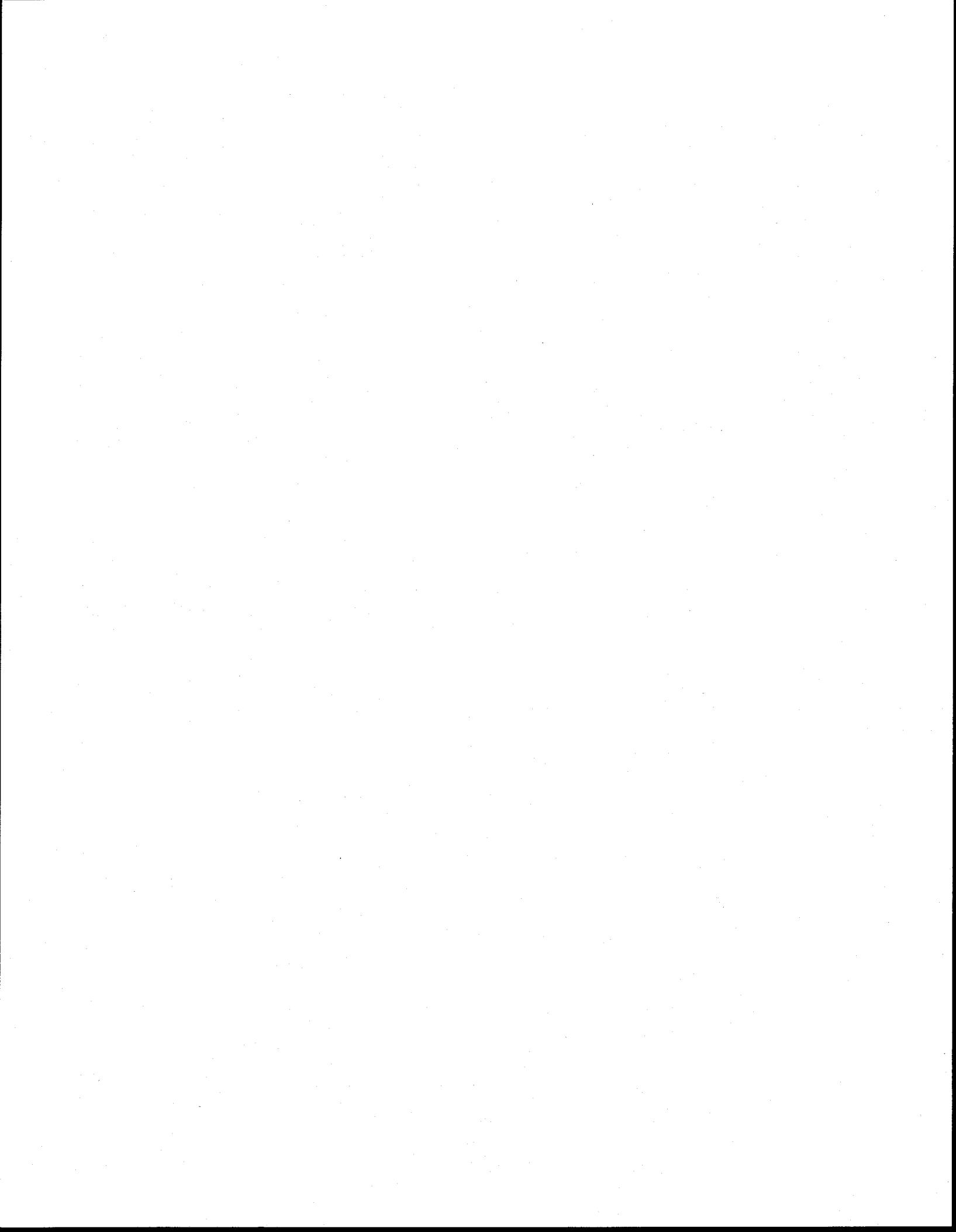
TELMER, K., G.F. BONHAM-CARTER, D.A. KLIZA, et G.E.M. HALL. 2004. « The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: Evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 68, no. 14, p. 2961-2980.

TIPPING, E. 2002. *Cation Binding by Humic Substances*. New York : Cambridge University Press, 444 p.

WANG, F. Y., A. TESSIER, et J. BUFFLE. 1998. « Voltammetric determination of elemental sulfur in pore waters ». *Limnology and Oceanography*, vol. 43, no. 6, p. 1353-1361.

SECONDE PARTIE

ARTICLES



Premier article

THALLIUM DIAGENESIS IN LACUSTRINE SEDIMENTS

Lucie Laforte¹, André Tessier¹, Charles Gobeil¹ et Richard Carignan²

(soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta* le 3 décembre 2004)

¹ INRS-ETE, Université du Québec, 490, rue de la Couronne, Québec, Québec,
GIK 9A9, Canada

² Département des sciences biologiques, Université de Montréal, C.P. 6128,
Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

Contribution des auteurs :

Lucie Laforte : Choix des éléments à étudier, échantillonnage, analyses, modélisation, calculs, interprétation des résultats, rédaction initiale de l'article, préparation des figures et des tableaux et correction de l'article.

André Tessier : Choix des éléments à étudier, échantillonnage, interprétation des résultats, rédaction et correction de l'article.

Charles Gobeil : Choix des éléments à étudier, échantillonnage, interprétation des résultats, correction de l'article.

Richard Carignan : Sélection du lac Vose, datation des sédiments du lac Vose, interprétation des résultats, correction de l'article.

Résumé : Diagenèse du thallium dans les sédiments lacustres

Des carottes de sédiments datés et des échantillons d'eau interstitielle provenant de deux lacs du Bouclier canadien situés à 40 km de Québec (lac Tantaré) et à 25 km sous le vent par rapport à une importante fonderie dans le nord-ouest du Québec (lac Vose) ont été analysées pour le thallium ainsi que plusieurs autres variables géochimiques. Dans ces deux lacs inhabités du Bouclier canadien, les contaminants anthropiques proviennent surtout du dépôt atmosphérique. Les profils de Tl dans l'eau interstitielle du lac Tantaré montrent un pic sous l'interface sédiments-eau, ce qui suggère la mobilisation post-déposition du Tl et son transport vers l'eau surnageante et vers les sédiments plus profonds; dans le lac Vose, un tel pic se produit dans la couche néphéloïde, au-dessus de l'interface sédiments-eau. Nous utilisons les caractéristiques géochimiques de l'eau interstitielle et des informations sur les animaux benthiques dans une équation résolue numériquement représentant le transport et les réactions diagénétiques du Tl. Cette approche révèle, pour le lac Tantaré, une zone de production de thallium dans l'eau interstitielle au-dessus d'une zone de consommation du thallium dissous, mais seulement une zone de consommation de thallium dans l'eau interstitielle du lac Vose. La comparaison de la profondeur de ces zones avec les profils de Tl, de Fe et des sulfures et des calculs d'état de saturation indiquent que le thallium est retiré de l'eau interstitielle par co-précipitation avec des sulfures de fer. La contribution diagénétique aux profils de Tl dans les sédiments, estimée à partir des vitesses de réaction prédictes pour les zones de consommation et de production de thallium, est importante sans modifier sensiblement la forme des profils mesurés. Dans le lac Tantaré, la chronologie de dépôt du Tl concorde avec celles rapportées pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et le plomb, qui proviennent de la combustion de charbon. Le lac Vose présente une source additionnelle de thallium, vraisemblablement la fonderie de cuivre située à proximité.

Abstract

Dated sediment cores and interstitial water from two Canadian Shield lakes located, one 40 km away from Québec City (L. Tantaré) and the other 25 km downwind from an important smelter in northwestern Québec (L. Vose), were analyzed for thallium and for other geochemical variables. Atmospheric deposition is the only potential source of anthropogenic Tl in these two lakes. The porewater Tl concentration profiles in L. Tantaré display a peak below the sediment-water interface that suggests post-depositional remobilization of thallium and transport of this metal to the overlying water and deeper sediments; such a peak occurs in the nepheloid layer, above the sediment-water interface, in L. Vose. The porewater geochemical data of both lakes are used, together with information on benthic communities, in a diagenetic reaction-transport equation that is solved numerically; it reveals a zone of Tl production to the porewater lying above a zone of Tl consumption from the porewater for L. Tantaré and only a zone of Tl consumption from the porewaters for L. Vose. The localization of the consumption zones, the shape of the profiles of porewater Tl, sulfide and iron, and the calculations of saturation states are all consistent with the removal of Tl from porewater by co-precipitation with Fe sulfides. The diagenetic contribution to the solid Tl profile, estimated with the diagenetic model, is important but it does not modify appreciably the shape of the solid Tl profiles. The chronology of Tl deposition in L. Tantaré agrees well with those reported in a previous study at the same site for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and for lead both originating from coal combustion. An additional source of Tl in L. Vose appears likely to be emissions from a nearby smelter.

1. Introduction

Thallium, given its low boiling point, is readily emitted to the atmosphere from coal combustion, cement production, metal smelting and refuse incineration (Lis et al., 2003; Nriagu and Pacyna, 1988; Pacyna and Pacyna, 2001). Concentrations of this metal well above natural levels were found in snowpacks located as far as 50 km from a metal smelter (Telmer et al., 2004) and in an ombrotrophic peat bog from Switzerland (Shotyk and Krachler, 2004). These observations indicate a regional contamination of ecosystems by atmospheric deposition of this metal. The high toxicity of thallium (Repetto et al., 1998; Zitco, 1975), a metal classified as a priority pollutant by the U.S. EPA (Keith and Tellier, 1979), and its dispersion potential warrants investigations to understand its geochemical cycling in aquatic systems.

The aquatic geochemistry of Tl is poorly known. Only a few studies were carried out in the water column of marine (Batley and Florence, 1975; Flegal and Patterson, 1985; Flegal et al., 1986; Flegal et al., 1989) and freshwater (Lin and Nriagu, 1998a; Lin and Nriagu, 1999a, b; Ralph and Twiss, 2002; Twinning et al., 2003; Twiss et al., 2003; Twiss et al., 2004) systems; these studies yielded information on Tl distribution and speciation in the water column and on its uptake and redox transformation by phytoplankton.

Data on sedimentary thallium are even fewer. Müller et al. (2000) measured Tl concentrations in a dated sediment core from a reservoir to infer the chronology of thallium contamination from mining activities. Such an interpretation assumes that post-depositional mobility of Tl is negligible. Yet, the only two profiles of porewater Tl concentrations reported in the literature for L. Erie (Cheam 2001; Cheam et al., 1996) show sharp Tl peaks a few cm below the sediment-water interface that indicate post-depositional remobilization of Tl, its relocalization within the sediment column and its transport to the overlying water. The potential influence of diagenetic processes on the Tl sedimentary profiles has not been addressed to date.

In this study, we present measurements of Tl and other geochemical variables in sediment cores and porewaters collected from two headwater Canadian Shield lakes: L. Tantaré (Fig. 1c), located in an integral ecological reserve, 40 km northwest of Québec City, a medium size Canadian city and L. Vose (Fig. 1b), located 25 km northeast of Rouyn-Noranda, in the Aiguebelle National Park, downwind from a copper, zinc, and lead smelter (Horne smelter), a known point source of Tl emissions (Telmer et al., 2004). The uninhabited watersheds of these two small, oligotrophic, dimictic lakes have not been affected by wildfires for the last 100 years, nor by wood harvesting, except for marginal (~2 %) selective tree cutting that occurred in L. Tantaré watershed between 1961 and 1972 (MEQ, 1990). Thus, inputs of Tl to these lakes include natural weathering and enhanced atmospheric deposition from human activities. The hypolimnion of L. Vose becomes anoxic during the summer, whereas that of L. Tantaré does not. Several characteristics of these two lakes are given in Table 1. Our extensive data set is used, with the aid of diagenetic modeling and thermodynamic calculations, to understand reactions involving Tl in the sediments and to assess its post-depositional mobility, in order to better interpret the sedimentary record of this metal.

2. Methods

Unless otherwise noted, all glassware was cleaned with 7-15 % v/v nitric acid (TraceMetal, Anachemia), rinsed thoroughly with ultrapure water ($>16 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and dried under a laminar flow hood.

2.1. Sampling

Sediment cores were collected from L. Tantaré (June 2002) and L. Vose (August 2002) by scuba divers with 9.5 cm internal diameter Plexiglas cylinders (Fig. 1). They were extruded on shore within 2 h and sliced at 0.5-cm intervals for the first 12 cm and then at 1-cm intervals to the bottom of the cores. These sediment samples were stored in polyethylene containers and kept at 4 °C until return to the laboratory, where they were kept frozen until freeze-dried.

Acrylic porewater samplers (peepers) were deployed in each lake for 20-21 d (L. Tantaré: June 16 to July 7, 2003; L. Vose: August 20 to September 9, 2003). The samplers used (1-cm vertical resolution, two columns of 4 mL cells) were as described in Carignan et al. (1985). They were stored under nitrogen for at least two weeks, then filled with ultrapure water and covered with a Gelman HT-200 polysulfone membrane (0.2 µm nominal pore size). The assembled peepers were again kept under nitrogen for at least one week prior to deployment, to completely remove oxygen (Carignan et al., 1994a). Deployment was done by divers who noted the position of the sediment-water interface (SWI). Porewater was sampled from each peeper as soon as it was retrieved.

At each lake, water samples were obtained from three replicate peepers to measure sulfide ($\Sigma\text{S-II}$), pH, SO_4 , Cl, dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (ΣCO_2). Samples (1.0 mL) for sulfide were taken first (within two minutes) with nitrogen-purged polypropylene syringes equipped with a polyethylene plunger. They were injected within 10 minutes into nitrogen-purged screw-cap amber glass vials (2 mL) sealed with Teflon-lined septa; these vials contained 40 µL each of 0.0027 M N,N'-dimethyl-p-phenylenediamine sulfate (Eastman Kodak) and 0.0055 M FeCl_3 . Samples for ΣCO_2 (0.5 mL) were taken with nitrogen-purged polypropylene syringes equipped with a polyethylene plunger and injected into 4-mL persulfate-washed helium-purged screw-cap amber glass vials sealed with Teflon-lined septa (L. Tantaré) or into helium-filled 3-mL vacuum test tubes equipped with rubber stoppers (L. Vose). Samples for DOC were taken with persulfate-washed syringes (1-mL samples; L. Tantaré) or pipette tips (3-mL samples; L. Vose) and stored in persulfate-washed screw-

cap amber borosilicate glass vials containing 30 μ L of 1 N HCl. Samples for pH measurement (1 mL) were taken with 1-mL syringes and pH was measured within 15 minutes with a HI 9025 pH-meter (HANNA Instruments) and a gel-filled polymer electrode (13-620-108, Accumet). Calibration with VWR buffers (pH 4.00 and 7.00) was done before starting measurements and after every 15 samples. Samples (1.0 mL) for anions were then taken with a pipette (tips soaked in ultrapure water) and injected into 1.5 mL ultrapure water-soaked microcentrifuge tubes (Eppendorf).

Samples for Tl, Al, Fe, Mn and major cations were obtained from a second set of three replicate peepers with a 5-mL pipette equipped with acid-washed tips. At each depth, water from both cells of a peeper was pooled in an 8-mL high-density polyethylene bottle (Nalgene) preacidified with 80 μ L of 10 % nitric acid (Seastar).

Method blanks were prepared in the field by transferring ultrapure water samples using the same techniques and containers as for the porewater samples. All samples and blanks were kept in a cooler at 4 °C until return to the laboratory.

2.2. Analyses

For the analyses described below, procedural blanks and certified samples were used on a regular basis. Accuracy, precision and detection limits (DL, defined as three times the standard deviation of a sample of low concentration) are given in Table 2.

Sediments were weighed before and after freeze-drying to calculate their porosity (mass fraction of water). Samples (250 mg) of sediments or soil certified standard NIST 2711 (Montana Soil, Moderately Elevated Trace Element Concentration) from the National Institute of Standards and Technology (NIST) and PACS-2 from the National Research Council of Canada (NRC) were completely digested using $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ (Seastar) in Teflon beakers, evaporated to dryness and then dissolved in 5 % HCl (Seastar). Digestion blanks were prepared by the same procedure. Tl concentrations were measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; Thermo Instrument X7), using a Tl ICP-MS standard (LECO) for calibration and Rh as an internal

standard. Tl concentration in NIST 2711 was within 5 % of the certified value, indicating that the digestion procedure was appropriate. Al, Fe and Mn in the sediment samples and in the certified material PACS-2 were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES; VISTA AX CCD) using yttrium as an internal standard and CsCl as an ionisation suppressor. Organic carbon (C_{org}) was measured with a NCS analyzer (Carlo Erba, Model NA-1500).

For sediment dating, freeze-dried samples were placed in sealed Al vials and at least 1 month was allowed for secular equilibration of ^{222}Rn and ^{214}Pb with ^{226}Ra . ^{137}Cs , ^{241}Am , and ^{210}Pb were measured by Compton-suppressed gamma spectrometry and corrected for sample geometry and self-absorption (Canberra equipment). Details are given in Carignan et al. (1994b). Sediment accumulation rates were calculated using the CRS (constant rate of supply) model (Robbins, 1978) and were assumed to remain constant below the depth of detectable unsupported ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{un}$).

Dissolved Tl concentrations were measured by ICP-MS using Rh as an internal standard and Tl ICP-MS standards (LECO) for calibration. The certified sample used was TM-DWS from NLET (National Laboratory for Environmental Testing). The other cations (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, and Na) were determined by ICP-OES; the certified multi-element standard SCP Science—PlasmaCAL 900-Q30-100 was used. Sulfide ($\Sigma\text{S-II}$) was determined by colorimetry (660 nm; Cline, 1969) within 48 h after sampling in a 10-mm flowcell (Lachat Quikchem FIA+ 8000 Series, Zellweger Analytics). Dissolved inorganic carbon was measured by gas chromatography (Perkin-Elmer Sigma 300; Porapak-Q column) and DOC, with a carbon analyzer (Shimadzu TOC-5000A). Chloride and sulfate were measured by ion chromatography (Dionex DX-300 system with AMMS-2 conductivity suppressor, IONPAC AG-14 column and AS-14 precolumn).

3. Results

In this paper, $[X]$ and $\{X\}$ represent the concentration of species X in the aqueous and solid phases, respectively.

3.1. Solid Phase Concentration Profiles

Figures 2c, 2d, 2h and 2i indicate that the sediment Al ($1.3\text{-}1.9 \text{ mmol g}^{-1}$) and C_{org} (22-26%) concentrations are relatively constant with depth. The $\{\text{Fe}\}$ - and $\{\text{Mn}\}$ -depth profiles in L. Tantaré sediments (Figs. 2a and 2b) are similar to those reported by Alfaro-De La Torre and Tessier (2002) for the same site. The strong Fe surface enrichment relative to Fe concentrations measured at greater depths in L. Tantaré (Fig. 2a) indicates intense Fe redox recycling. The $\{\text{Mn}\}$ profile (Fig. 2b) does not show evidence of a similar recycling, due to the low pH of this lake. The $\{\text{Fe}\}$ -depth profile in L. Vose sediments (Fig. 2f) does not exhibit the strong surface enrichment observed in the sediments of L. Tantaré, presumably because the hypolimnion of this lake becomes seasonally anoxic. The $\{\text{Mn}\}$ profile in L. Vose (Fig. 2g) shows Mn concentrations grossly 10 times those of L. Tantaré and it exhibits a sharp surface enrichment. To take into account the transient nature of the enrichment in $\{\text{Fe}\}$ and $\{\text{Mn}\}$, we corrected the concentration profiles of other elements for their dilution effects as explained in Alfaro-De la Torre and Tessier (2000). In practice, this correction amounts to a maximum of 8.5 % at the sediment surface and becomes negligible below about 5 cm for L. Tantaré; it is negligible for L. Vose.

In L. Tantaré's sediments, the Tl concentration (Fig. 2e) is constant at $0.66 \pm 0.06 \text{ nmol g}^{-1}$ below 11.5 cm (1872 ± 20). It increases sharply upwards, reaches a maximum of 1.89 nmol g^{-1} at 4.75 cm (1955 ± 2), and then decreases to 0.87 nmol g^{-1} at the sediment surface. In contrast, L. Vose $\{\text{Tl}\}$ profile (Fig. 2j) does not display any sharp peak. It shows a comparable background value of $0.59 \pm 0.02 \text{ nmol g}^{-1}$, located below 22.5 cm

(1881 ± 8). Concentration then increases sharply to 1.53 nmol g^{-1} at 17.5 cm (1917 ± 3), plateaus to 1.53 ± 0.02 between 17.5 and 12.5 cm (1917-1949), and then slightly decreases in an irregular manner to 0.86 nmol g^{-1} at the sediment surface. Sedimentary Tl concentrations in both lakes are comparable to those reported for partially digested L. Ontario sediments (0.53 to 4.2 nmol g^{-1} ; Borgmann et al., 1998).

3.2. Dissolved Concentration Profiles

Figure 3 displays the porewater pH and Fe, Mn, $\Sigma\text{S-II}$, SO_4^{2-} , and Tl concentration profiles for lakes Tantaré and Vose. Both lakes show a higher pH in the porewaters than in the overlying water, resulting from sulfate reduction and formation of solid reduced sulfur compounds (Brezonik et al., 1987). L. Tantaré (Fig. 3a) is acidic, with a pH of 5.2-5.6 in the overlying water increasing to 6.2-6.5 in the porewaters; L. Vose's pH (Fig. 3h) is closer to neutrality, with values of 6.4-6.7 in the overlying water and 6.6-6.9 in the porewaters. The [Fe] profiles (Figs. 3b and 3i) indicate that Fe is mobilized a few cm below the sediment-water interface (SWI); it is fixed as Fe(III) oxyhydroxides in the top sediment layer of L. Tantaré, in agreement with the {Fe} enrichment (Fig. 2a), whereas it diffuses out of the sediments in L. Vose. The porewater [Mn] profiles (Figs. 3c and 3j) show losses to the overlying water due to the anoxic conditions in L. Vose and to the low pH of L. Tantaré. Sulfide concentrations in L. Tantaré's overlying water and porewaters (Fig. 3d) are below the detection limit down to 5 cm below the SWI, and then show a peak between 5 and 10 cm. In L. Vose, [$\Sigma\text{S-II}$] are low and almost constant in the overlying water and porewaters, except for a sharp peak at 0.5 cm below the SWI (Fig. 3k), at which depth $[\text{SO}_4^{2-}]$ and [Tl] gradients occur.

L. Tantaré's overlying water contains $38 \pm 0.3 \text{ pM Tl}$ (Fig. 3f), twice as much as L. Vose's ($19 \pm 4 \text{ pM}$; Fig. 3m); these concentrations are at the lower end of the range reported for German lakes (10 to 540 pM; Sager, 1986) and for the North American Great Lakes (6 to 126 pM; Cheam et al., 1995). The [Tl] profiles for L. Vose (Fig. 3 m) indicate a diffusion of Tl across the SWI and its fixation at 0.5 cm; from this depth downwards [Tl] is $5.5 \pm 0.4 \text{ pM}$. The three porewater Tl profiles for L. Tantaré (Fig. 3f) differ

slightly, indicating some lateral heterogeneity of these sediments. One profile shows that Tl is escaping to the overlying water, in agreement with porewater profiles from the Central Basin of L. Erie (Cheam et al., 1996) and for another unspecified site in the same lake (Cheam, 2001).

3.3. Speciation of dissolved Tl

Thallium speciation in interstitial and overlying water was calculated with the computer program MINEQL+ (Schecher and McAvoy, 1998). The thermodynamic equilibrium constants involving Tl that we used in the code database are given in Table 3. In the calculation, we assumed that the redox potential was determined by the couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$, except for L. Tantaré's overlying water, where we assumed that the redox potential was determined by dissolved oxygen; we also assumed a value of 0.5 DL for the undetectable levels of $\Sigma\text{S}(\text{-II})$ in the 0-5 cm depth interval of L. Tantaré sediments. The calculation predicts that Tl^+ is largely (>99 %) the dominant species in the interstitial water of both lakes and in the overlying water of L. Vose, which is anoxic (Figs. 3g and 3n). In contrast, it predicts that >96 % of total dissolved Tl should be in the form of $\text{Tl(OH)}_{3(aq)}$ in the overlying water of L. Tantaré. This proportion of Tl(III) is in agreement with those measured in oxic environments such as L. Michigan ($68 \pm 6\%$, Lin and Nriagu, 1999a), or seawater (up to 80 %, Batley and Florence, 1975). Prediction of Tl speciation depends, however, on the thermodynamic database chosen for the calculation. Using any of the other reported formation constants for Tl(I) complexes with Cl^- , SO_4^{2-} , or CO_3^{2-} (Martell and Smith, 2001; International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001) had negligible effect on Tl speciation in our lakes. The less reliable equilibrium constants are the hydrolysis constants of Tl(III) which can vary by several orders of magnitude (e.g. Lin and Nriagu, 1998a,b; Martell and Smith, 2001; International Union of Pure and Applied Chemistry, 2001). For example, using the consistent set of equilibrium constants recently determined by Lin and Nriagu (1998b) predicts that Tl^+ should largely dominate Tl speciation even in oxic water, which contradicts measurements of Tl speciation in oxic freshwaters (Lin and Nriagu, 1999a; Twining et al., 2003).

4. Discussion

4.1. Diagenetic alteration of the solid phase Tl profiles

Sedimentary Tl profiles such as those reported in Fig. 2e and 2j are the net result of: i) temporal variations in thallium inputs to the sediments; ii) physical and biological sediment mixing processes; and iii) reactions that add thallium to or remove it from the sediment. Below, we examine the importance of sediment mixing and of reactions involving Tl in shaping the {Tl}-depth profiles.

4.1.1. Impact of sediment mixing

Several observations suggest that bioturbation has a negligible impact on the sedimentary record at our sampling sites. The graphs of $\log^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ as a function of depth or cumulative mass (data not shown) do not show curvature or slope changes in the top sediment layers of both lakes, which would have suggested sediment mixing (Anderson et al., 1987). The sedimentary zinc profile in a core collected in 1997 in L. Tantaré is similar to that measured in 1984 (Carignan and Tessier, 1985), with a downward shift due to burial but no peak broadening or decrease in peak intensity (Perron, unpublished results). For the same lake, Alfaro-De la Torre and Tessier (2002) showed that: (i) the biodiffusional flux of solid cadmium is 10 to 100 times smaller than the flux of Cd accumulation in the sediments; (ii) the mixing parameter calculated for Cd, according to a time-dependent diffusion model (Guinasso and Schink, 1975), suggests that negligible mixing takes place in these sediments. The hypolimnion of L. Vose becomes anoxic during part of the year, which does not favor setting of animals; we did not note any animals or tubes in the sediment cores. Lastly, as expected in the absence of bioturbation, the ^{137}Cs profile exhibits a sharp peak in 1963 according to ^{210}Pb geochronology.

4.1.2. Impact of diagenetic reactions

In whole sediment (i.e., comprising solid and water), most of the thallium ($\geq 99.9\%$) is in the solid phase, which makes porewater Tl more sensitive to reactions than solid Tl; small variations of $\{Tl\}$ involved in reactions would cause large variations in $[Tl]$. Since the dissolution/precipitation of solid Tl is tightly coupled to the production/consumption of Tl in porewater, the rate of reactions of solid Tl is best measured by the rate of Tl change in solution.

The observed $[Tl]$ profiles shown in Fig. 3f and 3m are the net result of (i) Tl transport in porewaters, namely by diffusion, biodiffusion, and bioirrigation; (ii) reactions that release Tl to or remove it from porewaters. To estimate the rates of these Tl reactions, we used a diagenetic transport-reaction model (Boudreau, 1997) and assumed steady state for the porewater Tl concentrations. For L. Tantaré, we used the following one-dimensional mass balance equation:

$$\left(\frac{\partial \phi[Tl]}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi(D_s + D_B) \frac{\partial [Tl]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([Tl]_{\text{burrow}} - [Tl]) + R_{\text{net}}^{\text{Tl}} = 0 \quad (1)$$

where ϕ is the sediment porosity, t represents time, x is the depth in cm (positive downward), D_s is the effective diffusion coefficient in the sediments ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), D_B is the biodiffusion (bioturbation) coefficient in the sediments ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), α is the bioirrigation coefficient (s^{-1}), and $R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$ is the net rate ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) of thallium production to ($R > 0$) or consumption from ($R < 0$) porewaters by chemical reactions. For L. Vose, we assume negligible biodiffusion and bioirrigation, and therefore Eq. 1 reduces to:

$$\left(\frac{\partial \phi[Tl]}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi D_s \frac{\partial [Tl]}{\partial x} \right) + R_{\text{net}}^{\text{Tl}} = 0 \quad (2)$$

Equations (1) and (2) do not take into account advective fluxes due to sediment burial, compaction or groundwater flow; the low values of the Peclet number (≤ 0.007) indicate that advection due to sediment burial and compaction is negligible compared to molecular diffusion (Boudreau, 1997). In equations 1 and 2, we used our measured

values of ϕ and the average ($n = 3$) [Tl]-depth profiles for each lake; we estimated the other parameters needed to solve Eq. (1) as outlined below.

The effective diffusion coefficient in sediments was calculated as (Berg et al., 1998):

$$D_s = \phi^2 D_w \quad (3)$$

where D_w ($1.18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 4°C ; Li and Gregory, 1974) is the tracer diffusion coefficient of Tl^+ , the major species in porewaters (Fig. 3g and 3n), corrected for temperature with the Stokes-Einstein equation.

For L. Tantaré, we used the D_B value ($2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) estimated by Alfaro-De la Torre and Tessier (2002) at the same site. We assumed that α varies linearly from α^0 at the SWI to zero at 10 cm, and calculated α^0 ($\alpha^0 = 7.90 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) from Boudreau (1984):

$$\alpha^0 = \frac{D_s r_1}{(r_2^2 - r_1^2)(r_a - r_1)} \quad (4)$$

where r_1 , the radius of an animal's tube (0.1 cm); r_2 , half the distance between the tubes of adjacent animals (1.5 cm); and $r_a = r_2/2$ ($= 0.75 \text{ cm}$) were estimated by Alfaro-De la Torre and Tessier (2002) from the benthic community at this site, the main taxon being *Sergentia coracina* ($1080 \pm 140 \text{ animals m}^{-2}$; Hare et al., 1994).

The computer code PROFILE (Berg et al., 1998) was used to solve Eqns. 1 and 2 numerically for $R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$. PROFILE first determines the minimum number of equally spaced depth intervals, or zones, needed to fit a measured [Tl] profile with parabola sections, based on the least squares criterion. Statistical F-testing then determines if combining adjacent zones with closest values of $R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$ can be done without reducing the quality of the fit. This procedure allows an objective selection, among all the possible solutions, of the one that gives the simplest $R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$ profile while providing a good explanation of the measured [Tl] profile. The fitted curve is used to estimate the depth derivatives in Eqn. 2 and solve the equation for $R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$ as a function of depth, which appears as a piecewise-constant.

The depth profiles of $R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$ computed with PROFILE for the average porewater Tl distribution in each lake are shown in Figs. 4a and 4e and Table 4. As expected, the $R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$ profiles are simple and the fits to the data points are excellent ($r^2 > 0.99$). L. Tantaré displays a production zone ($R_{\text{net}}^{\text{Tl}} > 0$) immediately below the SWI, followed by a consumption zone ($R_{\text{net}}^{\text{Tl}} < 0$) downward, whereas L. Vose shows a narrow zone of consumption followed by a larger one of very low $R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$ value. The depth profile of irrigation rate in L. Tantaré, computed with PROFILE, is also shown in Fig. 4a.

$R_{\text{net}}^{\text{Tl}}$ in porewater is related to the net rate of reaction in the solid phase (Gallon et al., 2004):

$$R_{\text{net}}^{\text{Tl}} = \left(\frac{d[\text{Tl}]}{dt} \right)_{\text{reaction}} = -\frac{m}{\phi} \left(\frac{d\{\text{Tl}\}}{dt} \right)_{\text{reaction}} \quad (5)$$

where m is the dry mass of a sediment layer (g cm^{-3}). The subscript “reaction” indicates reaction rates in the solution and solid. From Eqn. 5, one obtains:

$$d\{\text{Tl}\} = -R_{\text{net}}^{\text{Tl}} \frac{\phi}{m} dt = -R_{\text{net}}^{\text{Tl}} \frac{\phi}{mv_s} dx \quad (6)$$

where v_s is the burial rate of sediments (cm s^{-1}). The concentrations of Tl removed or added to the sediments after their deposition, hereafter called diagenetic Tl concentration ($\{\text{Tl}\}_{\text{diag}}$), is given by Eq. 7 where x_i is the depth of a sediment slice.

$$\{\text{Tl}\}_{\text{diag}} = - \int_{x=0}^{x=x_i} R_{\text{net}}^{\text{Tl}} \frac{\phi}{mv_s} dx \approx - \sum_{x=0}^{x=x_i} R_{\text{net}}^{\text{Tl}} \frac{\phi}{mv_s} \Delta x \quad (7)$$

The values of $\{\text{Tl}\}_{\text{diag}}$ calculated with Eq. 7 for both lakes are shown in Figs. 2e and 2j, together with solid phase Tl profiles reconstructed by subtracting $\{\text{Tl}\}_{\text{diag}}$ from the measured $\{\text{Tl}\}$ ($\{\text{Tl}\}_{\text{meas}}$); these profiles, noted $\{\text{Tl}\}_{\text{hist}}$, represent the chronology of the Tl inputs at the SWI. In L. Tantaré, the diagenetic Tl contribution is negative between the SWI and 8.25 cm, reaching its minimum (19 % of $\{\text{Tl}\}_{\text{meas}}$) at a depth of 4.25 cm; it then becomes positive and constant from 8.75 cm downwards. In L. Vose, $\{\text{Tl}\}_{\text{diag}}$ is always positive, and the reconstructed $\{\text{Tl}\}_{\text{hist}}$ profile is similar to the $\{\text{Tl}\}_{\text{meas}}$ profile with a shift of about -0.2 nmol g^{-1} which corresponds to 13 to 36% of $\{\text{Tl}\}_{\text{meas}}$.

4.2. Reactions controlling porewater Tl concentrations

Comparison of porewater [Tl] profiles (Figs. 3f, 3m and 4a, 4e) with the corresponding profiles of porewater $\Sigma S(-II)$ (Figs. 3d and 3k), Fe, and Mn concentrations (Figs. 3b, 3c, 3i and 3j) and with the ion activity products (IAP) for Tl and Fe sulfides (Figs. 4b-4d, 4f-4h) allows speculations to be made about the reactions responsible for the regulation of porewater [Tl].

The depths at which Tl is consumed from the porewaters (Figs. 4a and 4e) correspond for both lakes with increases in $\Sigma S(-II)$ (Figs. 3d and 3k), suggesting that sulfide is involved in Tl fixation to the solid phase. However, in the consumption zones of both lakes, the porewaters are greatly undersaturated ($IAP \ll K_s$) with respect to $Tl_2S_{(s)}$ (Figs. 4b and 4f), indicating clearly that this solid does not precipitate. In contrast, in the same zones, the porewaters are oversaturated with respect to iron sulfides such as pyrrhotite, troilite, mackinawite, and even amorphous $FeS_{(s)}$ in the case of L. Vose (Figs. 4c, 4d, 4g and 4h). These observations, which are consistent for the two lakes, strongly suggest that Tl is removed from porewaters by co-precipitation with Fe sulfide solids and/or adsorption onto these solids. In nature Tl occurs in relatively high concentrations in sulfide minerals (Nriagu, 1998). Also, Thomson et al. (1992) reported that Tl(I) has a strong affinity for Fe sulfide clusters.

In the zone where Tl is produced to the porewaters of L. Tantaré, [Tl] (Figs. 3f and 4a) is not correlated with [Fe] and [Mn] (Figs. 3b and 3c). Aerobic decomposition of labile organic matter can be discounted as the source of porewater Tl since O_2 is consumed in the top 4 mm of L. Tantaré's sediments (Carignan, unpublished results), which is at odds with the wide subsurface peak of porewater [Tl] (Fig. 3f). These observations suggest that Tl production results from several simultaneous processes, probably involving reduction of Tl(III), rather than from a single process (e.g., reductive dissolution of Fe oxyhydroxides). Indeed, measurements in oxic waters (Batley and Florence, 1975; Lin and Nriagu, 1999a) and our calculations (Fig. 3g) indicate that Tl(III) dominates Tl speciation in oxic waters. Thallium(III) should have a strong affinity for settling particles. For example, Tl(III) has a high affinity for Fe and Mn oxyhydroxides

(Bidoglio et al., 1993; Lin et Nriagu, 1998b; Rehkämper and Nielsen, 2004) and it is taken up efficiently by phytoplankton (Twiss et al., 2003); although its affinity for humic substance is unknown, it is recognized that Al(III), which is of the same family as Tl(III), forms strong complexes with humic substances (Tipping, 2002). Thallium(III) released from Tl-bearing phases in the sediments should be readsorbed by remaining phases unless it is reduced to Tl(I) which has much less affinity for these phases.

4.3. Robustness of model predictions

To test the robustness of PROFILE predictions, we compared the predicted R_{net}^{Tl} and goodness of fit of the [Tl] profiles to those obtained when average porewater Tl concentrations were increased or decreased by one standard deviation (σ) and when the density of *S. coracina* in L. Tantaré was increased from 1080 to 2000 individuals m^{-2} or decreased to 0 (variation of α^0 from $7.90 \times 10^{-7} s^{-1}$ to $1.84 \times 10^{-6} s^{-1}$ or to 0). We did not test the influence of D_B ; since $D_B \ll D_S$, only an unrealistically high value of D_B could affect our results.

The concentration fit remained excellent ($r^2 > 0.99$; Table 5) throughout the ranges of animal densities and [Tl] tested and the position and sign of R_{net}^{Tl} were not affected. Variations in the density of *S. coracina* in L. Tantaré had a negligible effect (<1 %) on the net rate in the production zone, but the increase in their density increased the rate in the consumption zone by 46 % and the decrease lowered it by 35 %. In both lakes, the [Tl] increase augmented the net rates in the production and consumption zones by 4 to 10 %, whereas a [Tl] decrease lowered them by 5 to 19 %, respectively. In L. Tantaré, the effects of combined variations in [Tl] and *S. coracina* density on the net rates are grossly additive and remain within 60% of the actual R_{net}^{Tl} values. L. Vose's zone 2 is not included in Table 5, since its R_{net}^{Tl} remained negligible throughout the test. For both lakes, using any set of R_{net}^{Tl} values obtained with the robustness check for calculating the historical thallium concentration did not affect significantly the shape of the reconstructed Tl records.

4.4. Sources and fluxes of thallium

The burial fluxes of Tl (J_{Tl}) were calculated as follows,

$$J_{\text{Tl}} = \{Tl\}_{\text{meas}} \cdot R_m \quad (8)$$

where R_m is the sediment accumulation rate ($\text{g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). Figure 5 shows that the Tl fluxes in L. Vose are about twice those in L. Tantaré. The maximum fluxes are smaller than those reported for L. Hertel ($59 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; Gelin et al., 2000) located 30 km east of Montréal, the largest city of Québec, but much higher than the fluxes measured in snow of the Canadian Arctic ($0.024 \pm 0.005 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; Cheam, 2001).

Figure 5 compares the fluxes of Tl with those of Pb attributed, on the basis of stable Pb isotopic ratios, to coal combustion in L. Tantaré (Gallon et al., 2005a) and to the Horne smelter in L. Vose (Gallon, 2005b) and with the sum of the fluxes of 13 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Gallon et al., 2005a). These fluxes were reported for cores from the same site in each lake. Figure 5a shows that the thallium fluxes in L. Tantaré display similar profiles and peaked at the same time as those of PAHs and Pb derived from coal burning. These similarities suggest that coal combustion for home heating that peaked in the 1950s in North America was a major source of Tl to L. Tantaré. This finding is in agreement with Pacyna and Pacyna (2001) who reported that coal burning is the major source of atmospheric Tl. However, the higher Tl fluxes measured in L. Vose, as well as the similarities between the Tl flux profile and the record of Pb contributed by ore smelting in Rouyn-Noranda (Fig. 5b), as identified by isotopic measurements, indicate that other anthropogenic sources of Tl can be more important than coal burning at a regional scale. Significant Tl emissions from the Horne smelter in Rouyn-Noranda have also been reported by Telmer et al. (2004).

5. Conclusion

Diagenetic modeling in the sediments of two lakes that are representative of many other Canadian Shield lakes demonstrate that thallium presents a significant post-depositional mobility which must be taken into account in interpreting sedimentary Tl profiles. It also revealed that Tl is removed from porewaters by coprecipitation with Fe sulfides. Our results point out to coal burning and metal smelters as major sources of atmospheric Tl.

Acknowledgements

We thank L. Rancourt, R. Rodrigue, P. Marcoux, R. Quirion, and C. Gallon for their technical assistance. 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. Permissions from the Québec Ministry of the Environnement to work in the Tantaré Ecological Reserve and from the Aiguebelle National Park to work in L. Vose are 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.
- 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 postdepositional mobility or coring artifacts. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **44**, 231-250.
- Batley G. E. and Florence T. M. (1975) Determination of thallium in natural waters by anodic stripping voltammetry. *Electroanal. Chem.* **61**, 205-211.
- Berg P., Risgaard-Petersen N., and Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1500-1510.
- Bidoglio G., Gibson P.N., O'Gorman M., and Roberts K.J. (1993) X-ray absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal mineral oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2389-2394.
- Borgmann U., Cheam V., Norwood W. P., and Lechner J. (1998) Toxicity and Bioaccumulation of thallium in *Hyalella Azteca*, with comparison to other metals and prediction of environmental impact. *Environ. Pollut.* **99**, 105-114.
- 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.
- Brezonik, P.L., Baker L.A., and Perry T.E. (1987) Mechanisms of alkalinity generation in acid-sensitive soft water lakes. In: *Sources and Fates of Aquatic Pollutants* (ed. R.A. Hites and S.J. Eisenreich). *Adv. Chem. Ser.*, **216**, 229-260.
- Carignan R., Rapin F., and Tessier A. (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis: A comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2493-2497.
- Carignan R. and Tessier A. (1985) Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion. *Science* **228**, 1524-1526.

- Carignan R., St-Pierre S., and Gächter R. (1994a) Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 468-474.
- Carigan R., Lorrain S., and Lum K. A. (1994b) 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.
- Cheam V. (2001) Thallium contamination of water in Canada. *Water Qual. Res. J. Canada* **36**, 851-878.
- Cheam V., Lechner J., Desrosiers R., Sekerka I., Lawson G., and Mudroch A. (1995) Dissolved and total thallium in Great Lakes waters. *J. Great Lakes Res.* **21**, 384-394.
- Cheam V., Lechner J., Desrosiers R., Azcue J., Rosa F., and Mudroch A. (1996) LEAFS determination and concentration of metals in Great Lakes ecosystem. *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 336-339.
- Cline J. D. (1969) Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* **14**, 454-458.
- Davison W. (1991) The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aquat. Sci.* **53/4**, 309-329.
- Flegal A. R. and Patterson C. C. (1985) Thallium concentrations in sea water. *Mar. Chem.* **15**, 327-331.
- Flegal A. R., Settle D. M. and Patterson C. C. (1986) Thallium in plankton. *Mar. Biol.* **90**, 501-503.
- Flegal A. R., Sanudo-Wilhelmy S. and Fitzwater S. E. (1989) Particulate thallium fluxes in the Northeast Pacific. *Mar. Chem.* **28**, 61-75.
- 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.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. and Beaudin L. (2005a) Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian lake: Inferences from stable Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* (accepted).
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. and R. Carignan. (2005b) An historical perspective of Pb emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environmental Science and Technology* (in preparation).

- Gelinas Y., Lucotte M., and Schmit J. P. (2000) History of the atmospheric deposition of major and trace elements in the industrialized St.Lawrence Valley, Quebec, Canada. *Atmos. Environ.* **34**, 1797-1810.
- Guinasso N. L. and Schink D. R. (1975) Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments. *J. Geophys. Res.* **80**, 3032-3043.
- Hare L., Carignan R., and Huerta-Diaz M. A. (1994) A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1653-1668.
- International Union of Pure and Applied Chemistry. (2001) *The IUPAC Stability Constants Database*. Academic Software.
- Keith L. H. and Telliard W. A. (1979) Priority pollutants. I- A perspective view. *Environ. Sci. Technol.* **13**, 416-423.
- Li Y.-H. and Gregory S. (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703-714.
- Lin T. S. and Nriagu J. (1998a) Revised hydrolysis constants for thallium(I) and thallium(III) and the environmental implications. *J. Air Waste Manag. Assoc.* **48**, 151-156.
- Lin T.-S. and Nriagu J. O. (1998b) Speciation of thallium in natural waters. In *Thallium in the Environment* (ed. J. O. Nriagu). pp. 31-43. John Wiley and Sons, Inc.
- Lin T. S. and Nriagu J. (1999a) Thallium speciation in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3394-3397.
- Lin T. S. and Nriagu J. O. (1999b) Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin. *Anal. Chim. Acta* **395**, 301-307.
- Lis J., Pasieczna A., Karbowska B., Zembrzuski W., and Lukaszewski, Z. (2003) Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4569-4572.
- Martell A. E. and Smith, R. M. (2001) *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. 2001*. Gaithersburg, MD 20899, USA, National Institute of Standards and Technology. NIST Standard Reference Database.
- MEQ (1990) *Réserve écologique de Tantaré*. Ministère de l'Environnement du Québec, Direction du Patrimoine Écologique, Rapport No 3, 19-64.
- Müller J., Ruppert H., Muramatsu Y., and Schneider, J. (2000) Reservoir sediments - A witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, Eastern Erzgebirge, Germany). *Environ. Geol.* **39**, 1341-1351.

- Nriagu J. O. (1998) History, production, and uses of thallium. In *Thallium in the environment* (ed. J. O. Nriagu). pp. 1-14. John Wiley & Sons, Inc.
- Nriagu J. O. and Pacyna J. M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.
- Pacyna J. M. and Pacyna E. G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* **9**, 269-298.
- Ralph L. and Twiss M. R. (2002) Comparative toxicity of thallium(I), thallium(III), and cadmium(II) to the unicellular alga *Chlorella* isolated from Lake Erie. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **68**, 261-268.
- Rehkämper M. and Nielsen S. G. (2004) The mass balance of dissolved thallium in the oceans. *Mar. Chem.* **85**, 125-139.
- Repetto G., del Peso A. and Repetto M. (1998) Human thallium toxicity. In *Thallium in the Environment* (ed. J. O. Nriagu). pp 167-199. Wiley.
- 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.
- Sager M. (1986) *Spurenanalytik des Thalliums*. Georg Thieme Verlag.
- Schecher M. E. and McAvoy, D. (1998) *MINEQL+*. Environmental Research Software.
- Shotyk W. and Krachler M. (2004) Atmospheric deposition of silver and thallium since 12370 ^{14}C years BP recorded by a Swiss peat bog profile, and comparison with lead and cadmium. *J. Environ. Monit.* **6**, 427-433.
- 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.
- Thomson, A. J., Breton J., Butt J. N., Hatchikian E. C. and Armstrong F. A. (1992) Iron-sulphur clusters with labile metal ions. *J. Inorg. Biochem.* **47**, 197-207.
- Tipping E. (2002) *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press.
- Twining B. S., Twiss M. R., and Fisher N. S. (2003) Oxidation of thallium by freshwater plankton communities. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2720-2726.
- Twiss M. R., Twining B. S., and Fisher N. S. (2003) Partitioning of dissolved thallium by seston in Lakes Erie and Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **60**, 1369-1375.

Twiss M. R., Twining B. S., and Fisher N. S. (2004) Bioconcentration of inorganic and organic thallium by freshwater plankton. *Environ. Toxicol. Chem.* **23**, 968-973.

Zitco V. (1975) Toxicity and pollution potential of thallium. *Sci. Total Environ.* **4**, 185-192.

Table 1 Characteristics of study sites.

	Lake Tantaré (westernmost basin)	Lake Vose
Location	47°04'N 71°32'W	48°28'N 78°50'W
Altitude (m)	450	350
Lake area (km ²)	1.1	0.12
Watershed area (km ²)	9.2	4.5
Volume (10 ⁶ m ³)	1.08	0.85
Maximum depth (m)	15	17
Mean depth (m)	7.4	6.7
Water residence time (d)	78	
pH (water column)	5.3-5.6	6.4-6.7
<i>Chl a</i> (µg L ⁻¹)	0.2-0.9 ^a	
Total P (nM)	<5 ^a	
Planktonic primary production (mg C m ⁻² d ⁻¹)	50 ^a	
Benthic invertebrates density (animals m ⁻²)	1690 ± 180 ^a	
Sediment mass accumulation rate, R _m (mg cm ⁻² yr ⁻¹)	6.7 to 3.5	16.4 to 7.8
Sediment porosity	0.95-0.98	0.97-0.99

^a Hare et al., 1994

Table 2 Detection limits, precision, and accuracy of analytical methods.

Matrix	Method	Analyte	Detection Limit	Precision		Accuracy	
				CV (%)	n	(%)	n
Sediment	ICP-MS	Tl	0.02 × 10 ⁻⁹ mol g ⁻¹	1.9	11	≤ 5	11
	ICP-OES	Al		1.7	16	≤ 9	16
		Fe		3.0	6	≤ 7	6
		Mn		3.0	6	≤ 13	6
Water	ICP-MS	Tl	1 × 10 ⁻¹² mol L ⁻¹	5.0	6	≤ 10	6
	ICP-OES	Al		3.8	11	≤ 7	11
		Ca		5.5	11	≤ 15	11
		Fe		1.4	11	≤ 3	11
		K		2.4	11	≤ 10	11
		Mg		1.8	11	≤ 8	11
		Mn		1.4	11	≤ 4	11
		Na		5.2	11	≤ 13	11
	Colorimetry	ΣS-(II)	5 × 10 ⁻⁹ mol L ⁻¹	1.0	8	≤ 4	8
Gas chromatography	DIC	0.1 × 10 ⁻³ mol L ⁻¹	3.0	9	≤ 1	9	
	DOC	5 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	0.3	5	≤ 0.4	5	
Carbon analyzer	Cl ⁻	1 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	7.4	10	≤ 8	2	
	SO ₄ ²⁻	0.1 × 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	2.3	10	≤ 1	2	

Table 3 Relevant redox, complexation and solubility constants for thallium used in the calculations.

Reaction	log K	Ref.
$\text{Tl}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{TlSO}_4^-$	1.37	a, b
$\text{Tl}^+ + \text{Cl}^- = \text{TlCl}^0_{(\text{aq})}$	0.51	c
$\text{Tl}^+ + 2 \text{Cl}^- = \text{TlCl}_2^-$	0.28	c
$\text{Tl}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{TlOH}^0_{(\text{aq})} + \text{H}^+$	-13.207	a
$\text{Tl}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{TlCO}_3^-$	0.51	a, b
$\text{Tl}^+ + 2 \text{CO}_3^{2-} = \text{Tl}(\text{CO}_3)_2^{3-}$	0.11	b
$\text{Tl}^+ + \text{HS}^- = \text{TlHS}^0_{(\text{aq})}$	2.27	b
$2 \text{Tl}^+ + \text{HS}^- = \text{Tl}_2\text{HS}^+$	8.04	a, b
$2 \text{Tl}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HS}^- = \text{Tl}_2(\text{OH})_2(\text{HS})_2^{2-} + 2 \text{H}^+$	-11.068	c
$2 \text{Tl}^+ + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{HS}^- = \text{Tl}_2\text{OH}(\text{HS})_3^{2-} + \text{H}^+$	1.004	c
$2 \text{Tl}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Tl}_2\text{CO}_3^{(\text{s})}$	3.837	c
$\text{Tl}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{TlOH}_{(\text{s})} + \text{H}^+$	-12.919	c
$2 \text{Tl}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Tl}_2\text{O}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^+$	-27.091	c
$2 \text{Tl}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Tl}_2\text{SO}_4^{(\text{s})}$	3.787	c
$2 \text{Tl}^+ + \text{HS}^- = \text{Tl}_2\text{S}_{(\text{s})} + \text{H}^+$	7.19	c
$\text{Tl}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- + 3 \text{H}^+$	-45.55	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 3 \text{H}^+ = \text{Tl}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	3.291	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+ = \text{TlOH}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	2.694	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + \text{H}^+ = \text{Tl}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.897	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{Tl}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-11.697	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{TlOHCl}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	10.629	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 3 \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{TlCl}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	11.011	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 3 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^- = \text{TlCl}_2^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$	16.771	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 3 \text{H}^+ + 3 \text{Cl}^- = \text{TlCl}_3^0_{(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}$	19.791	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 3 \text{H}^+ + 4 \text{Cl}^- = \text{TlCl}_4^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	21.591	c
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 3 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{TlSO}_4^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$	5.22	b
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 3 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} = \text{Tl}(\text{SO}_4)_2^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	7.01	b
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 4 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{TlHSO}_4^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	6.42	b
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} + 5 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} = \text{Tl}(\text{HSO}_4)_2^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$	9.23	b
$\text{Tl}(\text{OH})_3^0_{(\text{aq})} = \text{Tl}(\text{OH})_3^{(\text{s})}$	5.441	c

a Martell and Smith, 2001

b IUPAC, 2001

c Schecher and McAvoy, 1998

Table 4 Thallium production/consumption rates and zones predicted by the model.

Lake	Zone	Depth (cm)	R_{net}^{Tl} (10^{-20} mol cm $^{-3}$ s $^{-1}$)
Tantaré	1	0-4.75	1.54
	2	4.75-9.50	-1.11
Vose	1	0-1.06	-9.79
	2	1.06-9.50	0.0678

Table 5 Robustness of model predictions. The depth associated with each zone is given in Table 3.

Lake	<i>S. coracina</i>	[Tl] (individuals)	r ²	Zone	R _{net} ^{Tl} variation (%)
Tantaré	0	Avg.	0.9976	1	0.65
				2	-35
	2000	Avg.	0.9970	1	-0.65
				2	46
	1080	Avg. - 1 σ	0.9965	1	-19
				2	-3.6
Vose	0	Avg. + 1 σ	0.9981	1	9.7
				2	9.9
	0	Avg. - 1 σ	0.9985	1	-14
				2	-40
	2000	Avg. + 1 σ	0.9979	1	10
				2	58
	0	Avg. - 1 σ	0.9843	1	-5.4
	0	Avg. + 1 σ	0.9891	1	3.58

Figure Captions

Figure 1. Location of L. Tantaré and Vose (a) and bathymetry of (b) L. Vose and (c) L. Tantaré. The sampling sites are indicated by dark circles.

Figure 2. Depth concentration profiles of (a,f) iron, (b,g) manganese, (c,h) aluminum, (d,i) organic carbon, and (e,j) thallium in sediment cores from L. Tantaré (upper panels) and L. Vose (lower panels). Empty circles are measured values; dark circles in panels e and j are historical values of sediment Tl ($\{\text{Ti}\}_{\text{hist}}$) and empty triangles are the diagenetic contribution ($\{\text{Ti}\}_{\text{diag}}$).

Figure 3. Porewater profiles of (a, h) pH, (b,i) iron, (c,j) manganese, (d,k) sulphide, (e,l) sulphate, and (f,m) thallium concentrations and (g,n) thallium speciation in L. Tantaré (upper panels) and L. Vose (lower panels). The horizontal broken lines indicate the sediment-water interface (SWI). The various symbols are for replicate profiles.

Figure 4. Comparison of the depth distribution of (a,e) predicted and average ($n = 3$) experimental Tl concentrations in porewaters and ion activity product (IAP) for (b,f) $\text{Tl}_2\text{S}(\text{s})$ and (c,d,g,h) for various iron sulphide solids in L. Tantaré (upper panels) and L. Vose (lower panels). The horizontal broken lines indicate the SWI. In panels a and e, the thin solid line following the experimental points (open circles) is the best fit according to the code PROFILE (r^2 values are indicated), the dotted line is the irrigation rate and the thick solid line is the consumption/production reaction rate. In the other panels, the symbols are the IAP values and the vertical dotted lines are the solubility products of $\text{Tl}_2\text{S}(\text{s})$ ($\log K_s = -7.19$; panels b and f), greigite ($\log K_s = -13.2$; panels c and g) and troilite ($\log K_s = -5.25$; panels d and h); the other vertical lines in panels d and h are for amorphous FeS ($\log K_s = -2.95$), mackinawite ($\log K_s = -3.6$), pyrrhotite ($\log K_s = -5.1$). The solubility products for the iron sulfide solids are from Davison (1991).

Figure 5. Comparison of thallium fluxes (open circles) in (a) L. Tantaré with the fluxes of lead and of 13 PAHs at the same site originating from coal burning (data from Gallon et al., 2005a) and in (b) L. Vose with the fluxes of lead at the same site originating from the smelter (data from Gallon, 2005b).

Figure 1

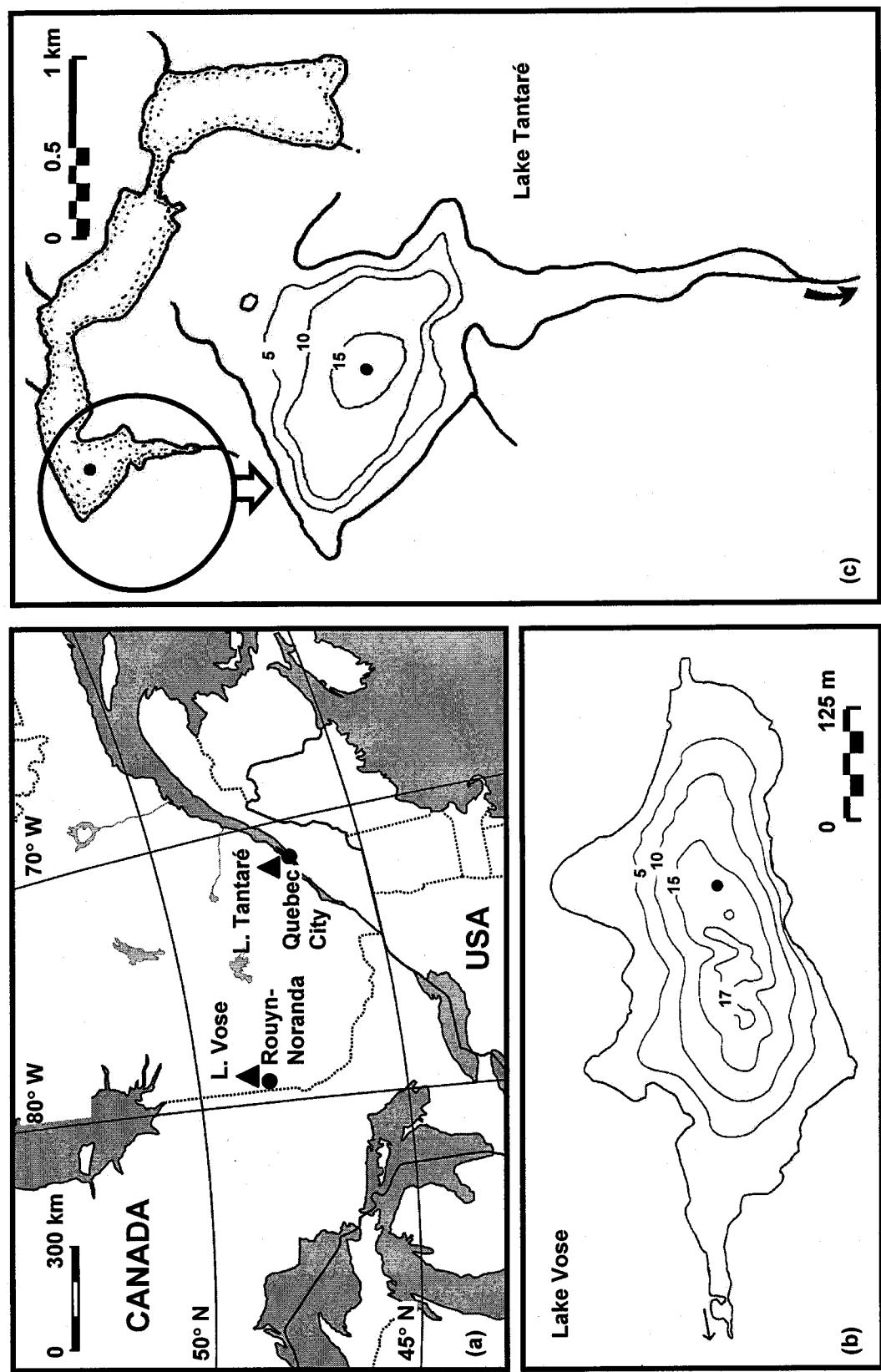


Figure 2

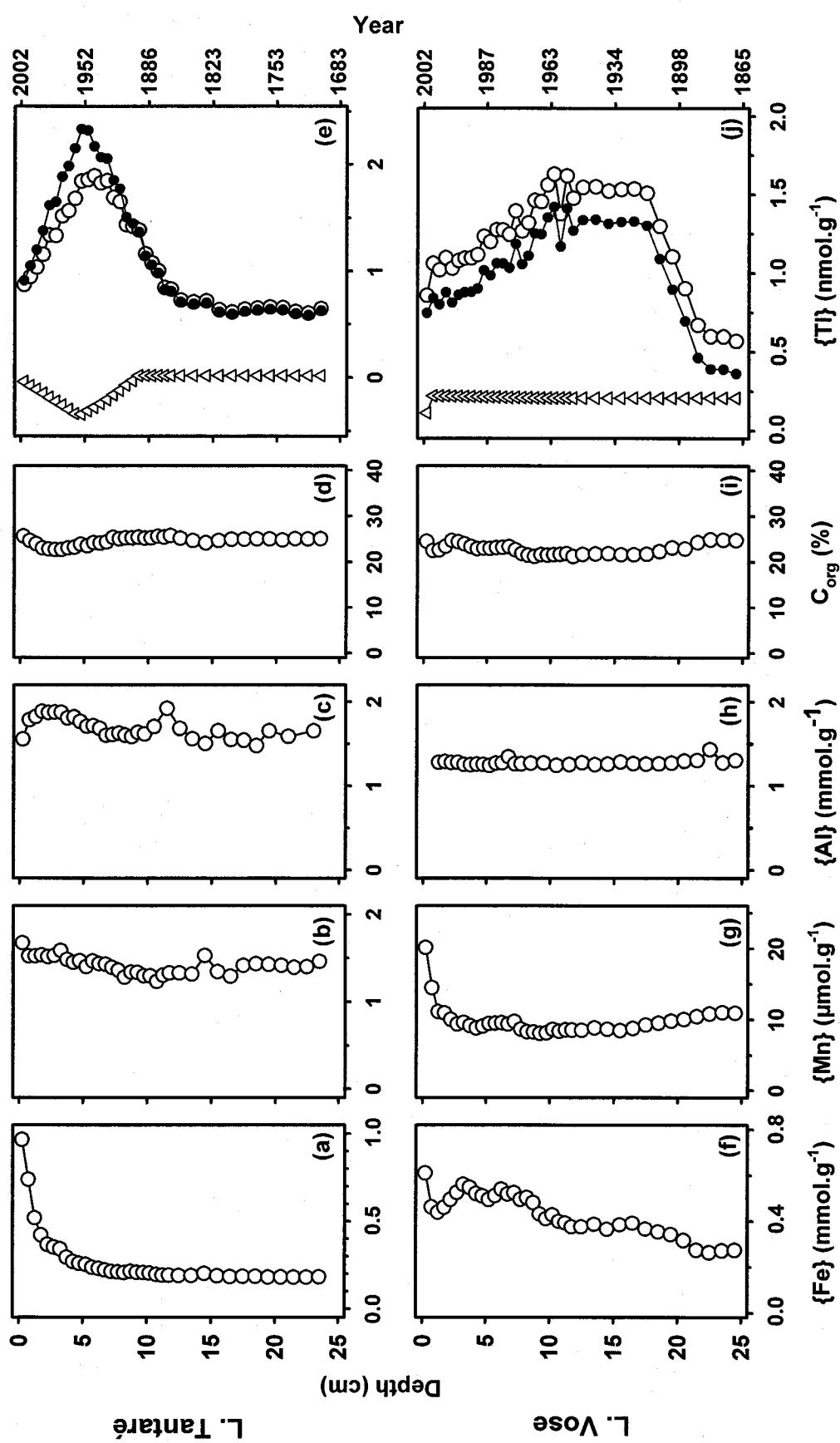


Figure 3

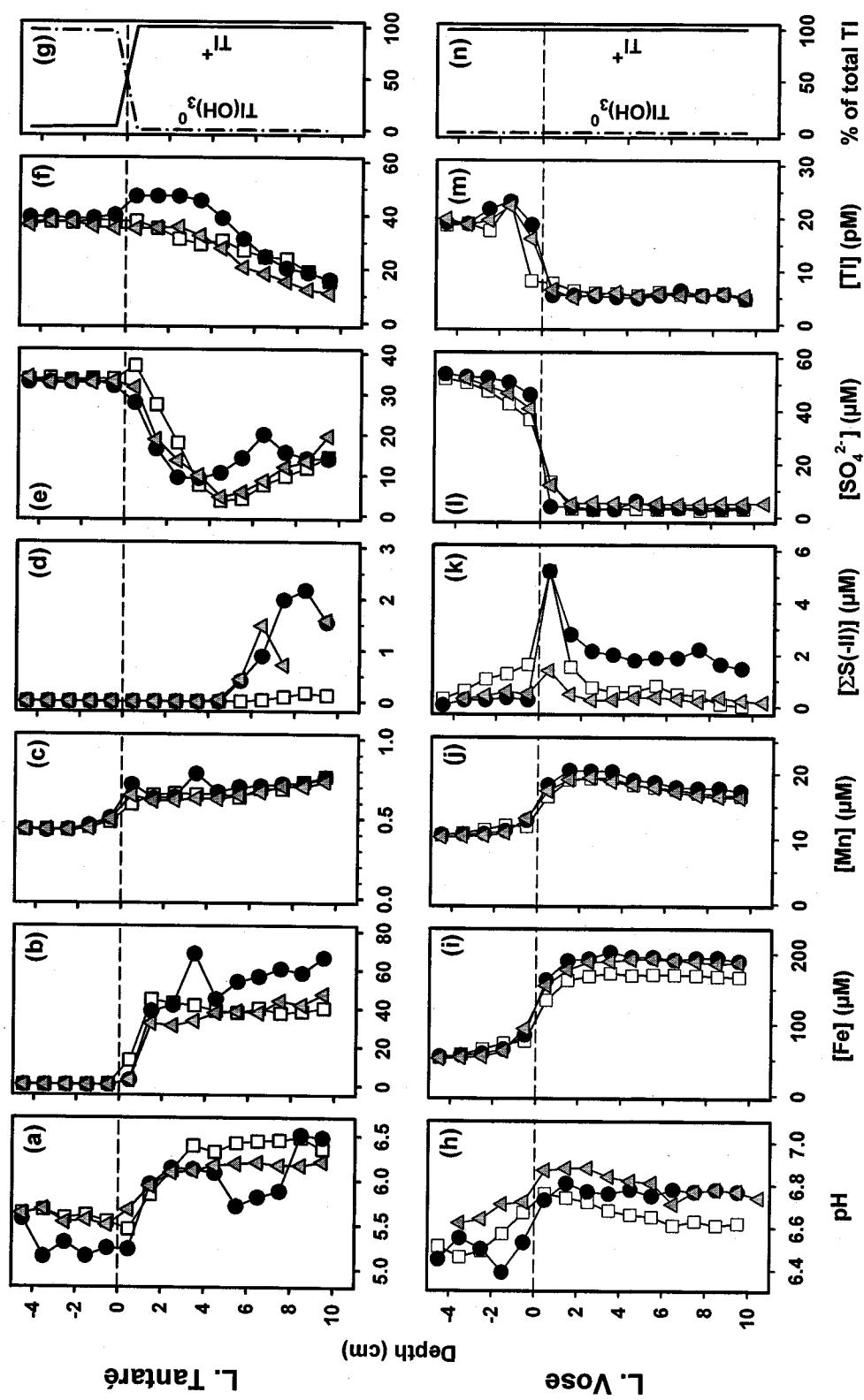
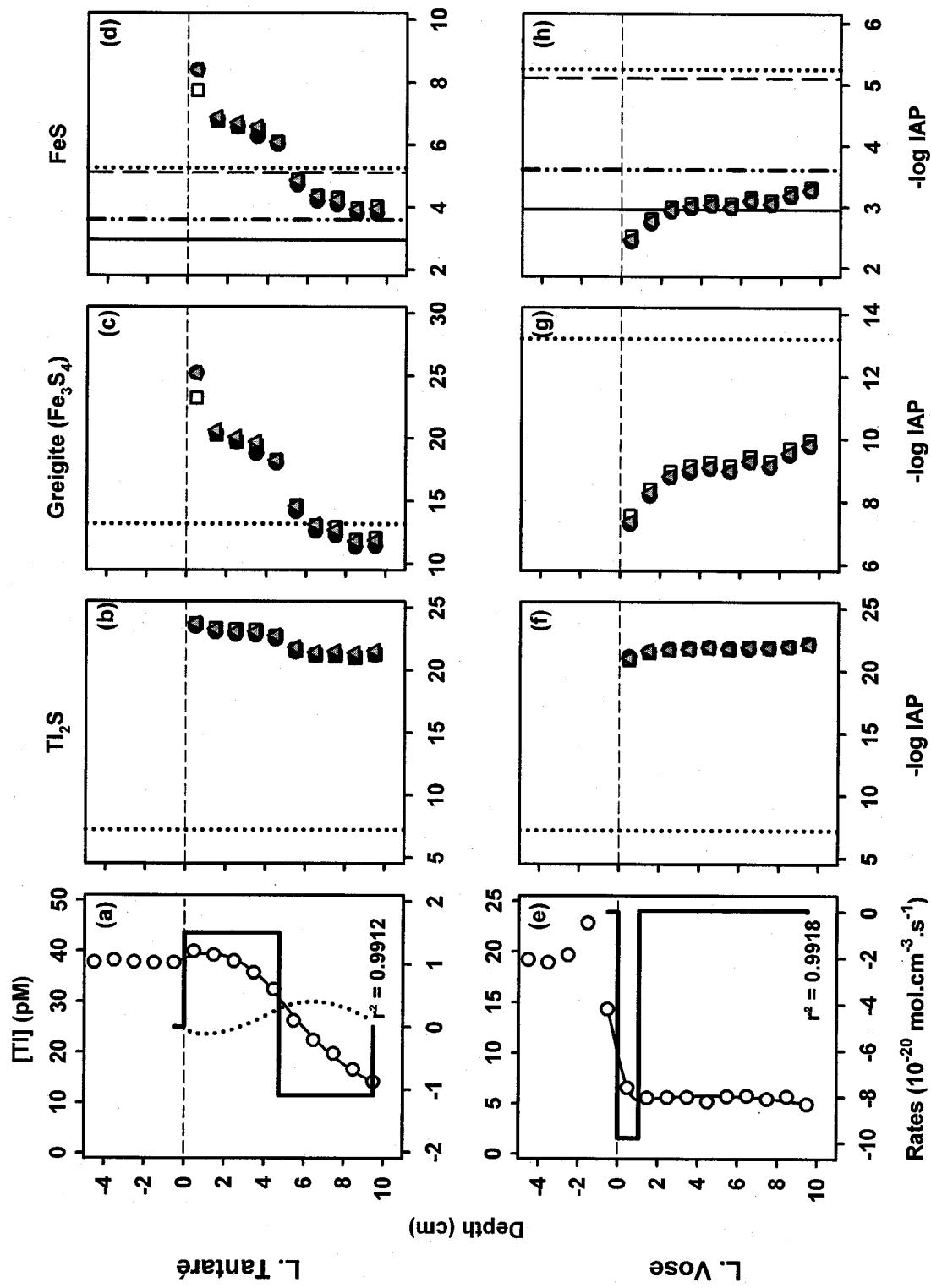


Figure 4



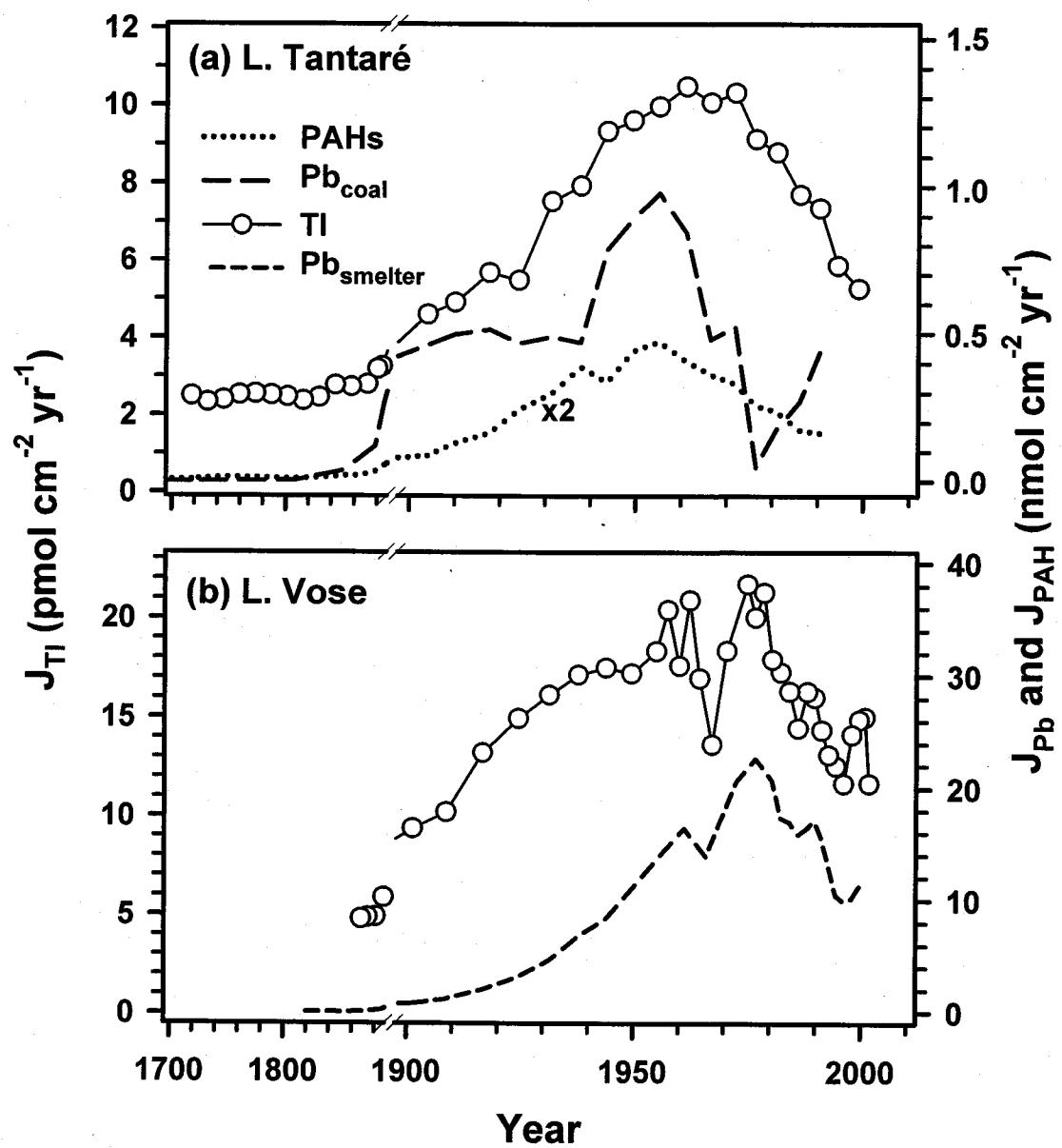


Figure 5

Deuxième article

HISTORY AND SOURCES OF INDIUM CONTAMINATION REVEALED FROM THE SEDIMENTS OF TWO CANADIAN SHIELD LAKES

Lucie Laforte, André Tessier et Charles Gobeil

(à soumettre à *Environmental Science and Technology*)

Contribution des auteurs :

- Lucie Laforte : Choix des éléments à étudier, échantillonnage, analyses, modélisation, calculs, rédaction initiale de l'article et préparation des figures et des tableaux.
- André Tessier : Choix des éléments à étudier, échantillonnage, interprétation des résultats, rédaction de l'article.
- Charles Gobeil : Choix des éléments à étudier, échantillonnage, interprétation des résultats, correction de l'article.

Résumé : Histoire et sources de la contamination en indium révélées par les sédiments de deux lacs du Bouclier canadien

Des carottes de sédiments datés (^{210}Pb) et des échantillons d'eau interstitielle provenant de deux lacs (le lac Vose, situé à proximité d'une fonderie de métaux et le lac Tantaré, près d'une grande ville) où le dépôt atmosphérique est la seule source anthropique d'indium ont été analysées pour ce métal et plusieurs autres variables géochimiques. Les profils verticaux de concentration d'indium dans l'eau interstitielle des deux lacs montrent la mobilité post-dépôt de l'indium, mais la modélisation diagénétique indique une contribution diagénétique négligeable aux profils d'indium dans les sédiments. Ces derniers représentent donc fidèlement la chronologie de déposition de l'indium dans ces deux lacs et permettent un suivi *a posteriori* à long terme de la contamination en indium. Le lac Vose présente un inventaire, un apport atmosphérique cumulatif et des flux de dépôt atmosphérique d'indium respectivement 53, 25 et 56 fois plus élevés que ceux du lac Tantaré. La chronologie de dépôt de l'indium au lac Vose correspond bien à celle du dépôt du plomb provenant de la fonderie Horne, à Rouyn-Noranda, tel qu'établi à l'aide des rapports des isotopes stables de Pb au cours d'une étude précédente, ce qui indique que la fonderie est la source majeure d'indium d'origine atmosphérique au site étudié. L'indium se présente donc comme un traceur potentiel des émissions de fonderies de métaux. Une diminution significative du dépôt atmosphérique d'indium au cours des 20 à 30 dernières années montre le succès des mesures de réduction des émissions atmosphériques mises en place au cours de cette période.

Abstract

Dated sediment cores (^{210}Pb) and interstitial water from two lakes (L. Vose, close to a metal smelter and L. Tantaré, close to a large city) where atmospheric deposition is the only source of anthropogenic indium were analyzed for this metal and several other geochemical variables. The vertical profiles of porewater In concentrations in both lakes show evidence of post-depositional mobility of In, but diagenetic modeling indicates that the diagenetic contribution to the solid In profile remains negligible. Thus, the solid In profiles represent accurately the chronology of In deposition in these two lakes and they provide *a posteriori* monitoring of long term indium contamination. Indium atmospheric deposition fluxes (56 \times), inventory (53 \times), and cumulative atmospheric input (25 \times) are much larger in L. Vose than in L. Tantaré. The chronology of In deposition in L. Vose agrees well with that of Pb originating from the smelter activities as identified with stable Pb isotopic ratios in a previous study, indicating that the smelter is a major source of atmospheric In. Indium has the potential to act as a tracer of atmospheric emissions from smelting activities. A significant decrease in indium deposition over the last 20-30 years indicates the success of measures to reduce atmospheric metal emissions.

Keywords

Indium, lake sediments, diagenesis, smelter, modeling, porewaters.

1. Introduction

Indium, a trivalent metal of group 13, used mainly in alloys, low melting point solders and high-technology products (thermistors, rectifiers, photoconductors), is commonly found in copper, nickel, lead, tin and zinc ores (Alfantazi and Moskalyk, 2003). It is emitted to the atmosphere mainly during smelting of these ores, but also as a result of refuse incineration (Asami et al., 1990; Biegalski and Hopke, 2004; Germani et al., 1981; Greenberg et al., 1978; Pacyna and Pacyna, 2001). Indium contamination originating presumably from a smelter was detected in aerosols collected at large distances (400 - 1000 km) from this source (Sturges and Barrie, 1989; Hopper and Barrie, 1988). More recently, Telmer et al. (2004) reported that In concentrations in snowpacks decreased with distance from the same smelter over more than 50 km. These studies indicate that indium is dispersed in the environment, but the importance of atmospheric contamination and how it varied with time are largely unknown.

Lake sediments have the potential to record metal deposition chronologies, thus providing *a posteriori* monitoring of long term trends in metal contamination and allowing to distinguish between natural and anthropogenic contributions. The correct interpretation of sedimentary records is, however, not trivial; it requires a comprehensive dataset to understand the contribution of diagenesis and great care in selecting appropriate sampling sites.

In this study, we measured indium and several other geochemical variables in porewater and sediments to establish the deposition chronologies of this metal in two Canadian Shield lakes: L. Vose ($48^{\circ}28'N$, $78^{\circ}50'W$) near the Horne Cu smelter in Rouyn-Noranda, and L. Tantaré ($47^{\circ}04'N$, $71^{\circ}32'W$), 700 km away from the smelter, but close to an urban center. These lakes are contaminated only by the atmosphere since their drainage basin is uninhabited; they were selected for their large lake:watershed surface area ratio to reveal atmospheric In contribution. These watersheds have not been affected by wildfires or wood harvesting for at least the last 100 yr, which minimizes variations in

sediment accumulation rates. Sediment mixing has also been shown to be negligible at the sampling sites (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002; Gallon et al., 2004; Laforte et al., 2005). Given the above-described properties of these lakes, only variations in atmospheric In deposition and diagenetic reactions that add In to or remove it from the sediments contribute to the shape of the sedimentary In record.

We have shown recently that the sedimentary diagenetic In concentration ($\{In\}_{diag}$) due to reactions can be estimated as follows (Laforte et al., 2005):

$$\{In\}_{diag} = - \int_{x=0}^{x=x_i} R_{net}^{In} \frac{\phi}{mv_s} dx \approx - \sum_{x=0}^{x=x_i} R_{net}^{In} \frac{\phi}{mv_s} \Delta x \quad (1)$$

where x (cm) is depth (positive downward), x_i is the mean depth of a sediment slice, R_{net}^{In} ($\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) is the net rate of indium production to ($R_{net}^{In} > 0$) or consumption from ($R_{net}^{In} < 0$) porewaters by chemical reactions, ϕ is porosity, m (g cm^{-3}) is the sediment dry mass in a depth interval and v_s (cm s^{-1}) is the burial rate. Equation 1 derives from the coupling between the rates of reactions of indium in the solid phase (dissolution/fixation) and those in porewaters (production/consumption). In this work, we use the same approach to evaluate the contribution of $\{In\}_{diag}$ to the sedimentary indium profile.

2. Experimental Section

Our measurements of sediment In, $\{In\}$, and porewater In, $[In]$, described below were obtained from cores and porewater samples collected (Laforte et al., 2005) at deep sites in lakes Tantaré and Vose. Details on the characteristics of these lakes, on the sampling techniques used, as well as on the analyses carried out on the sediments (Al, Ca, Fe, Mn, Ti, organic carbon, ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{241}Am) and porewaters (pH, Ca, Fe, Mg, Mn, sulfide, SO_4^{2-} , organic and inorganic carbon) are given elsewhere (Laforte et al. 2005).

Sediments of both lakes have a high porosity (≥ 0.95) and the sediment mass accumulation rates obtained with the CRS (constant rate of supply) model (Robbins, 1978) in L. Vose ($R_m = 7.8\text{-}16.4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) are about twice those in L. Tantaré (3.5-6.7 $\text{mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$).

Indium was measured in sediments (total digestion of 0.25 g of dry sediment) and porewaters by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS, Thermo Instrument X7) using Rh as an internal standard and an indium ICP-MS standard (Delta Scientific Laboratory Products Ltd) for calibration. The isotope ^{115}In (96 % of In) was used for measurements and correction was made for ^{115}Sn isobaric interference by monitoring ^{118}Sn . Detection limits, expressed as three times the standard deviation of replicate analyses of a sample of low concentration, were of 0.6 pM for porewaters ($n = 9$) and 0.03 nmol g^{-1} for sediments ($n = 10$). Analyses of the National Institute of Standards and Technology (NIST) material NIST 2711 (Montana soil, moderately contaminated) was within 10% of the reported (non-certified) value, and within 35% when the digestion solution was diluted to meet the In concentration range in porewaters. Precision, expressed as the coefficient of variation for the digestion of replicate ($n = 11$) aliquots of NIST 2711 was 0.5%; it was 9.5% ($n = 24$) for the dilute digestion solution. Indium speciation in porewaters was calculated with the software MINEQL+ (Schecher and McAvoy, 1998), the database of which was updated with equilibrium constants given in the Supporting Information.

3. Results and Discussion

Indium concentration and diagenesis

The {In}-depth profiles for lakes Tantaré and Vose are shown in Fig. 1. For L. Tantaré (Fig. 1a), the measured {In} has been corrected for diagenetic Fe oxyhydroxydes enrichment in the top 5.5 cm of the core (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002; Laforte et al., 2005); the correction amounts to a maximum of 8.5 % at the sediment surface and becomes negligible below about 5 cm. In this lake, {In} is constant at $0.42 \pm 0.04 \text{ nmol g}^{-1}$ below 10.5 cm (1879 ± 20), increases to a maximum of 1.33 nmol g^{-1} at 2.25-3.25 cm (1981 ± 0.8 to 1972 ± 1) and then decreases to 1.12 nmol g^{-1} at the sediment surface. In L. Vose (Fig. 1b), the measured {In} is constant at $0.4 \pm 0.1 \text{ nmol g}^{-1}$ below 20 cm (1898 ± 5), increases to a maximum of 42.9 nmol g^{-1} at 7 cm (1980 ± 0.4), and then decreases to become constant at $9.6 \pm 0.3 \text{ nmol g}^{-1}$ in the top 1.25 cm of the core (2000 ± 0.2 to 2002). Natural (background) {In} is similar in both lakes, but the maximum {In} in L. Vose is 30 times higher than in L. Tantaré.

Figure 2 shows the overlying water and porewater In concentration and speciation depth profiles for both lakes; in each case, the three replicate profiles are consistent. To our knowledge, no other porewater indium concentration profile has been reported previously. The overlying water of L. Vose (Fig. 2b) contains $92 \pm 11 \text{ pM}$ of In, a value which is one to two orders of magnitude higher than those of Asian rivers (Alibo et al., 1998); in contrast, the overlying water of L. Tantaré (Fig. 2a) shows below-detection limit values. According to thermodynamic calculations, the species In(OH)_3^0 largely dominates in the overlying and porewaters of both lakes (figures 2c and 2d); this finding is in agreement with the predictions of Turner et al. (1981) for freshwater at pH 6. Other important species are In(OH)_2^+ , especially in L. Tantaré where it reaches up to 10% because of its lower pH, and In(HS)^{2+} which amounts up to a few percents. The [In] profiles clearly show a post-depositional mobilization and redistribution of this metal in the sediments column of both lakes due to chemical reactions; also, the positive [In]

gradients at the sediment-water interface (SWI) of L. Tantaré indicate that some In is lost to the overlying water. We estimate below the importance of these diagenetic reactions in shaping the {In} profiles shown in Fig. 1.

The observed porewater In concentration depth profiles (Figs. 2a and 2b) are the net result of (i) transport of In species in porewaters; and (ii) reactions that release indium to or remove it from porewaters. To obtain the reaction rates required in Eqn 1 to calculate $\{In\}_{diag}$, we used a diagenetic transport-reaction model expressed by the following one-dimensional mass balance equation (Boudreau, 1997):

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

where t is the time (s), D_s ($= \phi^2 D_w$) is the effective diffusion coefficient of indium in sediments ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), i.e., the molecular diffusion coefficient (D_w) of the major In species, corrected for tortuosity and temperature; D_B is the biodiffusion (bioturbation) coefficient in sediments ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), and α is the bioirrigation coefficient (s^{-1}). Equation 2 takes into account diffusion, bioturbation and bioirrigation, but not advective fluxes; however, the low values of the Peclet number (L. Tantaré, 0.003; L. Vose, 0.008) indicate that advective fluxes due to burial and compaction should be negligible (Boudreau, 1997).

We used the computer code PROFILE (Berg et al., 1998) to solve Eq. (2) numerically for R_{net}^{In} , assuming steady state ($(\partial [In] / \partial t)_x = 0$) for the porewaters, using our measured values of ϕ and the average ($n = 3$) [In]-depth profiles for each lake. The D_w value was estimated to be $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ at 4°C for $In(OH)_3^0$, based on values for other neutral complexes, excluding dissolved gases, given in Boudreau (1997). For L. Tantaré, we used the D_B value ($2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$) estimated by Alfaro-De la Torre and Tessier (2002), and we assumed that α varies linearly from α^0 at the SWI to zero at 10 cm, where α^0 ($= 6.87 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) was calculated as (Boudreau, 1984):

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

where r_1 , the radius of an animal's tube, is 0.1 cm, r_2 , half the distance between adjacent animal tubes is 1.5 cm, and $r_a = r_2/2 = 0.75$ cm (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002). For L. Vose, we assumed that D_B and α were equal to 0.

Figures 2e and 2f show the fit to the average [In] data points and the depth profiles of net production/consumption rates for both lakes; Fig. 2e also displays, for L. Tantaré, the depth profile of the irrigation rate. The R_{net}^{In} values are given in Table 1. L. Tantaré (Fig. 2e) shows only one production zone, whereas L. Vose (Fig. 2f) displays three zones of alternating In production and consumption. The R_{net}^{In} values obtained with PROFILE were used in Eq. 1 to calculate $\{In\}_{diag}$ which is shown in Fig 1. In L. Tantaré, these values correspond to 0.078 nmol g⁻¹ below 10 cm (grossly the pre-industrial period) and to 0.004-0.073 nmol g⁻¹ above, whereas in L. Vose, they are 0.57 nmol g⁻¹ below 10 cm and 0.09-0.84 nmol g⁻¹ above. Subtracting these values of $\{In\}_{diag}$ from the measured In concentrations, to obtain an estimate of the historical indium concentration ($\{In\}_{hist}$), does not change significantly the shape of the solid indium profiles (Fig. 1). Thus, the measured {In} profiles can be considered as reasonably accurate records of In deposition history in the two lakes.

Our estimated $\{In\}_{diag}$ are probably maximum figures for two reasons. First, the D_w value used in the calculation was that for $In(OH)_3^0$ whereas part of In is probably associated with humic substances. Complexes of In with humic substances are unknown; however, Al(III), a metal of the same family, is known to form strong complexes with these ligands (Tipping, 2002). Using a value of $D_w = 1.4 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹ at 4 °C for fulvic acids (Lead et al., 2000) as an estimate for the diffusion coefficient of In-humic substances complexes reduces the $\{In\}_{diag}$ by 50% in L. Tantaré and 86% in L. Vose. Second, [In] are higher in L. Vose (Fig. 2b) than in L. Tantaré (Fig. 2a) and comparison of Figs. 1b and 2b indicate coincident maxima of {In} and [In] at 7 cm depth in L. Vose; these observations suggest that L. Vose's distribution of porewaters In is related to the distribution of solid In in its sediments. In our modeling calculations, we assume steady state and we use [In] profiles at the time of sampling, which probably show higher In concentrations (and gradients) than during the pre-industrial period.

To further test the robustness of PROFILE predictions, we varied the [In] values (average \pm one standard deviation) and the density of benthic animals from 0 to 2000 (in L. Tantaré only). The results of this test are shown in the Supporting Information. In the worst case, the diagenetic contribution was increased by $\leq 0.05 \text{ nmol g}^{-1}$ ($\leq 10\%$) in L. Tantaré and $\leq 0.5 \text{ nmol g}^{-1}$ in L. Vose. In both cases, the shape of the {In} profile was not significantly modified by diagenesis.

Indium inventories, fluxes, and sources

The cumulative atmospheric inputs of In (or total amounts of In delivered to the lakes from the atmosphere per unit surface area; $I_{\text{atm}}^{\text{In}}$) were calculated as (Kada and Heit, 1992):

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

where $A(\text{In})$ and $A(210\text{Pb})$ are the inventories of anthropogenic In and unsupported ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$) at the sampling sites, respectively, and $I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$ is the cumulative atmospheric input of ^{210}Pb obtained from inventories of $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ in Eastern Canada soils (Cornett et al., 1984). The anthropogenic In concentrations ($\{\text{In}\}_{\text{an}}$) required to calculate $A(\text{In})$ were obtained by subtracting the pre-industrial sediment In concentrations from the measured {In}. Calculation of $I_{\text{atm}}^{\text{In}}$ allows comparison to be made among lakes because it corrects for processes such as sediment focussing, loss by the lake outflow and input from the watershed, whose intensity varies among lakes. It assumes, however, that In behaves similarly to ^{210}Pb (or Pb, if we assume that ^{210}Pb and Pb have a similar behavior) in the processes leading to its deposition to the sediment surface; this assumption is reasonable since both metals are strongly bound to particles. For example, the K_d values ($=\{\text{X}\}/[\text{X}]$) at the SWI of L. Tantaré are 2284 L g^{-1} for In and 350 L g^{-1} for Pb; in L. Vose, they are 87 L g^{-1} for In and 100 L g^{-1} for Pb. The values of $A(\text{In})$, $A(210\text{Pb})$, $I_{\text{atm}}^{\text{In}}$ and $I_{\text{atm}}^{210\text{Pb}}$ are shown in Table 2 for the two lakes.

The burial fluxes of In (J_{In}^{b} ; $\text{mol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) were calculated as:

$$J_{In}^b = \{In\} \cdot R_m \quad (5)$$

where R_m is the sediment mass accumulation rate ($\text{g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$); these fluxes are shown in Fig. 3.

Both lakes show comparable pre-industrial (≤ 1880) burial fluxes (L. Vose, $2.3 \pm 0.2 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; L. Tantaré, $1.6 \pm 0.1 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). However, maximum In burial flux is more than $70\times$ higher in L. Vose ($652 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in 1979) than in L. Tantaré ($9.09 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in 1972). Atmospheric deposition fluxes (J_{In}^{atm}) were estimated by replacing $\{In\}$ by $\{In\}_{an}$ in equation 5 and multiplying by the ratio $I_{atm}^{210\text{Pb}} / A(210\text{Pb})$ given in Table 2. We obtained maximum J_{In}^{atm} of $6.8 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ for L. Tantaré and $382 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ for L. Vose, i.e., a value $56\times$ higher than in L. Tantaré. Comparison in Fig. 3a of In fluxes in L. Vose with those of Pb attributed to the Horne smelter in the same lake, as determined using stable Pb isotopic ratios (Gallon et al., 2005b), indicates close similarities; a highly significant ($r^2 = 0.80$; $n = 31$) linear correlation between the two fluxes is found. This information, as well as the higher fluxes and inventory observed in L. Vose compared to L. Tantaré point to the smelter as a main source of atmospheric indium. The 5-fold decrease in the indium fluxes since 1979 ± 0.4 attests of the success of the measures taken to reduce the smelter atmospheric emissions since the 1980s.

The In fluxes in L. Tantaré (Fig. 3b) do not show the same temporal variation as those in L. Vose (Fig. 4a), indicating that the smelter is not a major source of indium to this lake. In a series of aerosol samples collected in Forêt Montmorency (about 42 km from L. Tantaré), the indium concentration was highest in samples collected when air masses had passed near Rouyn-Noranda or Sudbury, another mining and smelting area (Hopper and Barrie, 1988); our results suggest that these episodic events do not influence the In atmospheric loading in L. Tantaré. The In fluxes in L. Tantaré appear correlated with those of lead originating from leaded gasoline and industry ($J_{Pb}^{gas+ind}$) reported by Gallon et al. (2005a) on the basis of stable Pb isotopic ratios. Indium is known to be present in small proportions in lead minerals and there is a possibility that it could have

been present in lead additives used in gasoline; this point remains, however, to be demonstrated.

Acknowledgments

We thank R. Carignan for sediment dating and L. Rancourt, R. Rodrigue, P. Marcoux, R. Quirion and C. Gallon for their technical assistance. Funding is acknowledged from the Natural Science and Engineering Research Council of Canada, the Ontario Power Generating Company, and the Mining Association of Canada. Permissions from the Québec Ministry of the Environment to work in the Tantaré ecological reserve and from the Aiguebelle National Park are gratefully acknowledged.

Supporting information available

Thermodynamic equilibrium constants used to calculate indium speciation; robustness of the transport-reaction model predictions.

References

- Alfantazi, A. M.; Moskalyk, R. R. Processing of indium: A review. *Minerals Engineer.* **2003**, 16, 687-694.
- Alfaro-De La Torre, M.C.; Tessier, A. Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, 66 (20), 3549-3562.
- Alibo, D.S.; Amakawa, H.; Nozaki, Y. Determination of indium in natural waters by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.)* **1998**, 107 (4), 359-366.
- Asami, T.; Yoshino, A.; Kubota, M.; Gotoh, S. Background level of indium and gallium in soil with special reference to the pollution of the soils from zinc and lead smelters. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **1990**, 153 257-259.
- Berg, P.; Risgaard-Petersen, N.; Rysgaard, S. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* **1998**, 43 (7), 1500-1510.
- Biegalski, S.R.; Hopke, P.K. Total potential source contribution function analysis of trace elements determined in aerosol samples collected near Lake Huron. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38 (16), 4276-4284.
- Boudreau, B.P. On the equivalence of nonlocal and radial diffusion models for porewater irrigation. *J. Mar. Res.* **1984**, 42 731-735.
- Boudreau, B.P. *Diagenetic Models and Their Implementation*, Springer-Verlag: New York, 1997.
- Cornett, R.J.; Chant, L.; Link, D. Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes. *Water Pollut. Res.* **1984**, 19 97-109.
- Gallon, C.; Tessier, A.; Gobeil, C.; Alfaro-De La Torre, M.C. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, 68, 3531-3545.
- Gallon, C.; Tessier, A.; Gobeil, C.; Beaudin, L. Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian lake: Inferences from stable Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005a** (accepted).

- Gallon, C.; Tessier, A.; Gobeil, C.; Carignan, R. An historical perspective of Pb emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environ. Sci. Technol.* **2005b** (in preparation).
- Germani, M.S.; Small, M.; Zoller, W.H.; Moyers, J.L. Fractionation of elements during copper smelting. *Environ. Sci. Technol.* **1981**, 15 (3), 299-305.
- Greenberg, R.R.; Zoller, W.H.; Gordon, G.E. Composition and size distribution of particles released in refuse incineration. *Environ. Sci. Technol.* **1978**, 12 (5), 566-573.
- Hopper, J.F.; Barrie, L.A. Regional and background aerosol trace elemental composition observed in eastern Canada. *Tellus* **1988**, 40B (5), 446-462.
- Kada, J.; Heit, M. 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* **1992**, 246, 231-241.
- Laforte, L.; Tessier, A.; Gobeil, C.; Carignan, R. Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005** (submitted).
- Lead, J. R.; Wilkinson, K. J.; Starchev, K.; Canonica, S.; Buffle, J. Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: Role of solution conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 1365-1369.
- Pacyna, J.M.; Pacyna, E.G. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* **2001**, 9 (4), 269-298.
- Robbins, J. A. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*; Nriagu, J. O., Ed.; New York: Elsevier, **1978**.
- Schecher, M.E.; McAvoy, D. *MINEQL+*. Environmental Research Software: Hallowell, ME, **1998**.
- Sturges, W.T.; Barrie, L.A. 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.* **1989**, 23 (8), 1645-1657.
- Telmer, K.; Bonham-Carter, G.F.; Kliza, D.A.; Hall, G.E.M. The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: Evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, 68 (14), 2961-2980.

Tipping, E. *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press. 2002.

Turner, D.R.; Whitfield, M.; Dickson, A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1981, 45, 855-881.

Table 1 Net reaction rate for the production (positive value) of indium to or its consumption (negative value) from porewaters of Lakes Tantaré and Vose

Lake	Zone	Depth interval (cm)	R_{net}^{In} (10^{-20} mol cm $^{-3}$ s $^{-1}$)
Tantaré	1	0-9.50	0.134
Vose	1	0-4.75	-7,77
	2	4.75-7.92	10,9
	3	7.92-9.50	-12,6

Table 2 Inventories and cumulative atmospheric inputs of indium and unsupported ^{210}Pb

		L. Tantaré	L. Vose
A(^{210}Pb)	Bq cm $^{-2}$	0.354 ^a	0.753 ^c
I _{atm} ^{210}Pb	Bq cm $^{-2}$	0.44 ^b	0.44 ^b
A(Indium)	nmol cm $^{-2}$	0.303	16.0
I _{atm} Indium	nmol cm $^{-2}$	0.376	9.33
Pre-industrial J _{ln} ^{net}	pmol cm $^{-2}$ yr $^{-1}$	1.6 ± 0.1	2.3 ± 0.2
Maximum J _{ln} ^{net}	pmol cm $^{-2}$ yr $^{-1}$	9.09	652

^a From Gallon et al (2004)

^b From Cornett et al. (1984)

^c From Gallon et al (2005b)

Figure Captions

- Figure 1.** Depth distribution of measured (○), diagenetic (◇), and historical (●) sedimentary indium concentrations in lakes (a) Tantaré and (b) Vose. Estimated historical In concentrations were obtained by subtracting diagenetic from measured In concentrations.
- Figure 2.** Depth distribution of porewater In (a and b) measured concentration and (c and d) speciation in lakes Tantaré (upper panels) and Vose (lower panels); the various symbols in panels a and b are for replicate profiles. Panels e and f compare the average ($n = 3$) measured In concentrations in porewaters (○) with the values predicted by PROFILE (thin solid line following the points) and show the consumption/production rate (thick vertical broken line) and the irrigation rate (vertical dotted line). The horizontal dashed line in each panel is the SWI.
- Figure 3.** Comparison of the fluxes of (●) indium in lakes Vose (panel a) and Tantaré (panel b) with those of Pb at the same sites, attributed, on the basis of stable Pb isotopic ratios, to the Horne smelter (▽, panel a; data from Gallon et al, 2005b) or to leaded gasoline use and industry (△, panel b; data from Gallon et al, 2005a).

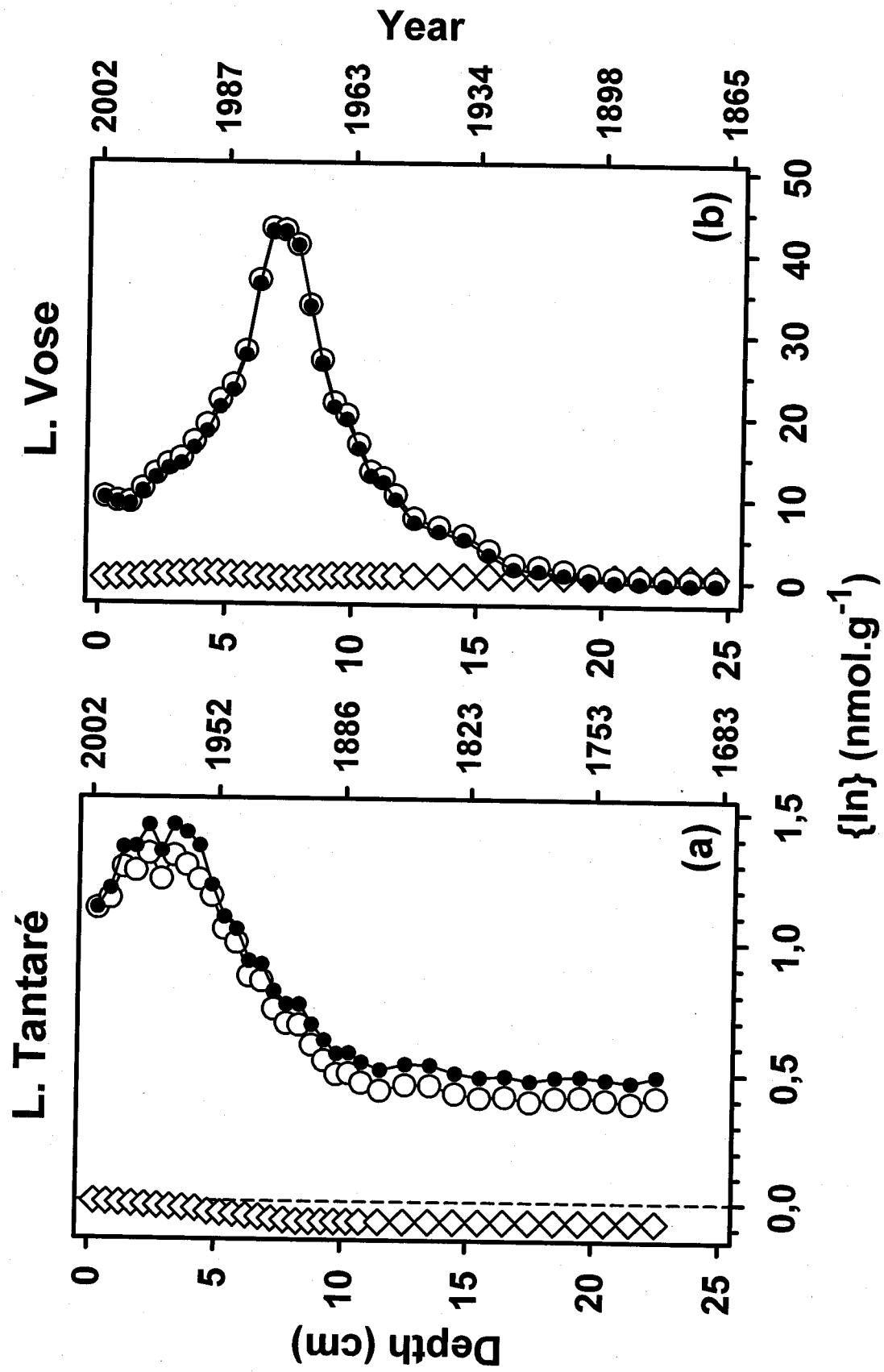


Figure 1

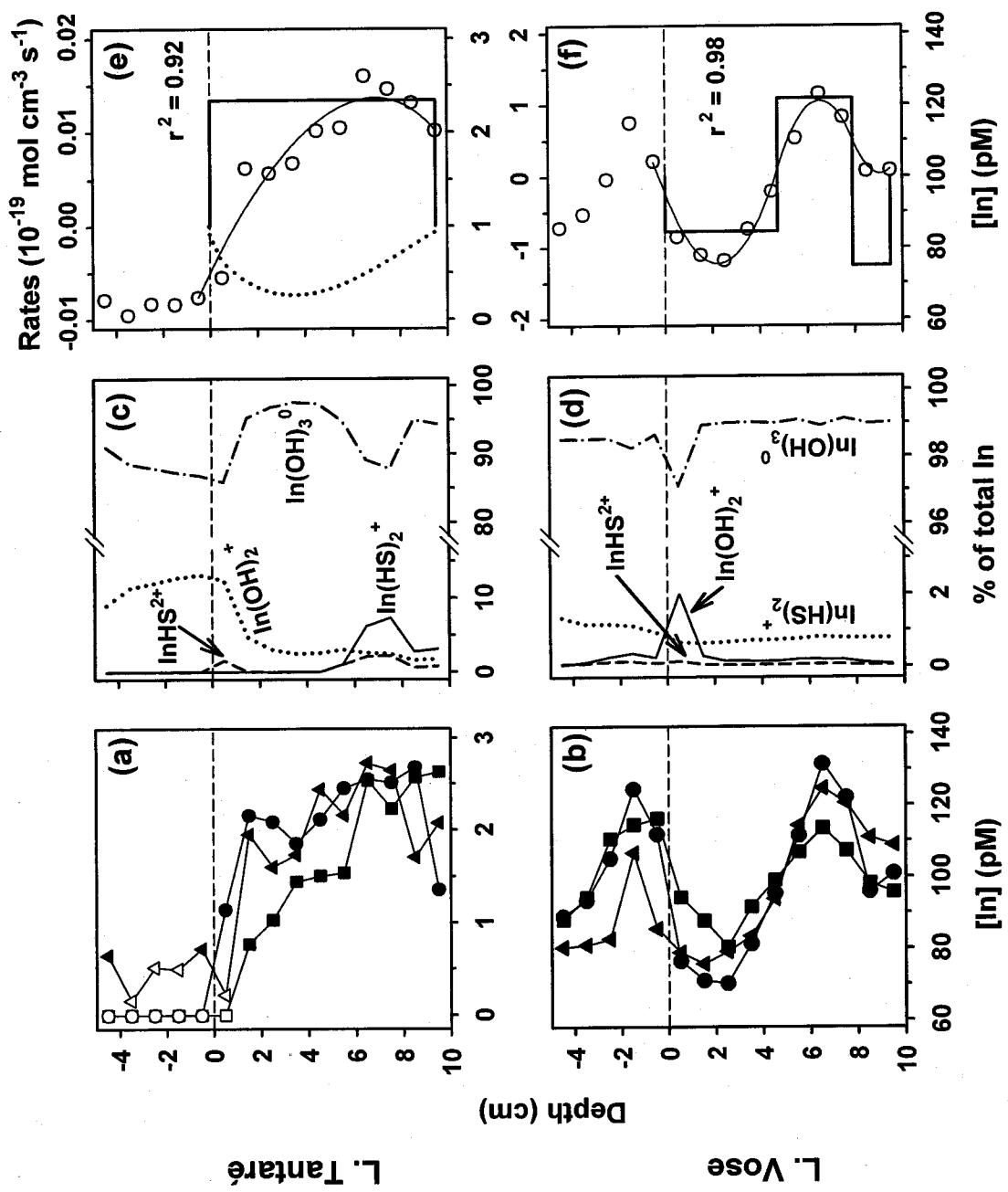


Figure 2

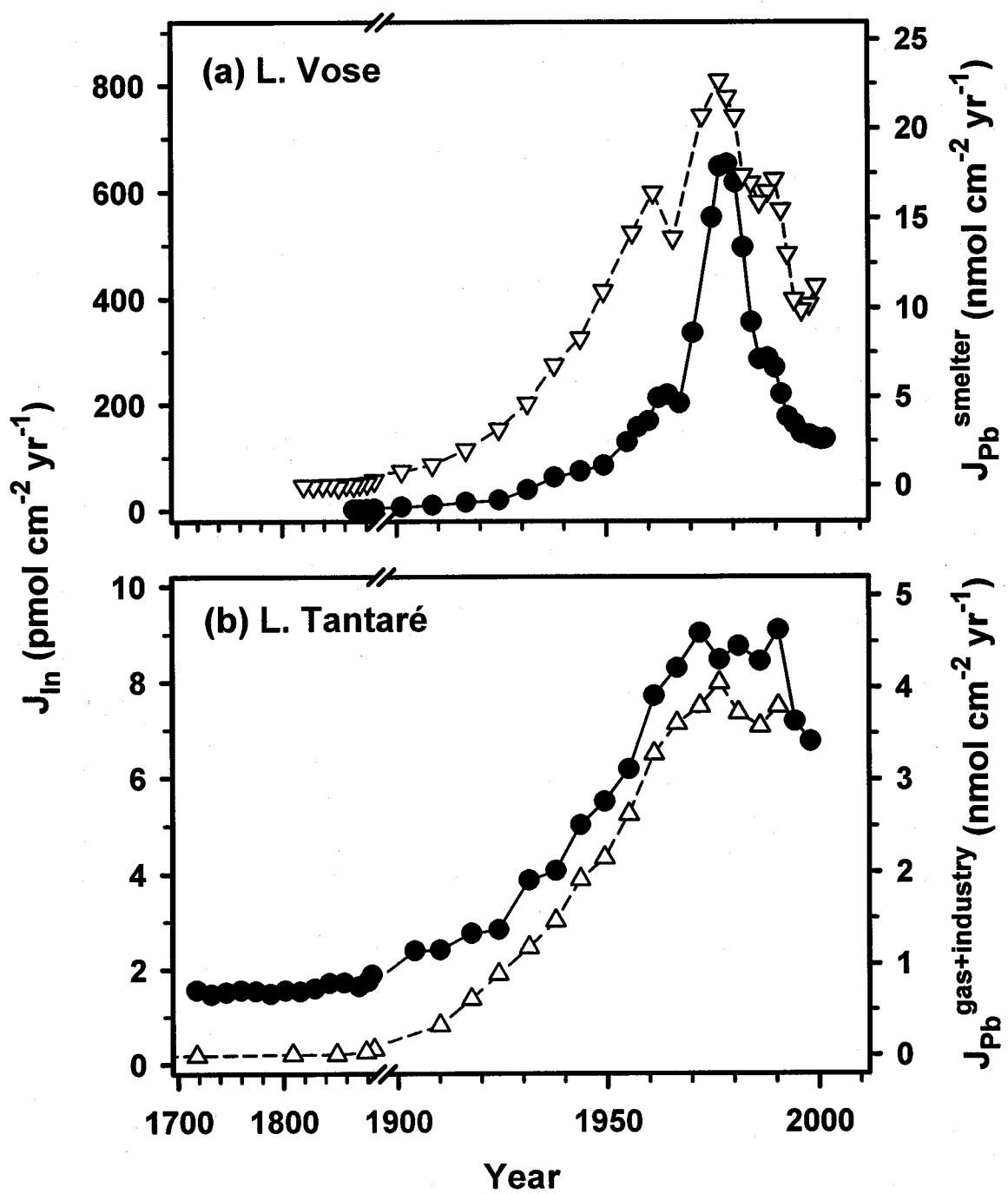


Figure 3

Supporting Information

Table S1 Thermodynamic equilibrium constants used to calculate indium speciation

Reaction	log K	Reference
$\text{In}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{InCl}^{2+}$	2.4	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + 2 \text{Cl}^- = \text{InCl}_2^+$	3.44	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + 3 \text{Cl}^- = \text{InCl}_3^0$	4.3	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + \text{NO}_3^- = \text{InNO}_3^{2+}$	0.18	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + 2 \text{NO}_3^- = \text{In}(\text{NO}_3)_2^+$	-0.31	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + \text{HS}^- = \text{InHS}^{2+}$	10.5	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + 2 \text{HS}^- = \text{In}(\text{HS})_2^+$	17.1	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{InSO}_4^+$	1.74	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + 2 \text{SO}_4^{2-} = \text{In}(\text{SO}_4)_2^-$	2.6	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-} = \text{In}(\text{SO}_4)_3^{3-}$	3	IUPAC, 2001
$\text{In}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{InOH}^{2+} + \text{H}^+$	-4.53	Martell and Smith, 2001
$\text{In}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{In}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+$	-7.8	Martell and Smith, 2001
$\text{In}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{In}(\text{OH})_3^0 + 3 \text{H}^+$	-12.4	Martell and Smith, 2001
$\text{In}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{In}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$	-22.1	Martell and Smith, 2001
$2 \text{In}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{In}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}^+$	-4.8	Martell and Smith, 2001
$4 \text{In}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{In}_4(\text{OH})_4^{8+} + 4 \text{H}^+$	-8.2	Martell and Smith, 2001
$4 \text{In}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{In}_4(\text{OH})_6^{6+} + 6 \text{H}^+$	-12.9	Martell and Smith, 2001
$\text{In(OH)}_{3(s)} + 3 \text{H}^+ = \text{In}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	8.65	IUPAC, 2001
$\text{In}_2\text{S}_{3(s)} + 3 \text{H}^+ = 2 \text{In}^{3+} + 3 \text{HS}^-$	29.14	IUPAC, 2001
$\text{In}_2\text{O}_{3(s)} + 6 \text{H}^+ = 2 \text{In}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	15.46	IUPAC, 2001
$\text{H}_2\text{S} = \text{HS}^- + \text{H}^+$	11.96	Schecher and McAvoy, 1998

Table S2 Robustness of model predictions for L. Tantaré

<i>S. coracina</i>	[In] ^a	D _w	r ²	Variation in R _{net} ^{In} %
(individuals m ⁻²)		10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹		%
1080	avg	0.14	0.93	-49.7
1080	avg + 1σ	1.0	0.83	1.51
1080	avg - 1σ	1.0	0.85	4.92
2000	avg	1.0	0.93	57.7
0	avg	1.0	0.92	-40.3
2000	avg + 1σ	1.0	0.82	54.0
0	avg - 1σ	1.0	0.83	-37.1

^a avg = average.

Table S3 Robustness of model predictions for L. Vose

[In] ^a	D_w	r^2	Variation in R_{net}^{ln} (%)		
			Zone 1	Zone 2	Zone 3
avg + 1 σ ^b	1.0	0.96	1.52	49.3	94.2
avg - 1 σ	1.0	0.99	-16.7	0.276	26.1
avg	0.14	0.98	-86.0	-86.0	-86.0

^a avg = average.

^b For L. Vose model results using [In] = avg + 1 σ , the position of the zones are as follow: zone 1: 0-5.43 cm, zone 2: 5.43-8.14 cm, zone 3: 8.14-9.50 cm. In all other tests, the position remained as indicated in Table 2.

Robustness of the transport-reaction model predictions

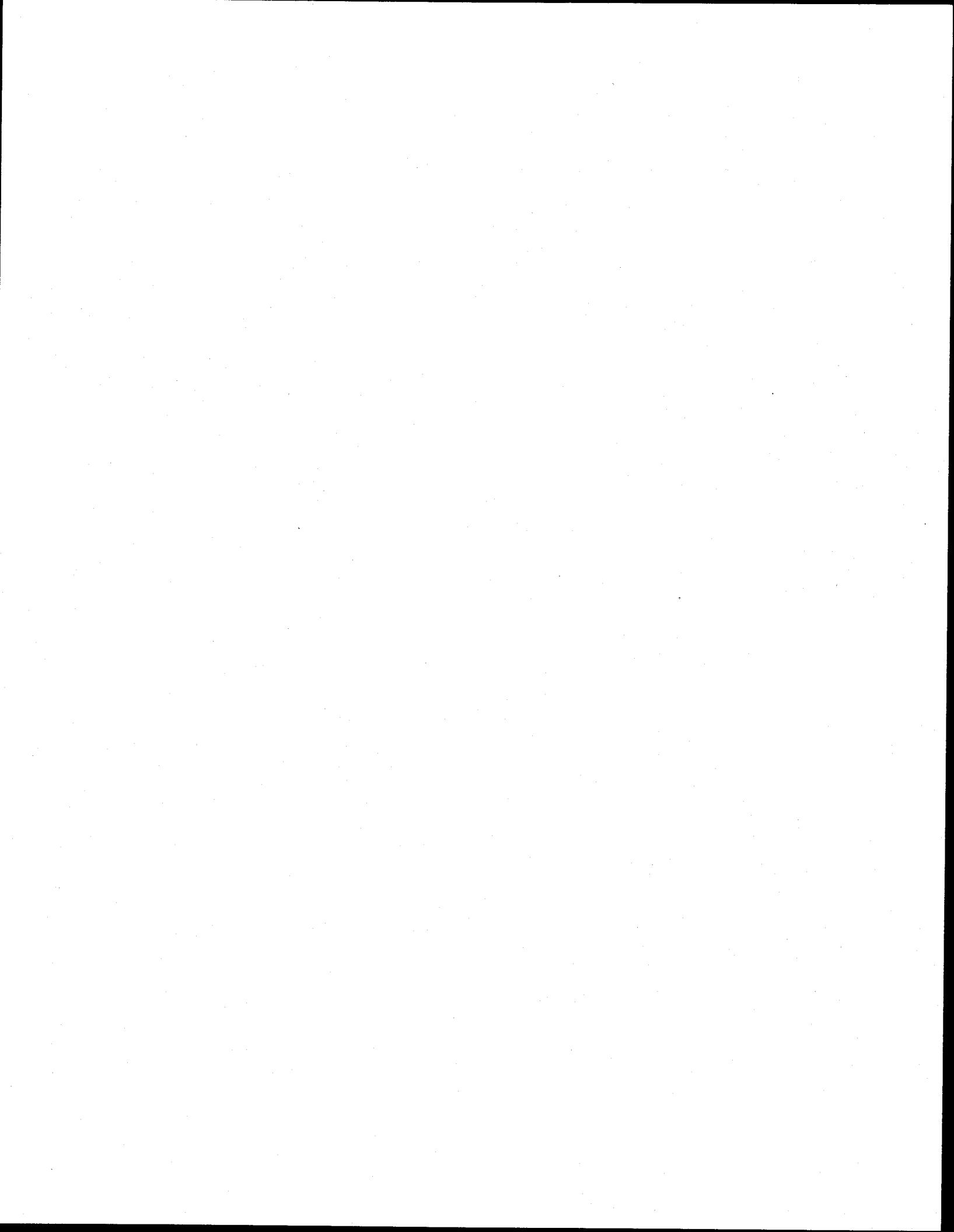
To test the robustness of the transport-reaction model predictions, we recalculated R_{net}^{ln} after changing [In] (\pm SD), D_w (lowered to the value for fulvic acids at pH=6 and 4°C, i.e., $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), the density of *S. coracina* (L. Tantaré only: from 0 to 2000 individuals m^{-2}), or a combination of these variables. Tables S2 and S3 show the r^2 of the [In] fit and the variation of R_{net}^{ln} relative to the values given in Table 2 (main text) for various combinations of input variables. The quality of the fit is little affected by the changes in diffusion coefficient or chironomid density. Changing [In] can change the shape of the profile (since SD is not constant over the [In] range), which either produces lower r^2 values (L. Tantaré; Table S2) or changes the position of the consumption and production zones (L. Vose, see below). Using the D_w value of fulvic acids instead of that of In(OH)_3^0 decreases the R_{net}^{ln} by 86 % for L. Vose (Table S3) and 50% for L. Tantaré (Table S2). For L. Tantaré (Table S2), varying the density of chironomids also induces significant variations in R_{net}^{ln} (40-58 %), whereas changing [In] produces smaller variations in R_{net}^{ln} (<5 %). For L. Vose (Table S3), the variation in R_{net}^{ln} due to changing

[In] can exceed 94 % when the shape of the [In] depth profile is modified compared to that obtained with average [In]. Combining changes in D_w and chironomid density produces roughly additive effects on R_{net}^{In} , whereas combining [In] changes with other variations mainly lowers the quality of the fit.

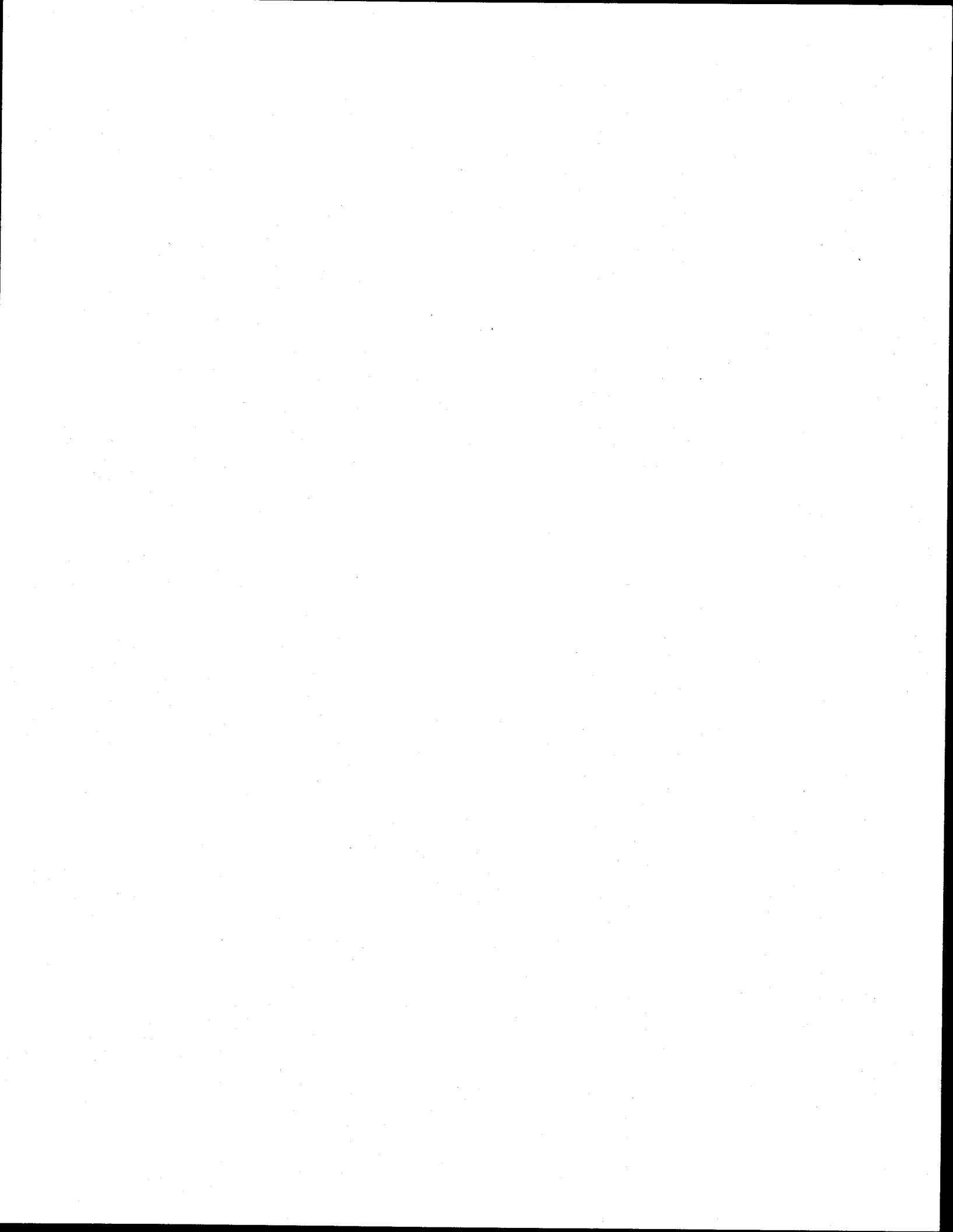
For L. Tantaré, which presents only one indium production zone, a higher R_{net}^{In} means smaller $\{In\}_{diag}$ (negative values of greater magnitude), and therefore a larger difference between $\{In\}_{hist}$ and $\{In\}_{meas}$. The highest R_{net}^{In} value obtained in the robustness analysis, 2.12×10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹, yields $\{In\}_{hist}$ that are ≤ 0.05 nmol g⁻¹ and $\leq 10\%$ larger than those shown in Fig. 1a, which does not change significantly the shape of solid In profile. To assess the possible consequences of R_{net}^{In} variations for L. Vose, we calculated $\{In\}_{diag}$ for each combination of rates obtained in the robustness analysis. In the worst case, i.e., when [In] is increased by one standard deviation, $\{In\}_{hist}$ is ≤ 0.5 nmol g⁻¹ larger than the values shown in Fig. 1b, which does not change significantly the solid In profile shown in Fig. 1b.

References

- International Union of Pure and Applied Chemistry. *The IUPAC Stability Constants Database*. 2001. Sourby Old Farm, Timble, Otley, Yorks, LS21 2PW, UK, Academic Software.
- Martell, A.E.; Smith, R.M. *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes*. 2001. Gaithersburg, MD 20899, USA, National Institute of Standards and Technology. NIST Standard Reference Database.
- Schecher, M.E.; McAvoy, D. *MINEQL+*. Environmental Research Software: Hallowell, ME, 1998.



APPENDICE



Appendice 1 : Résultats détaillés

Les concentrations sédimentaires présentées ici n'ont été ni corrigées pour la présence d'oxyhydroxydes de fer au lac Tantaré, ni normalisées pour l'aluminium, ni corrigées pour le glissement de sédiments rapporté par Alfaro-De la Torre et Tessier (2002).

Tableau A 1 Composition des sédiments du lac Tantaré

Profondeur	{Fe} mmol g ⁻¹	{Al} mmol g ⁻¹	{Mn} μmol g ⁻¹	{Tl} nmol g ⁻¹	{In} nmol g ⁻¹	{Sb} nmol g ⁻¹	C _{org} %
0,25	0,968	1,561	1,555	0,8050	1,035	16,37	23,85
0,75	0,740	1,788	1,445	0,8963	1,099	17,89	23,50
1,25	0,520	1,826	1,478	1,005	1,243	19,00	23,35
1,75	0,421	1,891	1,505	1,134	1,244	20,10	22,69
2,25	0,368	1,874	1,496	1,321	1,316	24,39	22,56
2,75	0,352	1,882	1,511	1,317	1,222	23,33	22,51
3,25	0,342	1,879	1,570	1,501	1,313	27,66	22,52
3,75	0,295	1,812	1,476	1,558	1,283	28,74	22,99
4,25	0,271	1,822	1,446	1,676	1,232	28,62	23,23
4,75	0,259	1,768	1,465	1,839	1,239	28,33	23,90
5,25	0,254	1,712	1,400	1,855	1,230	26,85	23,55
5,75	0,237	1,718	1,466	1,893	1,173	25,00	24,29
6,25	0,231	1,687	1,436	1,828	1,047	20,85	24,17
6,75	0,221	1,605	1,430	1,850	0,9943	18,36	24,47
7,25	0,213	1,613	1,393	1,692	0,8674	15,43	25,43
7,75	0,211	1,632	1,362	1,653	0,8496	13,16	25,08
8,25	0,208	1,606	1,279	1,436	0,7430	10,59	25,33
8,75	0,214	1,588	1,339	1,418	0,6883	9,059	25,32
9,25	0,208	1,640	1,336	1,385	0,6821	8,517	25,46
9,75	0,207	1,620	1,297	1,160	0,6056	6,632	25,28
10,25	0,204	1,709	1,296	1,077	0,5456	4,592	25,35
10,75	0,196	1,709	1,233	1,003	0,4942	3,446	25,65
11,25	0,192	1,925	1,304	0,8463	0,4979	2,336	25,49
11,75	0,192	1,925	1,330	0,8298	0,4625	1,833	25,83
12,5	0,190	1,689	1,330	0,7273	0,4329	1,618	25,28
13,5	0,190	1,563	1,318	0,7106	0,4549	0,8126	24,76
14,5	0,203	1,509	1,530	0,7214	0,4523	0,8284	24,24
15,5	0,189	1,659	1,343	0,6372	0,4219	0,6766	24,73
16,5	0,183	1,553	1,293	0,6154	0,4057	0,8491	25,03
17,5	0,186	1,546	1,417	0,6420	0,4113	0,5686	25,04
18,5	0,185	1,481	1,435	0,6546	0,3926	0,5358	25,12
19,5	0,181	1,658	1,429	0,6618	0,4076	0,6037	25,11
20,5	0,182	1,592	1,419	0,6562	0,4120	0,7015	24,85
21,5	0,181	1,592	1,395	0,6209	0,4009	0,4780	25,16
22,5	0,181	1,659	1,402	0,6061	0,3895	0,5991	25,06
23,5	0,183	1,659	1,464	0,6492	0,4133	0,6116	25,13

Tableau A 2 Composition des sédiments du lac Vose

Profondeur	{Fe} mmol g ⁻¹	{Al} mmol g ⁻¹	{Mn} μmol g ⁻¹	{Tl} nmol g ⁻¹	{In} nmol g ⁻¹	{Sb} nmol g ⁻¹	C _{org} %
0,25	0,6114	1,283	20,18	0,861	10,01	14,08	24,55
0,75	0,4635	1,283	14,49	1,063	9,506	15,42	22,53
1,25	0,4405	1,283	11,17	1,023	9,395	15,82	22,69
1,75	0,4617	1,291	10,96	1,099	11,08	17,77	23,46
2,25	0,4957	1,279	10,05	1,032	12,89	20,11	24,76
2,75	0,5268	1,282	9,409	1,082	14,06	20,20	24,42
3,25	0,5618	1,258	9,630	1,097	14,79	19,02	23,98
3,75	0,5490	1,254	9,198	1,098	16,83	18,79	23,40
4,25	0,5221	1,259	8,860	1,118	18,93	19,67	22,93
4,75	0,5113	1,257	9,129	1,234	21,92	23,51	23,09
5,25	0,4959	1,245	9,478	1,202	23,79	26,99	23,02
5,75	0,5124	1,271	9,527	1,277	27,94	28,25	23,19
6,25	0,5405	1,277	9,583	1,275	36,66	31,50	23,24
6,75	0,5197	1,347	9,395	1,247	43,02	32,35	23,39
7,25	0,5253	1,265	9,770	1,397	42,82	32,41	22,74
7,75	0,4967	1,265	8,699	1,269	41,02	33,22	21,92
8,25	0,5054	1,272	8,307	1,322	33,63	29,16	21,54
8,75	0,4828	1,272	8,306	1,463	26,85	22,47	21,25
9,25	0,4332	1,274	8,114	1,457	21,68	17,77	21,67
9,75	0,4116	1,274	8,171	1,563	20,19	17,74	21,56
10,25	0,4298	1,246	8,647	1,631	16,62	17,93	21,67
10,75	0,4001	1,246	8,423	1,379	13,27	15,70	21,76
11,25	0,3934	1,258	8,602	1,620	12,52	19,70	21,92
11,75	0,3762	1,258	8,576	1,478	10,43	13,75	21,26
12,5	0,3760	1,278	8,553	1,547	7,635	12,17	21,74
13,5	0,3878	1,256	8,879	1,550	6,567	12,24	21,84
14,5	0,3663	1,263	8,690	1,524	5,596	11,55	21,94
15,5	0,3854	1,290	8,520	1,534	3,752	11,24	21,65
16,5	0,3924	1,269	8,810	1,538	2,043	10,86	21,66
17,5	0,3676	1,262	9,290	1,510	1,806	10,18	21,78
18,5	0,3541	1,267	9,559	1,299	1,335	9,629	22,37
19,5	0,3430	1,275	9,872	1,106	0,849	7,791	23,19
20,5	0,3167	1,300	10,07	0,903	0,550	4,771	22,97
21,5	0,2741	1,308	10,49	0,671	0,412	3,086	24,35
22,5	0,2646	1,437	10,86	0,600	0,313	1,754	24,96
23,5	0,2721	1,277	11,07	0,598	0,266	1,162	24,86
24,5	0,2742	1,307	10,97	0,570	0,263	0,874	24,79

Tableau A 3 Métaux et antimoine dans l'eau surrégante et interstitielle du lac Tantaré

Dialyseur et cellule	Profondeur cm	[Na] µmol L ⁻¹	[Mg] µmol L ⁻¹	[Al] µmol L ⁻¹	[K] µmol L ⁻¹	[Ca] µmol L ⁻¹	[Mn] µmol L ⁻¹	[Fe] µmol L ⁻¹	[Tl] pmol L ⁻¹	[In] pmol L ⁻¹	[Sb] pmol L ⁻¹
429-1	-4,5	22,2	9,67	3,19	4,94	33,5	0,629	0,41	37,6	0,00	208
429-2	-3,5	21,6	9,49	3,03	4,84	43,8	0,637	0,42	37,5	0,00	205
429-3	-2,5	21,2	9,52	2,77	4,86	60,2	0,784	0,43	37,2	0,00	200
429-4	-1,5	21,6	9,56	3,09	4,96	50,3	0,669	0,51	38,2	0,00	199
429-5	-0,5	22,3	9,72	3,44	5,31	60,8	0,700	0,76	38,0	0,00	192
429-6	0,5	22,6	10,1	3,35	5,79	61,7	0,705	13,1	37,7	1,14	145
429-7	1,5	23,6	11,0	3,73	6,31	62,1	0,720	44,6	35,1	2,16	141
429-8	2,5	23,8	11,1	3,75	6,44	61,7	0,719	42,8	31,2	2,09	186
429-9	3,5	24,0	11,1	3,92	6,54	61,5	0,759	41,6	29,2	1,86	190
429-10	4,5	23,8	11,0	4,89	6,43	22,4	0,434	38,8	30,6	2,12	208
429-11	5,5	24,1	11,0	4,05	6,50	22,3	0,435	37,8	26,9	2,46	124
429-12	6,5	24,1	11,4	5,17	6,46	21,9	0,430	40,0	24,5	2,55	119
429-13	7,5	24,0	11,3	4,63	6,37	21,6	0,440	37,6	23,7	2,52	117
429-14	8,5	24,0	11,5	4,57	6,39	21,9	0,499	38,4	19,0	2,68	116
429-15	9,5	24,2	11,7	5,00	6,40	26,2	0,646	40,1	15,5	1,36	106
430-1	-4,5	21,8	9,62	3,21	4,87	46,3	0,611	0,38	39,3	0,00	222
430-2	-3,5	22,0	9,55	3,09	4,92	52,4	0,616	0,38	39,4	0,00	213
430-3	-2,5	21,8	9,53	3,46	4,90	55,1	0,627	0,40	38,7	0,00	218
430-4	-1,5	22,1	9,82	3,16	4,98	57,0	0,625	0,42	39,0	0,00	217
430-5	-0,5	21,9	9,91	3,67	5,02	57,0	0,647	0,47	40,2	0,00	208
430-6	0,5	22,1	10,4	5,07	5,33	56,6	0,666	2,83	47,1	0,00	188
430-7	1,5	21,7	9,94	4,64	5,27	58,4	0,705	38,8	47,2	0,77	194
430-8	2,5	22,9	10,4	4,20	5,55	58,1	0,700	41,9	47,2	1,03	311
430-9	3,5	22,9	11,7	6,71	5,85	58,1	0,732	68,6	45,5	1,45	381
430-10	4,5	23,0	10,8	4,56	5,52	33,5	0,629	45,0	39,0	1,51	316

Tableau A 3 (suite)

Dialyseur et cellule	Profondeur cm	[Na] µmol L ⁻¹	[Mg] µmol L ⁻¹	[Al] µmol L ⁻¹	[K] µmol L ⁻¹	[Ca] µmol L ⁻¹	[Mn] µmol L ⁻¹	[Fe] µmol L ⁻¹	[Tl] pmol L ⁻¹	[In] pmol L ⁻¹	[Sb] pmol L ⁻¹
430-11	5,5	23,5	11,5	4,67	5,76	43,8	0,637	54,0	31,3	1,54	287
430-12	6,5	23,4	11,5	5,26	5,80	60,2	0,784	56,7	24,6	2,53	281
430-13	7,5	23,0	11,6	5,60	5,76	50,3	0,669	60,6	20,4	2,23	218
430-14	8,5	23,2	11,6	5,95	5,88	60,8	0,700	58,4	18,6	2,57	283
430-15	9,5	23,3	11,8	6,35	5,88	61,7	0,705	66,5	16,1	2,63	291
431-1	4,5	21,9	9,56	3,27	5,04	62,1	0,720	0,39	36,4	0,64	201
431-2	3,5	21,9	9,57	4,04	4,99	61,7	0,719	0,40	37,8	0,16	206
431-3	2,5	21,4	9,41	3,19	4,84	61,5	0,759	0,38	37,6	0,51	208
431-4	1,5	21,2	9,32	3,32	4,92	22,4	0,434	0,36	35,8	0,50	208
431-5	0,5	21,6	9,80	3,62	5,00	22,3	0,435	0,36	35,1	0,71	228
431-6	0,5	21,3	10,0	2,51	5,07	21,9	0,430	2,92	35,0	0,22	293
431-7	1,5	22,7	10,4	2,80	5,51	21,6	0,440	32,4	35,4	1,95	299
431-8	2,5	22,5	10,2	2,80	5,46	21,9	0,499	31,1	35,7	1,60	331
431-9	3,5	22,4	10,2	3,23	5,48	26,2	0,646	33,5	32,5	1,73	314
431-10	4,5	22,8	10,3	3,87	5,79	46,3	0,611	37,8	27,8	2,44	191
431-11	5,5	23,1	10,5	3,85	5,99	52,4	0,616	38,6	20,6	2,16	134
431-12	6,5	22,2	10,4	4,63	5,72	55,1	0,627	37,8	18,3	2,73	118
431-13	7,5	22,2	10,7	5,07	5,76	57,0	0,625	43,9	15,3	2,65	125
431-14	8,5	22,1	10,7	4,43	5,86	57,0	0,647	41,9	12,4	1,71	136
431-15	9,5	21,9	10,8	4,71	5,92	56,6	0,666	47,4	11,0	2,07	191

Tableau A 4 Anions, carbone organique et inorganique, soufre élémentaire (polysulfures), et pH dans l'eau surrégante et interstitielle du lac Tantaré

Dialyseur et cellule	Profondeur cm	Cl ⁻ µmol/L	NO ₃ ⁻ µmol/L	SO ₄ ²⁻ µmol/L	S ²⁻ µmol/L	S _n µmol/L	CID mmol/L	COD mg C/L	pH
426-1	-4,5	8,81	10,30	33,6	0,00	0,00	0,18	2,59	5,63
426-2	-3,5	6,73	7,17	33,9	0,00	0,00	0,16	2,46	5,67
426-3	-2,5	6,66	7,91	33,4	0,00	0,00	0,06	2,29	5,58
426-4	-1,5	7,43	8,12	33,8	0,00	0,00	0,18	2,59	5,61
426-5	-0,5	7,10	7,40	33,7	0,00	0,00	0,17	3,13	5,54
426-6	0,5	7,82	6,22	37,0	0,00	0,00	0,31	2,30	5,45
426-7	1,5	7,95	1,83	27,4	0,00	0,00	0,42	3,59	5,84
426-8	2,5	9,23	2,44	18,0	0,00	0,00	0,15	3,18	6,11
426-9	3,5	7,42	0,42	7,56	0,00	0,00	0,13	2,89	6,39
426-10	4,5	7,33	2,01	3,64	0,00	0,00	0,43	2,79	6,32
426-11	5,5	6,77	0,48	4,10	0,00	0,00	0,48	3,75	6,42
426-12	6,5	7,54	2,08	7,55	0,03	0,03	0,09	4,21	6,44
426-13	7,5	7,42	2,38	9,69	0,09	0,12	0,45	3,59	6,45
426-14	8,5	8,35	5,18	11,8	0,17	0,10	0,52	3,53	6,48
426-15	9,5	6,93	1,56	14,4	0,12	0,07	0,59	4,61	6,35
427-1	-4,5	7,37	8,47	33,0	0,00	0,00	0,20	2,26	5,57
427-2	-3,5	6,97	7,47	33,0	0,00	0,00	0,00	3,79	5,15
427-3	-2,5	8,00	8,54	33,0	0,00	0,00	0,14	2,33	5,31
427-4	-1,5	7,53	8,85	33,4	0,00	0,00	0,16	1,94	5,15
427-5	-0,5	7,51	8,65	32,0	0,00	0,00	0,08	2,31	5,24
427-6	0,5	9,83	6,00	27,9	0,00	0,00	0,36	2,17	5,23
427-7	1,5	7,95	6,97	16,5	0,00	0,00	0,43	2,74	5,96
427-8	2,5	7,57	0,01	9,43	0,00	0,00	0,27	2,70	6,14
427-9	3,5	7,69	4,89	9,28	0,00	0,00	0,44	3,10	6,13
427-10	4,5	7,30	5,35	10,6	0,00	0,00	0,08	2,70	6,09

Tableau A 4 (suite)

Dialyseur et cellule	Profondeur cm	Cl ⁻ µmol/L	NO ₃ ⁻ µmol/L	SO ₄ ²⁻ µmol/L	S ²⁻ µmol/L	S _n µmol/L	CID mmol/L	COD mg C/L	pH
427-11	5,5	9,79	9,77	14,3	0,40	0,05	0,39	2,90	5,63
427-12	6,5	5,95	8,93	20,0	0,89	0,19	0,35	2,81	5,68
427-13	7,5	11,45	13,50	15,7	1,98	0,50	0,41	2,97	5,53
427-14	8,5	6,14	4,37	14,2	2,17	0,68	0,42	2,96	5,56
427-15	9,5	5,86	1,58	14,0	1,54	0,69	0,35	3,62	5,5
428-1	-4,5	7,76	10,66	34,2	0,00	0,00	0,15	2,48	5,67
428-2	-3,5	7,12	9,16	32,8	0,00	0,00	0,18	2,38	5,94
428-3	-2,5	7,36	9,04	33,0	0,00	0,00	0,14	2,13	6,09
428-4	-1,5	8,34	8,79	32,9	0,00	0,00	0,13	2,18	6,11
428-5	-0,5	7,68	10,33	33,2	0,00	0,00	0,22	2,34	6,17
428-6	0,5	7,16	1,04	31,7	0,00	0,00	0,17	2,33	6,19
428-7	1,5	8,31	2,93	18,8	0,00	0,00	0,27	3,58	6,2
428-8	2,5	5,38	2,13	13,6	0,00	0,00	0,38	2,68	6,17
428-9	3,5	6,46	1,42	9,93	0,00	0,00	0,38	2,55	6,17
428-10	4,5	7,38	7,69	4,63	0,04	0,00	0,36	2,77	6,21
428-11	5,5	7,44	3,51	5,79	0,43	0,08	0,50	2,85	5,63
428-12	6,5	5,63	0,97	8,59	1,48	0,57	0,33	2,71	5,68
428-13	7,5	5,19	1,11	12,0	0,71	0,37	0,43	3,03	5,53
428-14	8,5	6,04	1,04	13,4	n.d.	n.d.	0,21	3,79	5,56
428-15	9,5	6,46	3,59	19,6	1,58	0,62	0,34	3,11	5,5

Tableau A 5 Métaux et antimoine dans l'eau surmajeante et interstitielle du lac Vose

Dialyseur et cellule	Profondeur cm	[Na] µmol L ⁻¹	[Mg] µmol L ⁻¹	[Al] µmol L ⁻¹	[K] µmol L ⁻¹	[Ca] µmol L ⁻¹	[Mn] µmol L ⁻¹	[Fe] µmol L ⁻¹	[Tl] pmol L ⁻¹	[In] pmol L ⁻¹	[Sb] pmol L ⁻¹
438-1	-4,5	25,8	20,5	5,29	3,25	104	10,5	52,0	18,7	88,9	354
438-2	-3,5	25,4	20,6	5,81	3,32	109	10,8	56,9	19,0	93,4	361
438-3	-2,5	25,8	20,7	5,59	3,39	116	11,4	64,6	17,7	105	366
438-4	-1,5	25,2	20,7	6,64	3,42	119	12,1	72,8	23,0	124	390
438-5	-0,5	25,7	20,5	6,94	3,52	123	11,9	76,0	8,14	112	213
438-6	0,5	25,4	21,5	6,35	3,91	169	16,5	134	7,78	76,4	214
438-7	1,5	25,5	23,9	6,08	4,32	186	19,0	162	6,33	70,9	184
438-8	2,5	26,2	25,6	5,61	4,73	194	19,3	168	5,91	70,2	170
438-9	3,5	27,8	27,3	6,37	5,07	200	19,3	173	5,79	81,2	163
438-10	4,5	26,9	27,4	6,66	5,15	191	18,2	169	5,41	95,3	155
438-11	5,5	27,8	28,6	6,51	5,45	198	17,8	170	6,07	111	156
438-12	6,5	28,3	29,5	7,05	5,71	207	17,5	170	5,59	132	167
438-13	7,5	28,6	30,4	6,88	5,94	205	17,0	169	5,52	122	152
438-14	8,5	28,9	31,3	6,40	6,11	205	16,8	168	5,79	95,9	138
438-15	9,5	29,3	32,0	6,53	6,22	209	16,6	167	4,79	101	165
439-1	-4,5	26,0	20,7	5,66	3,26	105	10,6	54,0	19,2	87,9	354
439-2	-3,5	25,8	20,6	5,42	3,33	106	10,7	56,1	19,0	94,1	349
439-3	-2,5	25,2	20,2	6,00	3,30	123	10,8	58,9	21,8	110	375
439-4	-1,5	25,2	20,4	6,45	3,36	120	11,3	64,8	23,2	114	365
439-5	-0,5	25,3	20,5	7,45	3,52	130	12,8	84,9	18,8	116	340
439-6	0,5	25,3	21,2	6,93	4,02	210	18,3	163	5,46	94,1	218
439-7	1,5	25,3	23,4	6,62	4,32	213	20,6	190	5,49	87,5	192
439-8	2,5	25,5	25,1	6,17	4,62	206	20,5	193	5,38	80,3	179
439-9	3,5	26,8	27,2	6,53	5,17	210	20,4	203	5,20	91,4	168
439-10	4,5	26,6	27,4	6,60	5,38	203	19,0	195	4,98	98,9	166

Tableau A 5 (suite)

Dialyseur et cellule	Profondeur cm	[Na] μmol L ⁻¹	[Mg] μmol L ⁻¹	[Al] μmol L ⁻¹	[K] μmol L ⁻¹	[Ca] μmol L ⁻¹	[Mn] μmol L ⁻¹	[Fe] μmol L ⁻¹	[Tl] pmol L ⁻¹	[In] pmol L ⁻¹	[Sb] pmol L ⁻¹
439-11	5,5	26,3	28,1	6,89	5,50	202	18,7	195	5,45	107	160
439-12	6,5	26,9	28,9	6,93	5,78	205	17,9	192	6,42	113	167
439-13	7,5	27,0	29,8	6,78	5,94	204	17,8	194	5,52	107	163
439-14	8,5	28,0	31,3	6,54	6,23	211	17,8	195	5,68	98,2	148
439-15	9,5	28,0	32,0	6,34	6,36	213	17,3	190	4,83	95,6	143
440-1	4,5	25,3	20,6	4,97	3,30	119	10,2	51,1	19,9	80,2	343
440-2	-3,5	24,8	20,3	4,79	3,20	108	10,4	52,5	18,8	80,9	341
440-3	-2,5	24,6	20,2	5,53	3,26	108	10,5	54,3	19,6	82,5	352
440-4	-1,5	24,9	20,3	5,96	3,31	108	10,9	62,0	22,3	107	381
440-5	-0,5	24,7	20,3	6,49	3,53	139	13,2	93,6	16,1	85,4	276
440-6	0,5	24,5	21,0	6,82	3,95	184	17,3	155	6,50	78,7	190
440-7	1,5	24,6	22,8	6,67	4,21	186	19,1	177	5,01	75,5	185
440-8	2,5	25,6	24,8	7,25	4,65	191	19,4	189	5,72	79,0	171
440-9	3,5	25,0	25,3	6,91	4,81	192	18,8	189	6,03	83,3	167
440-10	4,5	25,9	26,6	7,07	5,18	193	18,3	192	5,29	93,7	161
440-11	5,5	26,4	27,7	7,36	5,44	194	17,8	193	5,79	114	158
440-12	6,5	26,0	28,0	7,44	5,51	191	17,2	191	5,43	125	158
440-13	7,5	26,8	28,9	7,52	5,83	200	16,7	189	5,42	120	157
440-14	8,5	27,2	29,9	6,98	6,04	203	16,4	186	5,70	111	150
440-15	9,5	28,1	31,1	7,28	6,37	212	16,4	188	5,36	109	140

Tableau A 6 Anions, carbone organique et inorganique, soufre élémentaire (polysulfures), et pH dans l'eau surnageante et interstitielle du lac Vose

Dialyseur et cellule	Profondeur cm	Cl ⁻ µmol/L	NO ₃ ⁻ µmol/L	SO ₄ ²⁻ µmol/L	S ²⁻ µmol/L	S _n µmol/L	CID mmol/L	COD mg C/L	pH
435-1	-4,5	8,91	0,00	52,0	0,30	0,18	0,57	5,3	6,51
435-2	-3,5	5,44	0,00	50,6	0,62	0,25	0,65	5,6	6,46
435-3	-2,5	5,56	0,23	47,4	1,07	0,34	0,64	6,0	6,49
435-4	-1,5	7,26	3,96	42,6	1,27	1,02	0,75	6,2	6,57
435-5	-0,5	7,07	0,34	36,7	1,63	1,96	0,71	8,2	6,67
435-6	0,5	8,15	3,41	13,3	5,21	5,17	0,81	8,1	6,76
435-7	1,5	10,47	2,44	3,12	1,53	2,76	1,42	10,7	6,74
435-8	2,5	11,66	4,19	2,86	0,74	1,63	1,62	11,2	6,72
435-9	3,5	9,59	4,43	3,28	0,57	1,73	1,24	11,6	6,68
435-10	4,5	10,00	0,88	3,02	0,58	1,34	1,42	11,2	6,66
435-11	5,5	8,15	1,02	2,89	0,81	1,28	1,81	11,4	6,65
435-12	6,5	10,21	1,87	3,48	0,48	1,13	1,92	11,8	6,61
435-13	7,5	13,43	0,00	2,51	0,44	0,96	1,95	11,2	6,63
435-14	8,5	9,29	0,49	2,82	0,11	0,73	2,02	11,8	6,61
435-15	9,5	8,79	3,60	3,09	0,03	0,52	2,06	11,7	6,62
436-1	-4,5	5,55	0,00	53,8	0,06	0,18	0,69	6,1	6,45
436-2	-3,5	5,95	0,00	52,8	0,26	0,20	0,68	5,5	6,55
436-3	-2,5	11,38	0,70	52,5	0,27	0,21	0,64	5,5	6,50
436-4	-1,5	11,05	1,17	50,8	0,36	0,33	0,51	5,6	6,39
436-5	-0,5	10,71	1,67	46,1	0,27	1,06	0,67	6,9	6,53
436-6	0,5	12,55	2,87	4,06	5,21	5,63	1,19	9,1	6,73
436-7	1,5	13,49	0,65	4,01	2,79	3,25	1,28	9,8	6,81
436-8	2,5	12,91	4,43	3,10	2,15	2,34	1,20	9,8	6,77
436-9	3,5	8,67	0,70	3,04	2,01	2,35	1,53	10,0	6,76
436-10	4,5	10,53	3,50	6,17	1,79	2,25	1,51	9,7	6,78

Tableau A 6 (suite)

Dialyseur et cellule	Profondeur cm	Cl ⁻ µmol/L	NO ₃ ⁻ µmol/L	SO ₄ ²⁻ µmol/L	S ²⁻ µmol/L	S _n µmol/L	CID mmol/L	COD mg C/L	pH
436-11	5,5	9,10	0,41	3,64	1,89	2,37	1,40	10,0	6,75
436-12	6,5	8,13	1,04	3,56	1,89	1,23	1,77	10,1	6,78
436-13	7,5	8,91	0,01	3,70	2,22	n.d.	1,64	10,2	6,77
436-14	8,5	10,80	0,71	3,48	1,65	n.d.	1,90	10,2	6,78
436-15	9,5	8,43	0,00	3,88	1,48	n.d.	1,90	10,8	6,77
437-1	-3,5			52,1	0,31	0,21	0,72	5,6	6,62
437-2	-2,5	6,65	0,79	49,3	0,44	0,37	0,72	5,7	6,64
437-3	-1,5	5,75	0,00	46,5	0,59	1,15	0,74	6,1	6,71
437-4	-0,5	5,23	0,00	40,8	0,50	2,08	0,76	6,2	6,72
437-5	0,5	6,39	0,00	12,0	1,39	4,10	1,43	8,9	6,87
437-6	1,5	7,60	0,00	4,98	0,48	1,74	1,44	11,0	6,88
437-7	2,5	9,08	0,00	5,50	0,25	1,28	1,72	11,3	6,88
437-8	3,5	9,63	0,00	5,18	0,28	1,08	1,88	11,4	6,84
437-9	4,5	9,43	0,00	5,03	0,35	1,04	1,77	11,4	6,82
437-10	5,5	9,80	0,00	5,19	0,37	0,84	2,11	11,6	6,81
437-11	6,5	21,63	0,00	4,75	0,30	0,78	2,11	11,6	6,71
437-12	7,5	10,16	0,00	4,86	0,21	0,69	2,21	12,3	6,77
437-13	8,5	17,44	0,00	5,21	0,36	1,01	2,26	12,4	6,78
437-14	9,5	24,53	0,00	5,12	0,24	0,71	2,18	12,7	6,77
437-15	10,5	21,48	0,00	5,15	0,17	0,82	2,42	12,8	6,74

Tableau A 7 Masse sèche, porosité, vitesse d'accumulation et datation des sédiments du lac Tantaré

x cm	m g cm ⁻³	ϕ	R _m mg cm ⁻² an ⁻¹	Date	Incertitude sur la date années
0,25	0,032	0,984	6,02	2000	0,19
0,75	0,048	0,978	6,02	1994	0,56
1,25	0,063	0,975	6,74	1990	0,62
1,75	0,061	0,974	6,26	1986	0,71
2,25	0,058	0,973	6,13	1981	0,83
2,75	0,073	0,972	6,39	1977	0,95
3,25	0,061	0,972	6,34	1972	1,1
3,75	0,064	0,972	5,96	1967	1,3
4,25	0,063	0,972	5,77	1961	1,5
4,75	0,065	0,973	5,27	1955	1,9
5,25	0,063	0,973	5,26	1949	2,3
5,75	0,062	0,974	5,05	1944	2,7
6,25	0,059	0,974	4,69	1938	3,3
6,75	0,061	0,975	4,56	1931	4,0
7,25	0,062	0,975	3,82	1924	5,0
7,75	0,053	0,976	4,00	1918	6,1
8,25	0,058	0,976	3,54	1910	7,7
8,75	0,056	0,977	3,95	1904	9,4
9,25	0,056	0,977	3,59	1897	11
9,75	0,055	0,977	3,84	1894	15
10,25	0,053		3,79	1884	17
10,75	0,049		3,79	1881	19
11,25	0,057		3,79	1875	20
11,75	0,050		3,79	1868	20
12,5	0,054		3,79	1858	21
13,5	0,054		3,79	1844	21
14,5	0,057		3,79	1830	22
15,5	0,057		3,79	1816	22
16,5	0,055		3,79	1802	23
17,5	0,058		3,79	1788	23
18,5	0,056		3,79	1774	24
19,5	0,059		3,79	1753	25
20,5	0,059		3,79	1746	25
21,5	0,055		3,79	1732	26
22,5	0,060		3,79	1718	27
23,5	0,061		3,79	1704	27

Tableau A 8 Masse sèche, porosité, vitesse d'accumulation et datation des sédiments du lac Vose

x cm	m g cm ⁻³	ϕ	R _m mg cm ⁻² an ⁻¹	Date	Incertitude sur la date années
0,25	0,0186	0,991	13,5	2002	0,19
0,75	0,0240	0,986	14,1	2001	0,20
1,25	0,0368	0,983	14,5	2000	0,20
1,75	0,0363	0,982	12,9	1998	0,21
2,25	0,0347	0,983	11,3	1996	0,22
2,75	0,0346	0,983	11,6	1994	0,23
3,25	0,0397	0,982	11,9	1993	0,25
3,75	0,0422	0,981	13,1	1991	0,26
4,25	0,0425	0,980	14,3	1990	0,27
4,75	0,0477	0,979	13,2	1988	0,28
5,25	0,0495	0,978	12,0	1986	0,30
5,75	0,0452	0,977	12,8	1984	0,32
6,25	0,0557	0,977	13,5	1982	0,34
6,75	0,0546	0,976	14,4	1981	0,36
7,25	0,0566	0,974	15,2	1979	0,38
7,75	0,0603	0,973	15,8	1977	0,40
8,25	0,0604	0,972	16,4	1975	0,42
8,75	0,0680	0,971	12,5	1971	0,46
9,25	0,0653	0,971	9,36	1967	0,51
9,75	0,0674	0,971	10,8	1965	0,56
10,25	0,0645	0,971	12,8	1962	0,61
10,75	0,0652	0,971	12,7	1960	0,65
11,25	0,0690	0,971	12,6	1958	0,71
11,75	0,0644	0,971	12,4	1955	0,76
12,5	0,0704	0,970	11,1	1949	0,91
13,5	0,0716	0,969	11,3	1944	1,1
14,5	0,0744	0,968	11,2	1938	1,3
15,5	0,0749	0,968	10,5	1931	1,6
16,5	0,0793	0,967	9,71	1924	2,0
17,5	0,0823	0,966	8,74	1917	2,5
18,5	0,0756	0,968	7,84	1909	3,3
19,5	0,0727	0,969	8,46	1901	4,1
20,5	0,0712	0,969	9,30	1894	5,1
21,5	0,0702	0,971	8,74	1888	6,3
22,5	0,0639	0,972	8,18	1881	7,8
23,5	0,0634	0,972	8,14	1874	9,7
24,5	0,0631	0,972	8,41	1868	12