## UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

# INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - EAU, TERRE ET ENVIRONNEMENT

**INRS-ETE** 

## LA MOBILITÉ DU ZINC DANS LES SÉDIMENTS DE LACS DU BOUCLIER CANADIEN

#### PAR

#### ALAIN PERRON

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

#### Jury d'évaluation

Examinateur externe

Examinateur interne

Département de géologie et d'océanographie Université de Bordeaux 1

Dr Pierre Francus INRS-ETE Université du Québec

Dr Pierre Anschutz

Dr André Tessier INRS-ETE Université du Québec

Dr Charles Gobeil INRS-ETE Université du Québec

Directeur de recherche

Co-directeur de recherche

Été 2005

# REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de recherche le Dr André Tessier qui malgré une lourde tâche continuelle de travail a su m'accorder du temps pour discuter, faire l'actualisation de mes travaux et bien sûr, apporter des commentaires toujours très constructifs et critiques envers mes réalisations. Je tiens aussi à remercier mon co-directeur de recherche, le Dr Charles Gobeil pour la complémentarité de ses commentaires sur mes accomplissements et aussi pour m'avoir offert la possibilité d'effectuer une partie de mes travaux à l'Institut Maurice-Lamontagne (IML).

Je ne peux m'empêcher d'adresser des remerciements spéciaux à une personne spéciale, Lise Rancourt, bien plus qu'une assistante de recherche avec qui bons nombres de discussions professionnelles mais également personnelles m'ont permis de progresser à différents niveaux.

Pour leur support technique au laboratoire, leurs conseils judicieux mais également pour l'énergie transmise par le biais de simples sourires lors de journées d'analyses interminables, je tiens à adresser mes remerciements à Pauline Fournier, Michelle G. Bordeleau et Sébastien Duval. Bien sûr, le support technique de René Rodrigue et Pierre Marcoux sans qui les campagnes d'échantillonnage n'auraient pas été un succès assuré est aussi à souligner. De plus, un merci particulier à Sylvie St-Pierre qui m'a donné sans limite un soutien technique et moral tout au long de mon séjour à l'IML.

Des remerciements spécifiques à Ma. Catalina Alfaro-De la Torre pour m'avoir permis d'utiliser ses échantillons et ses résultats pour compléter une partie de mes travaux.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe Tessier (Céline, Lucie, Luc et Renée) avec qui plusieurs discussions ont permis l'éclaircissement de plusieurs zones grises de mon projet. Cependant, je tiens à adresser des remerciements distincts à Céline Gallon qui s'est avéré être la personne ressource à plusieurs niveaux dans mon projet. Merci Céline pour ta patience, ta collaboration et ta bonne humeur.

D'autres remerciements vont au réseau de recherche MITE-RN (L'Association minière du Canada, Ontario Power Generating Company, CRSNG) et à l'INRS-ETE pour le soutien financier accordé durant cette belle aventure.

Mes derniers remerciements vont à tous mes amis(es) et ma famille qui ont su respecter et être à l'écoute de tout ce qui s'est passé en parallèle à ces deux merveilleuses années de ma vie.

Merci du fond de mon cœur!

# RÉSUMÉ

Le zinc, utilisé pour une foule d'applications, est émis dans l'atmosphère de plusieurs sources et il peut être transporté sur de longues distances. Une partie du Zn atmosphérique se dépose dans les sédiments lacustres, comme le suggèrent plusieurs profils de Zn sédimentaire de lacs, dont les seules sources de zinc anthropiques sont atmosphériques, qui montrent une augmentation des concentrations de Zn dans leur partie supérieure. Ces profils sont communément interprétés comme représentant la chronologie des dépôts de Zn atmosphérique, en supposant que la diagénèse est négligeable. Pour établir les chronologies de dépôt du Zn sur des bases plus solides, nous avons déterminé l'importance de la diagénèse dans le façonnement des profils de Zn sédimentaire de plusieurs lacs. Ces chronologies sont importantes dans un cadre de gestion environnementale parce qu'elles constituent une forme de monitoring *a posteriori* et permettent d'évaluer le succès des mesures prises pour réduire les émissions atmosphériques. Nous avons aussi identifié les sources responsables des dépôts en milieu lacustre, ce qui devrait permettre de mieux cibler les actions pour réduire les émissions.

Les concentrations de zinc et de plusieurs variables géochimiques (Al, Fe, Mn, carbone organique, hydrocarbures aromatiques polycycliques) ont été mesurées dans des carottes de sédiments (également datées avec <sup>210</sup>Pb et <sup>137</sup>Cs) qui ont été prélevées dans quatre lacs du Bouclier canadien dont les bassins sont inhabités et non perturbés par l'homme et où la seule source de contamination en Zn est l'atmosphère. Ces lacs sont situés selon un axe ouest-est incluant la fonderie Horne de Rouyn-Noranda; ce sont les lacs Despériers et Vose (respectivement à 10 km et 25 km de la fonderie), N56 (en Haute-Mauricie, à 150 km de la fonderie) et Tantaré (dans la réserve écologique Tantaré, près de la ville de Québec). Les eaux interstitielles ont été prélevées aux mêmes sites par dialyse *in situ* et analysées pour Zn et plusieurs variables géochimiques (pH, cations et anions majeurs, carbone organique et sulfure). Certaines des mesures utilisées dans ce travail ont été effectuées par d'autres chercheurs du réseau de recherche MITE-RN et sont identifiées dans ce mémoire.

Les profils de Zn dissous montrent une diffusion de ce métal à travers l'interface sédiment-eau et sa fixation dans les sédiments. Les profils de Zn dissous ont été introduits, en même temps que des informations sur la faune benthique, dans une équation de diagénèse transport-réactions qui a été résolue numériquement pour la vitesse de réaction nette ( $R_{net}^{Zn}$ ) en fonction de la profondeur dans les sédiments. Les profils obtenus pour  $(R_{not}^{2n})$  indiquent des zones importantes de consommation du Zn à partir de l'eau interstitielle; aux profondeurs correspondant à ces zones, les eaux interstitielles sont insaturées par rapport aux solides Zn(OH)<sub>2(s)</sub> et ZnCO<sub>3(s)</sub> mais sursaturées, dans la plupart des cas, par rapport à ZnS(s), suggérant que la précipitation de ce dernier solide est responsable de la fixation du Zn dans les sédiments. Les valeurs de  $R_{net}^{Zn}$  sont utilisées pour estimer l'importance de la contribution de la diagénèse à la définition des profils de Zn solide. Ces calculs indiquent que les réactions impliquant le Zn contribuent de façon négligeable à la distribution du Zn total en fonction de la profondeur dans les sédiments des lacs Despériers, Vose et N56. Comme les sédiments de ces lacs ne semblent pas soumis à des processus de mélange physique ou biologique, on en conclut que les profils de Zn sédimentaire mesuré représentent bien la chronologie du dépôt de ce métal à la surface des sédiments de ces lacs. Le lac Tantaré, comme les trois autres, ne présente pas de signe de mélange physique ou biologique de ses sédiments; par contre, il montre, contrairement aux trois autres lacs, des valeurs non négligeables de Zn diagénétique, tel qu'estimé avec le modèle de diagénèse. Le profil de Zn reconstitué en soustrayant des valeurs de Zn mesurées dans les sédiments la contribution diagénétique montre, cependant, sensiblement la même forme que le profil de Zn enregistré dans les sédiments.

En comparant les chronologies de dépôt du zinc avec celles d'autres contaminants dont les sources ont été bien établies dans d'autres études aux mêmes sites (HAP, Pb, In, Tl), on a pu identifier les sources de Zn atmosphériques d'origine anthropique. C'est ainsi que la combustion du charbon a été identifiée comme étant la principale source de zinc dans le lac Tantaré. Pour les lacs Despériers et Vose, la principale source de zinc serait la fonderie Horne. L'identification des sources pour le lac N56 n'est pas aussi simple. Les chronologies de flux de Zn atmosphérique d'origine anthropique montrent que les flux de Zn ont diminué de façon importantes récemment; la diminution observée au cours des cinquante dernières années au lac Tantaré est attribuable en bonne partie à la diminution de l'utilisation du charbon à des fins domestiques, alors que celle observée aux lacs Despériers et Vose au cours des 25 dernières années est attribuable aux mesures prises par la fonderie Horne pour réduire ses émissions de métaux.

# TABLE DES MATIÈRES

| REMERCIEMENTS   | II <b>I</b> |
|---|-------------|
| RÉSUMÉ  | V           |
| TABLE DES MATIÈRES  | VII         |
| LISTE DES TABLEAUX  | IX          |
| LISTE DES FIGURES   | XI          |
| CHAPITRE 1: INTRODUCTION  | 1           |
| <ul> <li>1.1 LE ZINC DANS L'ENVIRONNEMENT</li></ul>                               |             |
| CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE  |             |
| 2.1. Sites d'échantul onnage  | 13          |
| 2.1.1 Le lac Tantaré  | 15          |
| 2.1.2 Le lac N56  |             |
| 2.1.3 Le lac Vose   |             |
| 2.1.4 Le lac Despériers   |             |
| 2.2 Échantillonnage   |             |
| 2.2.1 Carottes de sédiments   |             |
| 2.2.2 Eaux interstitielles et surnageante   | 19          |
| 2.3 Analyses  |             |
| 2.3.1 Sédiment  |             |
| 2.3.1.1 Datation  |             |
| 2.3.1.2 Métaux et carbone organique   |             |
| 2.3.1.3 HAP   |             |
| 2.3.2 Eaux interstitielles et surnageante   |             |
| 2.4 TRAITEMENT PRIMAIRE DES DONNÉES   | 27          |
| 2.4.1 Correction des profils de concentrations sédimentaires pour les enrichisses | ments       |
| transitoires dus à la diagénèse   |             |
| 2.4.2 Calcul des flux   |             |
| 2.4.3 Calcul de spéciation et modélisation des profils de Zn dissous              |             |

| CHAPITRE 3: RÉSULTATS   | 29 |
|---|----|
| 3.1 Profils de concentration dans la phase solide                                       | 29 |
| 3.1.1 Profils de Fe, Mn, Al et Core   | 29 |
| 3.1.2 Profils de HAP  |    |
| 3.1.3 Profils de Zn   |    |
| 3.2 PROFILS DE CONCENTRATIONS DANS LA PHASE DISSOUTE                                    | 35 |
| 3.2.1 Profils de pH et de concentrations de Fe, Mn, SO <sub>4</sub> et $\Sigma$ S(-II)  | 35 |
| 3.2.2 Profils de Zn dissous   | 38 |
| 3.2.3 Spéciation de Zn  | 40 |
| CHAPITRE 4: DISCUSSION  | 43 |
| 4.1 Diagénèse du zinc   | 43 |
| 4.1.1 Importance de la bioturbation   |    |
| 4.1.2 Importance des réactions impliquant Zn  | 46 |
| 4.1.2.1 Modélisation des profils de zinc dans l'eau interstitielle                      | 47 |
| 4.1.2.2 Estimation de la contribution de la diagenèse aux profils de {Zn}               | 53 |
| 4.1.2.3 Analyse de sensibilité  | 57 |
| 4.1.2.4 Les réactions responsables de la distribution du zinc dans l'eau interstitielle | 59 |
| 4.2 Inventaires de zinc d'origine anthropique   | 60 |
| 4.2 INVENTAIRES DE ZINC D'ORIGINE ANTHROPIQUE   | 61 |
| 4.2 INVENTAIRES DE ZINC D'ORIGINE ANTHROPIQUE   | 62 |
| 4.3 LES SOURCES DE ZN ATMOSPHERIQUE D'ORIGINE ANTHROPIQUE                               | 64 |
| $4.3.1 Le lac Tantare \dots$  | 65 |
| 4.5.2 Les lacs Desperiers et Vose   | 66 |
| 4.5.4 Le lac N50  | 67 |
| CHAPITRE 5: CONCLUSION  | 69 |
| BIBLIOGRAPHIE   | 71 |

# LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1.1 : Propriétés et première et dernière utilisation du zinc (Tiré de Van Assche et Martin, 2004).
- Tableau 1.2 :Émissions mondiales de zinc d'origine naturelle dans l'atmosphère (Nriagu, 1989) où les %<br/>correspondent à la médiane de l'intervalle des émissions pour une source divisée par la médiane du<br/>total des émissions.
- Tableau 1.3 :Émissions mondiales de zinc pour 1983 dans l'atmosphère, l'eau et le sol (Nriagu et Pacyna,<br/>1988).
- **Tableau 4.1:** Réactions d'oxydation et de réduction de la matière organique.
- **Tableau 4.2 :**Coefficients de diffusion pondérés moyens (entre -0,5 et 9,5 cm) en tenant compte de la spéciation du<br/>zinc à chaque période d'échantillonnage pour les lacs étudiés.
- Tableau 4.3 :
   Proportions annuelles de chaque période d'échantillonnage pour le lac Tantaré.
- **Tableau 4.4 :**Changements les plus importants de  $R_{net}^{Zn}$  lors de l'analyse de sensibilité; (C) réfère à une zone de<br/>consommation et (P) à une zone de production. La concentration de zinc diagénétique moyen<br/>correspond à la moyenne des valeurs de  $\{Zn\}_{diag}$  dans les 10 premiers cm de la carotte de sédiment.
- Tableau 4.5 :
   Inventaires de Zn et <sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> pour les quatre lacs à l'étude.
- Tableau A.1.1 : Principales caractéristiques de la méthode pour doser le zinc dans les sédiments par l'ICP-OES (Vista AX CCD).
- Tableau A.1.2 : Principales caractéristiques de la méthode pour doser le zinc dans l'eau interstitielle par GFAAS (Varian SpectrAA-300).
- Tableau A.1.3 : Principales caractéristiques de la méthode pour le dosage des cations majeurs, du fer et du manganèse dans les sédiments par ICP-OES (Vista AX CCD).

# LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 :Production et demande de zinc à l'échelle mondiale en tonne métrique de 1960 à 2002 (Van Assche et<br/>Martin, 2004).
- **Figure 1.2 :** Intervalle de concentrations optimales pour l'apport en un élément essentiel tel le zinc en fonction de l'activité biologique (Inspiré de Van Assche et Martin, 2004).
- **Figure 2.1 :** Carte de localisation des quatre lacs à l'étude (L. Tantaré, L. Despériers, L. Vose et L. N56; identifiés par un triangle bleu) ainsi que la direction des vents dominants pour la région de Rouyn-Noranda pour la période 1954-1993 fournie par la compagnie Noranda Inc.
- **Figure 2.2 :** Carte du lac Tantaré illustrant les quatre bassins et la bathymétrie du bassin du lac Tantaré où la carotte et les caux interstitielles ont été prélevées. Le point indique la position de la station d'échantillonnage.
- Figure 2.3 : Bathymétrie du lac N56. Le point indique la localisation de la station d'échantillonnage.
- Figure 2.4 : Bathymétrie du lac Vose. Le point indique la localisation de la station d'échantillonnage.
- Figure 2.5 : Bathymétrie du lac Despériers. Le point indique la localisation de la station d'échantillonnage.
- Figure 2.6 : Schéma d'un dialyseur.
- Figure 2.7 : Formules chimiques et poids moléculaire entre parenthèses des 13 HAP parents analysés.
- Figure 3.1 : Profils des flux individuels des 13 HAP parents mesurés dans les sédiments du lac N56 et de la somme des 13 HAP en fonction du temps.
- **Figure 3.2 :** Variations des rapports de flux de pyrène: fluoranthène (a) et ceux de benzo(*a*)pyrène: benzo(*k*)fluoranthène (b) pour la période 1920 2000 pour les quatre lacs à l'étude.
- **Figure 3.3 :** (a) Distribution des concentrations de zinc mesurées en fonction de la profondeur et (b) variation du flux de zinc en fonction du temps dans les sédiments du lac Tantaré. Les dates indiquées ont été obtenues à l'aide de la méthode de datation avec le <sup>210</sup>Pb.
- **Figure 3.4 :** Profils de (a) pH et de la concentration de (b) Fe, (c) Mn, (d)  $SO_4$  et (e)  $\Sigma S(-II)$  dans les eaux interstitielles du lac Tantaré en juillet 2003. L'ISE est indiquée par le trait pointillé horizontal. Les différents symboles réfèrent à différents dialyseurs.
- Figure 3.5: Distribution en fonction de la profondeur du zinc dissous en (a) septembre 97 (b) novembre 97, (c) mai 98, (d) juin 98, (e) juillet 98, (f) juin 99 et (g) juillet 2003 dans l'eau interstitielle du lac Tantaré. L'ISE est indiquée par le trait pointillé horizontal.
- **Figure 3.6 :** Spéciation du Zn dans les eaux interstitielles aux lacs Tantaré (7 périodes d'échantillonnages) (a à g), Despériers (h), Vose (i) et N56 (j) calculée à l'aide du logiciel WHAM 6.0 (Tipping, 2002). L'ISE est indiquée par le trait pointillé horizontal.
- Figure 4.1 : Profil de zinc dans le sédiment du lac Tantaré pour la carotte prélevée en 1997 et pour une autre prélevée 13 ans auparavant par Carignan et Tessier (1985) au même site d'échantillonnage.

- Figure 4.2 : Profils moyen (n = 3) de zinc dissous pour le lac Tantaré à différentes dates (a g) et pour les lacs Despériers (h). Vose (i) et N56 (j); la ligne pleine suivant les points expérimentaux (O) est le meilleur ajustement selon le code informatique PROFILE (r<sup>2</sup> étant indiqué). Les profils du taux d'irrigation (ligne verticale hachurée pour le lac Tantaré) et les taux de réaction de consommation/production (ligne brisée) sont présentés. La ligne horizontale hachurée représente l'ISE. Pour l'axe des x de chaque graphique, l'échelle du haut est pour les taux d'irrigation et de réaction et l'échelle du bas, pour [Zn].
- Figure 4.3 :Profils de concentrations de zinc historique (symbole fermé), de zinc mesuré (symbole ouvert) et de<br/>zinc diagénétique (triangle ouvert) dans les sédiments des lacs Tantaré (a), Despériers (b), Vose (c) et<br/>N56 (d). Les dates ont été obtenues tel qu'indiqué à la section 2.3.1.1.
- Figure 4.4 : Distribution en fonction de la profondeur dans les sédiments, pour septembre 1997, novembre 1997, mai 1998, juin 1998 et juillet 1998 des sulfures et du produit des activités ioniques (IAP) pour  $ZnS_{(s)}$  au lac Tantaré. Pour faciliter l'interprétation, les profils de production/consommation de la figure 4.4 sont reproduits. Les lignes verticales hachurées indiquent les produits de solubilité pour le  $ZnS_{(s)}$  amorphe (log  $K_s = -9,052$ ), et la Wurtzite (log  $K_s = -8,95$ ). La ligne horizontale hachurée indique l'ISE.
- Figure 4.5 :Distribution en fonction de la profondeur dans les sédiments des lacs Tantaré (a et b), Despériers (c),<br/>Vose (d) et N56 (e) des sulfures et du produit des activités ioniques (IAP) pour  $ZnS_{(s)}$ . Pour faciliter<br/>l'interprétation, les profils de production/consommation de la figure 4.4 sont reproduits. Les lignes<br/>verticales hachurées indiquent les produits de solubilité pour le  $ZnS_{(s)}$  amorphe (log  $K_s = -9,052$ ) et la<br/>Wurtzite (log  $K_s = -8,95$ ). La ligne horizontale hachurée indique l'ISE.
- Figure 4.6 : Évolution temporelle du flux de zinc dans les différents lacs étudiés.
- **Figure 4.7 :** Comparaison des chronologies de dépôt atmosphérique du Zn (a), de  $\Sigma$ HAP (b; données de Gallon *et al.*, 2005), du thallium (c; données de Laforte *et al.*, 2005) et du Pb attribué à la combustion du charbon (d; données de Gallon *et al.*, 2005) au lac Tantaré. Les dates ont été obtenues selon la géochronologie du <sup>210</sup>Pb.
- Figure 4.8 : Comparaison des chronologies de dépôt atmosphérique du Zn (a), de ΣHAP (b; données de Gallon 2004) et du Pb attribué aux émissions de la fonderie Horne (c; données de Gallon, 2004) au lac Despériers. Les dates ont été obtenues avec le marqueur stratigraphique <sup>137</sup>Cs.
- Figure 4.9 : Comparaison des chronologies de dépôt atmosphérique du Zn (a), de ΣHAP (b; données de Gallon 2004), de l'indium (c; données de Laforte 2005) et du Pb attribué aux émissions de la fonderie Horne (d; données de Gallon, 2004) au lac Vose. Les dates ont été obtenues selon la géochronologie du <sup>210</sup>Pb.
- **Figure 4.10 :** Comparaison des chronologies de dépôt atmosphérique du Zn (a) et de  $\Sigma$ HAP (b) pour le lac N56. Les dates ont été obtenues selon la géochronologie du <sup>210</sup>Pb.
- **Figure A.2.1 :** Profils de concentration d'Al (a, e, i), de C<sub>org</sub> (%) et C/N (b, f, j), de Fe (c, g, k) et de Mn (d, h, l) dans la phase solide des lacs Despériers (a, b, c, d), Vose (e, f, g, h) et N56 (i, j, k, l) en fonction de la profondeur. Les dates ont été obtenues tel qu'indiqué dans la section 2.3.1.1.
- Figure A.2.2 : Profils des flux individuels des 13 HAP parents mesurés dans les sédiments du lac Tantaré et de la somme des 13 HAP. Données obtenues par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE.
- Figure A.2.3 : Profils des flux individuels des 13 HAP parents mesurés dans les sédiments du lac Despériers et de la somme des 13 HAP. Données obtenues par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE.
- Figure A.2.4 : Profils des flux individuels des 13 HAP parents mesurés dans les sédiments du lac Vose et de la somme des 13 HAP. Données obtenues par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE.

- Figure A.2.5 : Profils de concentrations en fonction de la profondeur (a,b,c) et de flux en fonction du temps pour le zinc (d,e,f) dans les lacs Despériers (a et d), Vose (b et e) et N56 (c et f). Les dates ont été obtenues tel qu'indiqué dans la section 2.3.1.1.
- **Figure A.2.6** : Profil de ln<sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> provenant des valeurs de Carignan et Tessier (1985) ajustées pour l'échantillonnage de 1997 (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002) et corrigées pour le Fe diagénétique (a) en fonction de la masse sèche cumulative et (b) de la profondeur.
- Figure A.3.1 : Profils de pH (a et g) et de concentration de Fe (b et h), de Mn (c et i), de SO<sub>4</sub> (d et j) de ΣS(-II) (e et k) et de Zn (f et l) dans les eaux interstitielles des lacs Despériers (a à f) et Vose (g à l). L'ISE est indiqué par le trait pointillé horizontal. Les différents symboles réfèrent à différents dialyseurs.
- **Figure A.3.2 :** Profils de (a) pH et de concentration de (b) Fe, (c) Mn, (d) SO<sub>4</sub>, (e) ΣS(-II) et (f) Zn dans les eaux interstitielles du lac N56 en fonction de la profondeur. L'ISE est indiqué par le trait pointillé horizontal. Les différents symboles réfèrent à différents dialyseurs.

# **CHAPITRE 1: INTRODUCTION**

## 1.1 Le zinc dans l'environnement

Depuis les deux dernières décennies, la pollution par les émissions et la dispersion dans l'atmosphère de métaux traces (Pb, Cu, Zn, Cd, Ni) a reçu une attention accrue en raison de la toxicité de ces polluants inorganiques jugés néfastes tant pour l'humain que pour l'environnement (Simonetti *et al.*, 2003). Parmi ces métaux, le zinc a spécifiquement retenu notre attention en raison du fait qu'on le retrouve dans une grande quantité d'objets et d'applications que ce soit aux niveaux résidentiel, commercial ou industriel. Notre intérêt envers ce métal s'explique également par le fait qu'il est essentiel à l'activité enzymatique dans les organismes mais que la gamme de concentration dans laquelle cette fonction essentielle s'exerce est assez étroite (Spear, 1981).

#### 1.1.1 Propriétés et applications

Le zinc (No atomique de 30 et poids atomique de 65,39), qui fait partie des éléments du groupe IIB, est un métal de couleur argent (bleu-gris) avec un point de fusion (420 °C) et un point d'ébullition (907 °C) relativement faibles (Greenwood et Earnshaw, 1997). Il est caractérisé par une configuration électronique de [Ar]  $3d^{10}4s^2$  et ce sont les électrons des orbitales  $4s^2$  qui participent à la formation de liaisons, donnant ainsi un état d'oxydation (+II) à ce métal (Spear, 1981). Sauf lorsqu'il est très pur, le zinc est habituellement très fragile à des températures ordinaires; il devient malléable à environ 100 °C.

Le zinc présente plusieurs propriétés intéressantes qui font de ce métal l'un des plus en demande pour diverses applications (Tableau 1.1). Actuellement, le Zn est principalement utilisé à des fins de protection contre la corrosion (Van Assche et Martin, 2004). Plusieurs autres applications importantes impliquent des alliages avec notamment Cu, Al, Ti, Mg pour la formation de feuilles métalliques utilisées dans les toitures et pour la fabrication de pièces de plomberie et de pièces automobiles. Le zinc est aussi utilisé dans plusieurs produits qu'on utilise quotidiennement: peintures, pneus, batteries, jouets, aliments, fertilisants, médicaments et produits cosmétiques.

| Propriété                             | Première utilisation                              | Utilisation finale                       |  |
|---------------------------------------|---|--|--|
| Réactivité avec le fer,               | Protection contre la corrosion de l'acier         | Édifice/Construction, Énergie/Puissance. |  |
| résistance à la corrosion,            | (galvanisation, pulvérisation thermique           | mobilier urbain, agriculture             |  |
| électrochimique                       | de zinc, électroplaquage, peinture riche en zinc) | automobile/transport                     |  |
| Faible point de fusion, fluidité.     | Coulée sous pression ou par gravité               | Équipement automobile,                   |  |
| capacité pour traitement de surface,  |   | appareils électroménagers, raccords,     |  |
| résistance mécanique                  |   | jouets, outils, etc.                     |  |
| Aptitude pour alliages                | Laiton (alliage avec Cu), alliage                 | Édifice/Construction, raccords,          |  |
|                                       | avec Al, alliage avec Mg                          | composantes automobiles et               |  |
|                                       |   | électriques, etc.                        |  |
| Aptitude à la déformation             | Feuilles de zinc roulées                          | Édifice/construction                     |  |
| résistance à la corrosion             |   |  |  |
| Électrochimique                       | Batteries   | Automobile/transport, ordinateurs,       |  |
|                                       |   | équipements médicaux, produits pour      |  |
|                                       |   | consommateurs                            |  |
| Chimique                              | Oxyde de zinc, stéarate de zinc                   | Pneu, caoutchouc, pigments de peinture,  |  |
|                                       |   | glaçure de céramique, copies de papier   |  |
|                                       |   | électrostatiquement                      |  |
| Élément essentiel                     | Composés de zinc                                  | Industrie alimentaire, nourriture pour   |  |
|                                       |   | animaux, fertilisants                    |  |
| Cicatrisation                         | Composés de zinc                                  | Industries pharmaceutique, industries    |  |
|                                       |   | des cosmétiques                          |  |
| · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |   |  |  |

Tableau 1.1 : Propriétés et première et dernière utilisations du zinc (tiré de Van Assche et Martin, 2004).

Ces utilisations nombreuses de ce métal justifient donc l'inquiétude à l'égard d'une éventuelle contamination de l'environnement. La figure 1.1 montre les tendances à la hausse de la consommation et de la production de Zn tant au niveau du minerai que du métal de 1960 à 2002 à l'échelle mondiale. Il est important de mentionner que le recyclage du zinc, qui s'effectue sans aucune perte de propriétés chimiques ou physiques, augmente d'année en année avec l'amélioration des procédés et qu'actuellement, environ 80% du zinc apte à être recyclé l'est effectivement (Van Assche et Martin, 2004). Cette progression de l'offre du zinc est encouragée, entre autres par les débouchés potentiels et la forte croissance du secteur de la construction dans les pays industrialisés depuis les années 1970.



Figure 1.1 : Production et demande de zinc à l'échelle mondiale en tonne métrique de 1960 à 2002 (Van Assche et Martin, 2004).

#### 1.1.2 La production de Zn

Le zinc, présent naturellement dans la croûte terrestre (15,2 mmol g<sup>-1</sup>), est principalement extrait à partir de la sphalérite (ZnS) et de la smithsonite (ZnCO<sub>3</sub>) (Greenwood et Earnshaw, 1997); d'autres minerais, comme l'hemimorphite (Zn<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) et la franklinite ((Zn, Fe)O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) sont moins utilisés. Les plus grands sites où ces minerais se retrouvent sont principalement situés au Canada, aux États-Unis et en Australie. Les sites d'extraction peuvent être souterrains, ouverts ou une combinaison des deux.

La production de zinc au Canada remonte à l'époque de la Première Guerre Mondiale (1914-1918), lorsque la Consolidated Mining and Smelting Company of Canada a entrepris l'exploitation d'une petite installation d'affinage électrolytique de zinc à Trail (Colombie-Britannique) pour répondre à une grave pénurie de zinc qui sévissait au Royaume-Uni en raison de la guerre. Actuellement, les trois plus importantes mines au Canada citées ci-après avec leur production annuelle en millions de tonnes notée entre parenthèses, sont les mines Brunswick, opérée par Noranda Inc. (228), Gonzaque-Langlois, opérée par Breakwater Ltée (130) et Kidd Creek, opérée par Falconbridge Limitée (125) (Van Assche et Martin, 2004).

#### 1.1.3 Les sources de Zn dans l'environnement

#### 1.1.3.1 Les sources naturelles

Le zinc qui atteint de façon naturelle les milieux aquatiques provient de l'altération des minéraux des bassins versants et de l'atmosphère. D'après Nriagu (1989), les sources naturelles principales de zinc atmosphérique sont, dans l'ordre, les particules terrestres transportées par le vent, les émissions des volcans et les émissions des feux de forêt (tableau 1.2).

Tableau 1.2 :Émissions mondiales de zinc d'origine naturelle dans l'atmosphère (Nriagu, 1989) où les %<br/>correspondent à la médiane de l'intervalle des émissions pour une source divisée par la<br/>médiane du total des émissions.

| Sources naturelles                             | Émissions mondiales<br>(10 <sup>9</sup> g an <sup>-1</sup> ) | % p.r.<br>au total |
|--|--|--------------------|
| Particules terrestres transportées par le vent | 3.0 - 35   | 42.2               |
| Volcans  | 0.31 - 19  | 21.5               |
| Feux de forêts                                 | 0.3 - 15   | 17.0               |
| Aérosols formés au-dessus des océans           | 0.02 - 0.86  | 1.0                |
| Biogénique                                     |  |                    |
| Particules continentales                       | 0.3 - 5.0  | 5.9                |
| Volatilisations continentales                  | 0.02 - 5.0   | 5.6                |
| Marin  | 0.04 - 6.0   | 6.7                |
| Total des émissions                            | 4.0 - 86   |                    |

#### 1.1.3.2 Les sources anthropiques

Les activités humaines, spécialement à partir du siècle dernier, ont dramatiquement modifié la distribution naturelle et les flux de métaux incluant celui du Zn en milieu aquatique (Borg et Johansson, 1989). Le tableau 1.3 tiré de Nriagu et Pacyna (1988) regroupe des données sur les rejets de zinc au niveau mondial dans trois compartiments, soit l'atmosphère, le milieu aquatique et le milieu terrestre. Bien que les activités humaines peuvent affecter les flux de métaux tant dans l'hydrocycle que dans le sol et l'air, ce sont plutôt les émissions dans l'atmosphère qui nous intéressent dans cette étude.

| Sources d   | e Zn                       | Émissions mondiales | Proportion p.r.<br>au compartiment | Proportion p.r.<br>au total |
|---|----------------------------|---------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Atmosphère globale $(10^3 \text{ kg a}^{-1})$     |                            | 70250 - 193500      |                                    | 5.1                         |
| Combustion de charbon                             | Production d'électricité   | 1085 - 7750         | 3.3                                | 0.2                         |
|   | Industries et résidences   | 1485 - 11880        | 5.1                                | 0.3                         |
| Combustion de pétrole                             | Production d'électricité   | 174 - 1280          | 0.6                                | 0.0                         |
| · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·             | Industries et résidences   | 358 - 2506          | 1.1                                | 0.1                         |
| Production de métaux non-ferreu                   | x Activités minières       | 310 - 620           | 0.4                                | 0.0                         |
| (Pyrométalurgie)                                  | Production de Pb           | 195 - 468           | 0.3                                | 0.0                         |
| (* )************                                  | Production de Cu-Ni        | 4250 - 8500         | 4.8                                | 0.2                         |
|   | Production de Zn-Cd        | 46000 - 82800       | 48.8                               | 2.5                         |
| Production secondaire de métaux                   | non-ferreux                | 270 - 1440          | 0.6                                | 0.0                         |
| Fabrication de fer et d'acier                     |                            | 7100 - 31950        | 14.8                               | 0.8                         |
| Incipérateur de déchets                           | Municipal                  | 2800 - 8400         | 4 2                                | 0.2                         |
|   | Vidange de boues           | 150 - 450           | 0.2                                | 0.0                         |
| Fertilisants avec phosphate                       | , and ge up oblight        | 1370 - 6850         | 3.1                                | 0.0                         |
| Production de ciment                              |                            | 1780 - 17800        | 74                                 | 0.4                         |
| Combustion du bais                                |                            | 1200 - 6000         | 27                                 | 0.1                         |
| Divers  |                            | 1724 - 4783         | 2.5                                | 0.1                         |
| Milien aquatique glo                              | $(10^6 \text{ kg a}^{-1})$ | 77 - 375            |                                    | 8.7                         |
| Déchets d'eaux domestiques                        | Central                    | 9.0 - 45            | 11.9                               | 1.0                         |
| Deenets a caux domestiques                        | Non-central                | 6 - 36              | 93                                 | 0.8                         |
| Électricité thermique                             | non commu                  | 6 - 30              | 8.0                                | 0.0                         |
| Prénarations mécaniques et                        |                            | 0 50                | 0.0                                | 0.7                         |
| activités minières de métaux de l                 | nase                       | 0.02 - 6            | 1.3                                | 0.1                         |
| Fonderie et raffinerie                            | Acier et fer               | 5.6 - 24            | 6.5                                | 0.6                         |
|   | Métaux non-ferreux         | 2 - 20              | 4.9                                | 0.4                         |
| Processus de fabrication                          | Métaux                     | 25 - 138            | 36.1                               | 3.1                         |
|   | Produits chimiques         | 0.2 - 5             | 1.2                                | 0.1                         |
|   | Pâtes et papiers           | 0.09 - 1.5          | 0.4                                | 0.0                         |
|   | Produits pétroliers        | 0 - 24              | 5.3                                | 0.5                         |
| Retombées atmosphériques                          |                            | 21 - 58             | 17.5                               | 1.5                         |
| Déversement de boues usées                        |                            | 2.6 - 31            | 7.4                                | 0.6                         |
| Milieu terrestre glo                              | $(10^6 \text{ kg a}^{-1})$ | 1193 - 3294         |                                    | 86.2                        |
| Déchets de l'alimentation et de l'                | agriculture                | 12 - 150            | 3.6                                | 3.1                         |
| Déchets d'animaux fumier                          | ugi iounai o               | 150 - 320           | 10.5                               | 9.0                         |
| Exploitations forestières et autre                | s déchets de bois          | 13 - 65             | 17                                 | 1.5                         |
| Déchets urbains                                   |                            | 22 - 97             | 2.7                                | 2.3                         |
| Boues usées municipales                           |                            | 18 - 57             | 1.7                                | 1.4                         |
| Déchete organiques divers incluant les délections |                            | 0.13 - 2.1          | 0.0                                | 0.0                         |
| Déchets solides fabrication de métaux             |                            | 2.7 - 19            | 0.5                                | 0.4                         |
| Poussières de charbon                             |                            | 112 - 484           | 13.3                               | 11.5                        |
| Fertilisants                                      |                            | 0.26 - 1.1          | 0.0                                | 0.0                         |
| Tourbe (utilisation: agriculture et comburant)    |                            | 0.15 - 3.5          | 0.1                                | 0.1                         |
| Gaspillage de produits commerciaux                |                            | 310 - 620           | 20.7                               | 17.9                        |
| Retombées atmosphériques                          |                            | 49 - 135            | 4.1                                | 3.5                         |

# Tableau 1.3 :Émissions mondiales de zinc en 1983 dans l'atmosphère, l'eau et le sol (Nriagu et Pacyna, 1988).

,

D'après Nriagu (1989). la plus importante source anthropique de zinc dans l'atmosphère est la production pyrométallurgique de métaux non ferreux tels le zinc et le cadmium (100-180 kg de perte par tonne de métal produit). D'après Hong *et al.* (1997), la production de laiton et de zinc cause également des émissions substantielles de zinc dans l'atmosphère en raison des méthodes utilisées dans les fonderies et de la grande volatilité du zinc. La combustion du charbon, la fabrication de ciment, de fer et d'acier et l'incinération de déchets sont également des sources reconnues de rejet de Zn dans l'atmosphère (tableau 1.3). Malgré une utilisation de plus en plus importante de zinc (voir figure 1.1), il est important de noter que les émissions d'origines anthropiques sont en baisse depuis les 20 dernières années en raison des contrôles plus strictes des émissions à la source (ex.: mines et raffineries).

#### 1.1.4 Le transport atmosphérique

Il est largement reconnu que les activités industrielles ont considérablement contribué à l'augmentation des émissions dans l'atmosphère de métaux traces (Nriagu, 1989; Nriagu et Pacyna, 1988; Pacyna et Pacyna, 2001); le zinc, dû à son utilisation abondante et à sa relativement grande volatilité (Hong *et al.*, 1997), ne fait pas exception à la règle. L'augmentation des émissions de zinc dans l'atmosphère est d'un intérêt particulier car il en a résulté une contamination à l'échelle régionale (niveau du continent) et même globale (intercontinental) suivant un transport de longue portée et un dépôt à des sites éloignés. Ainsi, des profils de Zn obtenus dans des carottes de glaces et de neige au Groenland, à des milliers de km d'activité humaine importante, révèlent des augmentations récentes importantes des concentrations de ce métal (Boutron, 1995), indiquant une contamination en Zn de l'atmosphère à une échelle globale.

Les sédiments lacustres sont des pièges importants pour plusieurs métaux traces d'origine atmosphérique, dont le Zn; ces sédiments ont donc le pouvoir d'enregistrer la chronologie de dépôt du Zn atmosphérique, ce qui représente un intérêt certain pour évaluer le succès des méthodes de réduction des émissions. On en connaît cependant très peu sur les sources du Zn atmosphérique qui se dépose dans les lacs; cette connaissance est pourtant essentielle pour cibler les efforts de réduction de la contamination en Zn.

#### 1.1.5 Mesures antérieures de profils de Zn dans les sédiments lacustres

Certaines études présentent des profils de Zn sédimentaire pour des lacs des Adirondacks (Heit et al., 1981; Norton, 1985; Galloway et Likens, 1979), du parc Algonquin (Wong et al., 1984), des comtés de Muskoka et Haliburton au sud de l'Ontario (Evans et al., 1983), du Bouclier canadien dans la région de Québec (Carignan et Tessier, 1985), du bassin de la rivière Fraser (Gallagher et al., 2004), du parc Acadia, Maine (Norton et Kahl, 1987), des états de Nouvelle-Angleterre, New York et Floride et de la région des Grands Lacs (Norton et al., 1992) et du massif Central en France (lac Pavin; Martin, 1985). Ces bassins inhabités ont en général été peu perturbés et sont éloignés des sources de pollution majeures. Par ailleurs, d'autres profils de Zn sédimentaire ont également été rapportés pour des lacs dont les bassins versants sont habités, comme le lac Champlain (Mecray et al., 2001), des lacs du nord de l'Allemagne (Gäbler et Suckow, 2003), le lac Windermere (Hamilton-Taylor, 1979), le lac Érié (Nriagu et al., 1979) et le lac Zurich (Von Gunten et al., 1997) ou qui sont soumis à des sources intenses de pollution en métaux comme les fonderies de Sudbury (Nriagu et al., 1982) ou de Rouyn-Noranda (Couillard et al., 2004). Toutes ces études montrent une augmentation des concentrations de Zn sédimentaire du bas vers le haut de la colonne sédimentaire, suggérant une augmentation récente des apports de Zn. Ces profils sont en général interprétés, sans tenir compte de la mobilité post-dépôt de Zn, comme représentant fidèlement la chronologie de dépôt du Zn. Pourtant, les rares profils de Zn dissous mesurés dans les caux interstitielles lacustres montrent une mobilisation du métal près de la surface des sédiments (Morfett et al., 1988) ou une diffusion de ce métal à travers l'interface sédiment-cau (Carignan et Tessier, 1985; Tessier et al., 1989; Huerta-Diaz et al., 1998). L'importance de la contribution de la diagenèse à la distribution du Zn sédimentaire n'a jamais été évaluée à ce jour. De plus, on en connaît très peu sur les réactions auxquelles participe le Zn dans les sédiments.

#### 1.1.6 Le zinc, un métal essentiel

La figure 1.3 illustre les concentrations optimales d'un élément essentiel comme le zinc qui permettent à un organisme de se développer et de performer dans une voie optimale. Lorsque les

concentrations dépassent ou sont inférieures à cet intervalle de concentration, des effets néfastes peuvent se manifester.



**Concentration** [Zn] dissous



#### 1.1.6.1 Chez l'humain

Le zinc est un des éléments essentiels les plus abondants dans le corps humain (environ 2 g pour un adulte) et on le retrouve, lié majoritairement aux enzymes, dans les muscles et les os, la peau, le foie et les autres tissus (Tapiero et Tew, 2003). Les besoins journaliers en zinc doivent être fournis par l'alimentation car l'organisme ne constitue pas de réserve (Greenwood et Earnshaw, 1997). Il serait présent dans au moins 80 systèmes enzymatiques impliquées notamment dans (i) l'activation des hormones de croissance et des gonades sexuelles; (ii) la discrimination sensorielle du goût et de l'odorat; (iii) la régénération des phanères (ongles, cheveux) et des tissus lésés par des plaies ou brûlures; (iv) certains mécanismes de régulation neuro-hormonale (Taban *et al.*, 1982). Deux enzymes particulièrement importantes auxquelles le Zn est associé sont la carboxypeptidase A, impliquée dans la digestion et l'anhydrase carbonique qui contrôle en partie les échanges gazeux et le pH du sang (Sterling *et al.*, 2001). Bien que le zinc soit essentiel, une dose trop importante peut être léthale (Van Assche et Martin, 2004). En effet, lorsque la concentration d'exposition est supérieure à 50  $\mu g/L$ , on peut observer une défaillance de la régulation osmotique, l'acidose et une faible tension d'oxygène dans le sang artériel (Spear, 1981).

#### 1.1.6.2 Chez les organismes

Chez les plantes et animaux, le zinc est indispensable à la croissance, au développement et à la transmission de messages génétiques (Auld, 2001). Lorsque ce métal, essentiel à la division cellulaire, est déficient, la prolifération ainsi que la croissance des cellules s'arrêtent et on observe des malformations congénitales (Falchuk, 1998). Puisque les teneurs en zinc dans l'environnement sont habituellement assez importantes, le phénomène de carence est peu répandu, étant habituellement limité aux zones agricoles où l'ajout de pesticides ou d'engrais peut diminuer la biodisponibilité du zinc. Afin d'éviter des carences causées par les changements saisonniers de concentration, les organismes ont développé différents mécanismes internes (ex.: homéostasie) afin de permettre une régulation de leur consommation de ce métal.

Ce n'est cependant pas toujours la déficience qui crée des effets délétères. De fortes concentrations de zinc peuvent causer des dommages aux tissus intracellulaires et inhiber des processus métaboliques (Muyssen et Janssen, 2001). Ainsi, l'inhibition de la production de biomasse a été observée chez des algues (Muyssen et Janssen, 2001) à des concentrations de 20 nM. Chez certains vertébrés (ex.: triton, *Triturus cristatus*), l'exposition chronique accidentelle à de fortes concentrations de Zn ( $2,6 \pm 0,2 \mu$ M) a causé des effets sur le système nerveux central (Taban *et al.*, 1982). La tolérance et l'acclimatation sont cependant deux processus qui jouent eux aussi un rôle dans la toxicité du zinc (Brita *et al.*, 2002).

### 1.2 Justification de la pertinence de cette étude

En résumé, les pages précédentes ont montré que le zinc est utilisé pour une foule d'applications, qu'il est émis dans l'atmosphère de plusieurs sources et qu'il peut être transporté sur de longues distances, étant donné qu'on retrouve une contribution anthropique de ce métal aussi loin des sources de pollution qu'au Groenland. Une partie du Zn atmosphérique se retrouve aussi dans les sédiments de lacs, suite à son dépôt, comme le suggèrent plusieurs profils de Zn sédimentaire rapportés pour des lacs où les seules sources possibles de Zn anthropique sont atmosphériques. Ces profils de Zn sédimentaire montrent une augmentation des concentrations de Zn dans leur partie supérieure, suggérant une augmentation récente des dépôts de Zn atmosphérique. L'interprétation communément faite de ces profils, faisant abstraction des effets possibles de la diagénèse, est qu'ils représentent la chronologie des dépôts atmosphériques; pourtant, les rares profils de Zn dans l'eau interstitielle de sédiments lacustres montrent des évidences de processus diagénétiques.

Afin d'établir les chronologies de dépôt du Zn sur des bases plus solides, il y a donc lieu de déterminer l'importance de la contribution de la diagénèse à la distribution du Zn sédimentaire; cette contribution n'a pas encore été établie à ce jour. Bien établir ces chronologies est important dans un cadre de gestion environnementale parce qu'elles constituent une forme de monitoring *a posteriori* et permettent d'évaluer le succès des mesures prises pour réduire les émissions atmosphériques. Une fois les chronologies établies sur des bases solides, on peut chercher à identifier les sources responsables des dépôts en milieu lacustre et mieux cibler les actions pour réduire les émissions.

## 1.3 Objectifs

Les objectifs de cette étude sont :

- d'évaluer l'importance de la diagénèse du zinc dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien soumis à la seule contamination atmosphérique;
- d'évaluer les contributions relatives du transport atmosphérique et des sources naturelles et anthropiques de Zn dans les sédiments de ces lacs;
- d'établir la chronologie de contamination par le Zn dans les lacs étudiés en se servant des enregistrements sédimentaires;
- 4) d'identifier les sources de Zn atmosphérique en comparant la chronologie du flux de Zn à celles d'autres contaminants dont l'origine a déjà été bien établie, tel le plomb et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Mentionnons que le présent projet sur le zinc fait partie d'un vaste programme de recherche sur la géochimie et la mobilité des éléments traces dirigé par R. Carignan (Université de Montréal) et A.Tessier (INRS-ETE) et initié dans le cadre du réseau de recherche "Metals In The Environment" (MITE-RN) du CRSNG. Plusieurs collaborateurs, dont C. Gobeil, lorsqu'il faisait partie de l'Institut Maurice Lamontagne (IML), et plusieurs étudiants ont participé activement à ce programme. Dans ce contexte, nous avons eu accès à plusieurs données obtenues aux sites que nous avons choisis et que nous n'avons pas acquises personnellement; nous tenterons de les identifier clairement.

# **CHAPITRE 2: MÉTHODOLOGIE**

L'eau ultrapure ( $\geq 16$  M $\Omega$  cm) a toujours été utilisée pour toutes les manipulations reliées aux métaux. Toute la vaisselle utilisée était soumise à un cycle de lavage comprenant un trempage d'au moins 24 heures dans une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> 10-15% (v/v)) suivi d'un rinçage abondant tant de l'intérieur que de l'extérieur avec de l'eau ultrapure, un trempage dans l'eau ultrapure (24 heures) pour éliminer toute trace d'acide sur les parois des contenants et, finalement un dernier rinçage avec de l'eau ultrapure. Tous les contenants non immédiatement utilisés étaient entreposés, soit remplis d'eau ultrapure, soit secs dans des sacs de plastique scellés, après séchage sous une hotte à flux laminaire (Microzone Corporation).

Pour la vaisselle utilisée lors des manipulations et de l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), la procédure développée par Mad. S. St-Pierre à l'IML (Institut Maurice-Lamontagne) a été adoptée. La vaisselle était soumise à un cycle de lavage comprenant un trempage dans l'eau savonneuse durant une nuit complète, un rinçage à l'eau tiède et un double rinçage à l'acétone; ensuite, on recouvrait l'ouverture des récipients d'un papier d'aluminium pour en protéger l'intérieur des contaminations organiques. Le matériel neuf et celui pour lequel le cycle précédent était inapplicable furent chauffés à 430°C pendant au moins 8 heures. Toute la verrerie était aussi rincée trois fois avec le solvant d'extraction, soit le dichlorométhane, avant son utilisation.

## 2.1 Sites d'échantillonnage

Les critères de sélection utilisés pour les lacs de notre étude sont les suivants: i) Lac de tête avec ratio de surface lac/bassin versant élevé afin de révéler la déposition atmosphérique et minimiser l'influence du bassin versant; ii) Pas de perturbations du bassin versant depuis les 100 dernières années par des feux de forêt ou des coupes de bois, lesquels auraient pu augmenter les taux de sédimentation dans le lac et interrompre l'état stationnaire, et un bassin versant inhabité par l'homme; iii) Faible activité benthique pour minimiser la bioturbation et la bioirrigation et ainsi simplifier l'interprétation des enregistrements sédimentaires.

Les lacs ont été choisis le long d'un transect ouest-est depuis Rouyn-Noranda jusqu'au lac Tantaré, comme le montre la figure 2.1. Mentionnons que C. Gallon (étudiante au doctorat) a déterminé les chronologies de déposition de Pb dans ces lacs et leur provenance à l'aide des isotopes stables du Pb. Ces données nous serviront pour tenter d'identifier la provenance du zinc sédimentaire.



Figure 2.1 : Carte de localisation des quatre lacs à l'étude (L. Tantaré, L. Despériers, L. Vose et L. N56; identifiés par un triangle bleu) ainsi que la direction des vents dominants pour la région de Rouyn-Noranda pour la période 1954-1993 fournie par la compagnie Noranda Inc.

#### 2.1.1 Le lac Tantaré

Le lac Tantaré ( $47^{\circ}04'N$ ,  $71^{\circ}32'W$ ) est un petit lac (1,1 km<sup>2</sup>) situé à environ 40 km au nord-ouest de la ville de Québec dans une réserve écologique dédiée à la recherche constituée en 1978. Le bassin versant de ce lac a toujours été inhabité; il n'a jamais subi de coupe de bois, à l'exception de 2% de sa superficie entre 1961 et 1972, et aucun feu de forêt n'y a jamais été documenté (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002). Le bassin est caractérisé par une topographie accidentée et une élévation variant entre 450 (lac) et 730 m. Ce lac de tête dimictique, acide (pH 5,3-5,6) et oligotrophe (*chl a* 0,2 - 0,9 nM) possède quatre bassins reliés entre-eux par des canaux peu profonds et notre étude s'est déroulée dans le bassin le plus à l'ouest, au site le plus profond (15 m) (figure 2.2). Durant les périodes de stratification, la concentration d'oxygène dissous diminue progressivement dans l'hypolimnion mais le bassin ne devient jamais anoxique. Des détails supplémentaires concernant les caractéristiques du lac se retrouvent dans Alfaro-De la Torre et Tessier (2002).



Figure 2.2 : Carte du lac Tantaré illustrant les quatre bassins et la bathymétrie du bassin où la carotte et les eaux interstitielles ont été prélevées. Le point indique la position de la station d'échantillonnage.

#### 2.1.2 Le lac N56

Le lac de tête N56 (48°00'00"N. 75°24'40"W), de pH légèrement acide (pH d'environ 6,2 dans l'épilimnion) situé près de Clova en Haute Mauricie, est celui qui est le plus éloigné de grands centres urbains et industriels; il est situé à environ 300 km dans la direction des vents dominants de la fonderie Horne de Rouyn-Noranda (figure 2.1). Le bassin versant de ce lac est totalement vierge de toute activité humainc et n'a pas été affecté par des coupes de bois ou des feux de forêt. L'activité des animaux benthiques au site d'échantillonnage (figure 2.3; 9.8 m) est négligeable (voir section 4.1.1).



Figure 2.3 : Bathymétrie du lac N56. Le point indique la localisation de la station d'échantillonnage.

#### 2.1.3 Le lac Vose

Le lac Vose (48°28'02"N, 78°49'55"W) est situé dans le parc d'Aiguebelle, à près de 25 km à l'est de la raffinerie Horne de Rouyn-Noranda. Ce lac de tête, légèrement acide (pH d'environ 6,85 dans l'épilimnion) est situé dans la direction des vents dominants et son bassin versant n'a pas été perturbé par des coupes de bois et des feux de forêt depuis les 100 dernières années. La station d'échantillonnage était située dans l'hypolimnion du lac (17 m; figure 2.4); puisque l'hypolimnion devient anoxique sur une base saisonnière, la bioturbation et de la bioirrigation devraient être négligeable (voir section 4.1.1)



Figure 2.4 : Bathymétrie du lac Vose. Le point indique la localisation de la station d'échantillonnage.

## 2.1.4 Le lac Despériers

Le lac Despériers (48°11'09"N, 79°09'38"W) est aussi un lac de tête légèrement acide (pH d'environ 5.7 dans l'épilimnion) qui est localisé à environ 10 km au sud-ouest de la raffinerie Horne de Rouyn-Noranda dans la direction opposée aux vents dominants. Le site d'échantillonnage (14 m; figure 2.5) est situé dans l'hypolimnion qui devient anoxique au cours de l'été, ce qui indique que l'activité des animaux benthiques devrait y être négligeable (voir section 4.1.1).



Figure 2.5 : Bathymétrie du lac Despériers. Le point indique la localisation de la station d'échantillonnage.

## 2.2 Échantillonnage

## 2.2.1 Carottes de sédiments

Les carottes de sédiments ont été prélevées dans les lacs Tantaré (1997; travaux de Alfaro-De la Torre), N56 (1999; travaux de Carignan et Tessier), Vose (2001; travaux de Carignan et Tessier) et Despériers (2001; travaux de Carignan et Tessier) par des plongeurs utilisant un tube de Plexiglas de 9,5 ou 12 cm. Elles ont été extrudées et sectionnées à des intervalles de 0,5 cm pour les 8-10 premiers cm et de 1,0 cm jusqu'à environ 25 cm. Les tranches de sédiments ont été placées dans des contenants de polyéthylène, conservées à 4°C durant leur transport jusqu'au laboratoire, pesées et lyophilisées.

## 2.2.2 Eaux interstitielles et surnageante

Nous avons échantillonné à une reprise (juillet 2003) les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré selon la procédure décrite ci-dessous; la même procédure a essentiellement été adoptée par les autres chercheurs pour les trois autres lacs (Despériers, Vose et N56), ainsi que pour le lac Tantaré où les eaux interstitielles ont également été échantillonnées à six reprises entre 1997 et 1999 par Alfaro-De la Torre et Tessier (2002).

Six (6) échantillonneurs en acrylique (dialyseurs; voir Carignan *et al.*, 1985 pour une description) ont été déployés en juillet 2003 pour une durée de 3 semaines dans les sédiments du lac Tantaré à la station indiquée à la figure 2.2. Ils possédaient une résolution verticale de 1 cm et comprenaient deux colonnes de cellules de 4 mL (figure 2.6). Après avoir subi un cycle de lavage (une semaine dans une solution d'acide nitrique 10-15% (v/v) et une semaine dans l'eau ultrapure), ils ont été purgés avec de l'azote (N<sub>2</sub>) pour un minimum de 15 jours avant le remplissage des cellules avec de l'eau ultrapure; ils ont ensuite été recouverts avec une membrane filtrante de type Gelman HT-200 en polysulfone (0,2 µm de grosseur nominale de pores; 0,14  $\pm$  0,01 mm d'épaisseur). Avant d'être déposées sur les dialyseurs, les pièces de membrane ont d'abord été rincées abondamment avec de l'eau ultrapure et laissées tremper dans de l'eau changée au moins cinq fois afin d'éliminer les traces de surfactant. Les dialyseurs ont ensuite été entreposés de nouvcau sous atmosphère d'azote pour au moins une semaine afin d'éliminer toute trace d'oxygène avant leur déploiement dans le sédiment (Carignan *et al.*, 1994a).



Figure 2.6 : Schéma d'un dialyseur.

Immédiatement après leur sortie de l'eau, trois dialyseurs ont été échantillonnés pour la mesure du pH, du sulfure ( $\Sigma$ S(-II)), du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, du Cl, du carbone organique dissous (COD) et du carbone inorganique dissous ( $\Sigma CO_2$ ). Des échantillons de 1 mL ont d'abord été prélevés pour la mesure de  $[\Sigma S(-II)]$  (dans un délai inférieur à 2 minutes) à l'aide de seringues en polypropylène purgées avec de l'azote. Ces échantillons ont ensuite été injectés à travers des septa de téflon dans des bouteilles ambrées de 2 mL, préalablement purgées avec de l'azote et contenant 0,0027 M de sulfate de N,N'-diméthyl-p-phénylènediamine (Eastman Kodak) et 0,0055 M de FeCl3 (40 µL de chaque). Les témoins ont été préparés sur le terrain en injectant de l'eau ultrapure dans des bouteilles identiques à celles utilisées pour les échantillons et contenant les mêmes réactifs. Les échantillons et les témoins ont été conservés dans l'obscurité à 4°C durant leur transport jusqu'au laboratoire. Les échantillons pour  $\Sigma CO_2$  et le COD (1 mL) ont été prélevés dans les mêmes cellules de dialyseur avec des seringues de polypropylène purgées avec de l'azote. Ces échantillons ont ensuite été injectés à travers des septa de téflon dans des bouteilles ambrées (4 mL) préalablement purgées à l'hélium (He) et auxquelles on avait ajouté 40 µL de HCl 10%. Pour ce qui est du pH, des échantillons de 1 mL ont été prélevés, toujours dans les mêmes

cellules du dialyseur, à l'aide de seringues de plastique; le pH y a ensuite été mesuré à l'intérieur d'une période de 30 minutes avec un pH mètre HI 9025 (HANNA Instruments) et une électrode de gel (13-620-108, Acumet). L'étalonnage avec des tampons de pH 4.00 et 7.00 (VWR) était réalisé avant le début de l'échantillonnage et à tous les 15 échantillons. Le dernier volume de 1 mL était récupéré pour le dosage des anions avec une pipette Gilson munie d'un embout en plastique (lavé dans l'eau ultrapure) et injecté dans des microtubes à centrifuger (Eppendorf) lavés eux aussi dans l'eau ultrapure.

Les échantillons pour le dosage du zinc ont été prélevés dans les cellules de la deuxième colonne des dialyseurs. Un volume de 2 mL a été prélevé et injecté dans des bouteilles de 4 mL en HDPE préalablement acidifiées (20  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 10%; grade Ultra-pur SeaStar; pH final < 2). Une procédure plus "rigoureuse" a été adoptée en ce qui concerne le matériel utilisé pour ce métal. Les bouteilles d'échantillons et les embouts, étant donné la facilité de contamination avec ce métal, ont d'abord été lavés à l'acide nitrique 10% (SeaStar), ensuite rincés à l'eau ultrapure et finalement lavés à l'acide chlorhydrique 10% (SeaStar), rincés à l'eau ultrapure et séchés sous une hotte à flux laminaire. Une bouteille d'eau ultrapure était réservée exclusivement à la préparation des témoins de zinc.

Les échantillons pour le dosage des cations majeurs et des autres métaux (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn et Na) ont été obtenus des trois autres dialyseurs. Pour leur prélèvement, une pipette de 5 mL munie d'embouts lavés à l'acide a été utilisée. À chaque profondeur, l'eau des deux cellules a été combinée dans une bouteille de HDPE (polyéthylène haute densité) de 8 mL (Nalgène) préacidifiée avec 80  $\mu$ L d'acide nitrique 10% (SeaStar). Des témoins ont été obtenus par transfert d'une aliquote d'eau ultrapure en utilisant les mêmes procédures que pour les échantillons d'eau interstitielle. Tous les échantillons ont été conservés à 4°C durant leur transport jusqu'au laboratoire. Leur entreposage s'est fait dans une salle froide tempérée à 4°C et dans la noirceur.

## 2.3 Analyses

Nous avons effectué, selon les procédures décrites ci-dessous: i) les analyses des eaux interstitielles prélevées dans le lac Tantaré en 2003; ii) les analyses de Zn dans la carotte et dans les eaux interstitielles prélevés en 1997-99 par Alfaro-De La Torre et Tessier (2002); iii) les analyses de HAP dans le sédiment du lac N56. Les autres analyses ont été effectuées par d'autres chercheurs et collaborateurs au projet MITE-RN.

#### 2.3.1 Sédiment

Avant et après la lyophilisation des échantillons, le poids de chaque tranche de sédiment a été déterminé pour obtenir le pourcentage d'eau et la porosité. La porosité se calcule en effectuant le rapport entre le volume d'eau d'une tranche de sédiment et le volume total de cette tranche. Le volume total correspond à la somme du volume d'eau et du volume de sédiment sec.

#### 2.3.1.1 Datation

Des échantillons de sédiments lyophilisés ont été placés dans des contenants scellés d'Al. Après au moins un mois, afin de permettre l'équilibre séculaire du <sup>222</sup>Rn et du <sup>214</sup>Pb avec le <sup>226</sup>Ra, les activités de <sup>137</sup>Cs, <sup>241</sup>Am et <sup>210</sup>Pb ont été mesurées par spectrométrie (compteur gamma avec suppression d'effet Compton) et corrigées pour la géométrie des échantillons et l'auto absorption (Carignan *et al.*, 1994b). L'efficacité de comptage a été déterminée en ajoutant à des échantillons de sédiments secs ("bulk densities" de 0,5 à 1,6 g cm<sup>-3</sup>) avec des solutions étalons (Amersham) de noyaux mélangés (QCY.48), de <sup>210</sup>Pb (RBZ.44) et de <sup>226</sup>Ra (RAY.44). Les mesures ont été effectuées à 46,7 keV (<sup>210</sup>Pb), 59,5 keV (<sup>241</sup>Am), 343 keV (<sup>214</sup>Pb) et 662 keV (<sup>137</sup>Cs). L'activité du plomb 210 non supporté (<sup>210</sup>Pb<sub>un</sub>) a été obtenue en soustrayant de l'activité totale du <sup>210</sup>Pb, l'activité de <sup>210</sup>Pb supportée par <sup>226</sup>Ra, telle que mesurée par l'activité du <sup>214</sup>Pb. Ces mesures ont été effectuées par les chercheurs de l'équipe de R. Carignan (Université de Montréal).
Les taux d'accumulation des sédiments ( $R_m$ ; mg cm<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>) pour les lacs Tantaré, N56 et Vose ont été déterminés avec le modèle CRS (Constant Rate of Supply; Robbins, 1978); on a de plus supposé que  $R_m$  demeurait constant aux profondeurs où le <sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> devient non détectable. Pour le lac Vose, le pie de <sup>137</sup>Cs correspondait bien avec la date prédite par la géochronologie du <sup>210</sup>Pb (Figure A.2.6i); pour les lacs Tantaré et N56, cette vérification n'a pu se faire à cause de la grande mobilité de <sup>137</sup>Cs dans les sédiments de ces lacs. Pour le lac Despériers, le modèle CRS (ou d'autres modèles de géochronologie de <sup>210</sup>Pb) ne produit pas des dates qui sont consistantes avec le pic aigu de <sup>137</sup>Cs (figure A.2.6f). Ce lac est situé près de la fonderie Horne; son pH est relativement bas (5,7) et il est probable qu'il était beaucoup plus bas avant 1980, date à partir de laquelle les émissions de SO<sub>2</sub> de la fonderie ont été réduites de façon importante. Ainsi, les faibles valeurs de pH peuvent avoir diminué la fixation de <sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> par les particules qui sédimentent; cette hypothèse est supportée par l'inventaire de <sup>210</sup>Pb (0,27 Bq cm<sup>-2</sup>) au site d'échantillonnage qui est beaucoup plus faible que la valeur attendue (~0,5 Bq cm<sup>-2</sup>). Pour cette raison, la géochronologie du <sup>210</sup>Pb ne s'applique pas et nous avons calculé  $R_m$  avec le marqueur stratigraphique <sup>137</sup>Cs en supposant que  $R_m$  est demeuré constant dans le temps.

#### 2.3.1.2 Métaux et carbone organique

Des échantillons de 0,25 g de sédiments lyophilisés et homogénéisés ont été complètement minéralisés avec un mélange d'acides concentrés ultrapurs (SeaStar): HNO<sub>3</sub> (25 mL), HClO<sub>4</sub> (4 mL) et HF (10 mL) dans des béchers de Téflon préalablement lavés à l'eau régale. Des échantillons de matériaux certifiés (MESS-3 et PACS-2 du Conseil National de Recherches du Canada) ont aussi été minéralisés à chaque série de digestions. Des témoins de digestion ont aussi été réalisés avec chaque série de minéralisation. Une fois les échantillons minéralisés et évaporés presque à sec, 1,25 mL de HCl ultrapur concentré a été ajouté pour dissoudre le résidu et le volume final a ensuite été complété à 25 mL ce qui donnait une matrice de HCl 5%.

La concentration de Zn a été déterminée par spectrométrie d'émission couplée avec un plasma induit par haute fréquence (ICP-OES; Vista AX CCD). Les principales caractéristiques de la méthode sont données dans le tableau A.1.1 de l'Annexe A.1. La limite de détection de la méthode (LDM) correspondant à trois (3) fois l'écart type (n = 10) d'un échantillon de faible

concentration était de 4 x  $10^{-8}$  mol g<sup>-1</sup> (en considérant une masse de sédiment de 0,25 g). Les teneurs de Zn mesurées dans les matériaux de référence MESS-3 et PACS-2 se situaient respectivement à 91% et 90% des valeurs certifiées et la précision des mesures, exprimée sous forme de coefficient de variation était de 7% (n = 8 pour MESS-3 et n = 7 pour PACS-2). Les témoins d'analyse étaient toujours inférieurs à la limite de détection, alors que les témoins de méthode se situaient à 1,8 ± 1,1 x  $10^{-7}$  mol g<sup>-1</sup>. Les concentrations de carbone organique total (COT) et d'azote total (N<sub>T</sub>) ont été déterminées avec un analyseur N-C-S (Carlo Erba Modèle NA-1500) et la précision était de 1,1% pour le COT et 6,9% pour l'azote total (n = 4 pour MESS-2).

#### 2.3.1.3 HAP

On a mesuré la concentration de 13 hydrocarbures aromatiques polycycliques parents, c'est-à-dire non substitués (Yunker et MacDonald, 1995); lesquels sont représentés à la figure 2.7. Environ 0,7-2 g de sédiments secs mélangés à 20-30 g de sulfate de sodium anhydre furent traités au sohxlet pendant 18 heures par cycles de 10 minutes avec 220 mL de dichlorométhane pour extraire les HAP. À ces échantillons avait été ajoutés 200 µL d'une solution étalon de recouvrement contenant des HAP perdeutérés et des *n*-alkanes (SOP 2 du USEPA, 400 ng. $\mu$ L<sup>-1</sup>) qui ont permis d'établir les rendements des extractions. Les extraits ont ensuite été transférés dans des tubes de type Zymark® et concentrés par évaporation jusqu'à 1 mL à l'aide d'un système Turbo Vap II. Une purification a ensuite été effectuée à l'aide d'une colonne (1x4 cm) de gel de silice (désactivé à 5%; maille 70-230 mesh) remplie d'hexane et surmontée de 4 mm de sulfate de sodium anhydre. L'élution de l'extrait s'est effectuée avec un mélange 80:20 d'hexane:dichlorométhane (8 mL). Les échantillons purifiés ont été de nouveau concentrés par évaporation jusqu'à 1 mL mais cette fois-ci à l'aide d'un évaporateur de type Reacti-Vap. Au moment de transférer 150 µL d'échantillon dans des contenants d'injection pour l'analyse, un étalon interne (SOP 3 du USEPA, 500 ng.μL<sup>-1</sup>) a été ajouté (20 μL) pour permettre d'établir la performance de l'appareil.



Figure 2.7 : Formules chimiques et poids moléculaire entre parenthèses des 13 HAP parents analysés.

Les échantillons purifiés de HAP ont été analysés à l'aide d'un chromatographe HP-6890 (Hewlett Packard) couplé à un spectromètre de masse HP-5973. Les chromatogrammes et les spectres de masse ont été traités à l'aide du logiciel HP Chemstation. Les valeurs obtenues pour le matériel de référence (HS-4B du CNRC) variaient entre 1 et 8% des valeurs certifiées. Les valeurs de concentration des témoins d'extraction ( $\leq 0.13$  ng g<sup>-1</sup>) étaient toujours faibles en comparaison de celles des échantillons. La précision, selon les différents composés, variait entre ± 1et 27%.

#### 2.3.2 Eaux interstitielles et surnageante

La concentration de zinc dissous a été mesurée par spectrométrie d'absorption atomique avec four au graphite (GFAAS; Varian SpectrAA-300) en utilisant  $H_3PO_4$  (0,7 mg L<sup>-1</sup>) comme

modificateur de matrice. Les principales caractéristiques de la méthode sont données dans le tableau A.1.2 de l'Annexe A.1. La limite de détection, définie comme trois (3) fois l'écart type (n = 10) d'un témoin d'analyse, était de 0.3 nM. L'échantillon de référence certifié utilisé était le SLRS-4 (River Water Reference Material for Trace Metal du CNRC); les valeurs mesurées correspondaient à 99% de la valeur certifiée de Zn. La précision des mesures de cet échantillon certifié était de 3% (n = 14). Les concentrations en Zn dans les témoins d'analyse étaient toujours sous la limite de détection et lorsque le moindre signal était observé, la solution témoin était changée et la courbe d'étalonnage était vérifiée à l'aide d'un étalon dont la concentration était située près du centre de la courbe d'étalonnage. Il faut aussi préciser qu'au plus deux échantillons se retrouvaient simultanément dans le carrousel à échantillons afin de limiter la contamination aérienne. Le modificateur de matrice et la solution d'étalon étaient eux aussi changés au moins 2 fois par jour. La valeur du témoin de terrain était de 3  $\pm 1$  nM.

Le dosage des cations Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn et Na a été fait à l'ICP-OES (Vista AX CCD) et l'étalon certifié multi-élément SCP Scienc-PlasmaCAL 900-Q30-100 a été utilisé. La justesse, la précision et tous les autres paramètres de la méthode se retrouvent dans le tableau A.1.3 de l'Annexe A.1.

Le sulfure ( $\Sigma$ S(-II)) a été dosé par colorimétrie selon la méthode de Cline (1969) dans un délai de 48 heures après l'échantillonnage à l'aide de cellules à écoulement de 10 mm (Lachat Quikchem FIA+ 8000 Series, Zellweger Analytics). Une limite de détection de 4 nM a été calculée. La précision était de 1,0% (n = 8) et la justesse supérieure ou égale à 96%.

Le carbone organique dissous (COD) a été mesuré par chromatographie en phase gazeuse (Perkin-Elmer Sigma 300; Porapak-Q column) et le carbone inorganique dissous (CID), avec un analyseur de carbone (Shimadzu TOC-50000A). Des limites de détection de 4  $\mu$ M et de 0,08 mM ont été calculées respectivement pour le COD et le CID. Pour le CID, la précision était de 3,0% (n = 9) et la justesse supérieure à 99%.

Les chlorures et les sulfates ont été dosés par chromatographie ionique (système Dionex DX-300 avec une composante supprimant la conductivité, une colonne de type IONPAC AG-14 ct une

précolonne AS-14). Des limites de détection de 1,2  $\mu$ M et de 0,1  $\mu$ M ont été déterminées respectivement pour les chlorures et les sulfates. Pour les chlorures, une précision de 7,4% (n = 10) a été obtenue avec une justesse supérieure à 92% (n = 2). En ce qui concerne les sulfates, une précision de 2,3% (n = 10) a été obtenue avec une justesse supérieure à 99% (n = 2).

#### 2.4 Traitement primaire des données

# 2.4.1 Correction des profils de concentrations sédimentaires pour les enrichissements transitoires dus à la diagénèse

Le recyclage redox de métaux comme Fe et Mn peut produire des concentrations élevées d'oxydes de ces éléments dans les premiers cm des sédiments. Pour tenir compte de la nature transitoire de ces enrichissements, nous avons corrigé les concentrations des autres composés pour leur effet de dilution, comme expliqué dans Alfaro-De la Torre et Tessier (2002). En pratique, cette correction n'était importante que pour le lac Tantaré (maximum de 12% en surface et négligeable à partir d'environ 5 cm de profondeur) et elle était causée par la présence d'oxyhydroxydes de Fe. La correction a été effectuée en divisant les concentrations des autres composés par  $(1-f_{Fe})$  où  $f_{Fe}$  est la fraction pondérale de sédiment sous forme d'oxyhydroxydes de Fe qu'on a supposé présent en tant que Fe(OH)<sub>3(s)</sub>.

#### 2.4.2 Calcul des flux

En multipliant les concentrations sédimentaires d'un composé X par les taux d'accumulation des sédiments, on obtient des flux (J; mol  $cm^{-2} an^{-1}$ ):

$$\mathbf{J} = \{\mathbf{X}\} \mathbf{R}_{\mathbf{m}} \tag{2.1}$$

En exprimant les résultats sous forme de flux plutôt que de concentrations, on s'affranchit de complications amenées par les variations du taux d'accumulation des sédiments et on permet ainsi la comparaison entre les lacs.

# 2.4.3 Calcul de spéciation et modélisation des profils de Zn dissous

La spéciation du Zn dans les eaux interstitielles a été calculée avec le code WHAM 6 (Tipping, 2002) qui tient compte de la complexation des métaux par les substances humiques. Le code PROFILE (Berg *et al.*, 1998) a été utilisé pour résoudre, pour des vitesses de réactions, l'équation de diagénèse de transport-réactions qui modélise les profils de Zn dans l'eau interstitielle.

# **CHAPITRE 3: RÉSULTATS**

# 3.1 Profils de concentration dans la phase solide

# 3.1.1 Profils de Fe, Mn, Al et Corg

Les profils de Al, C<sub>org</sub>, Fe et Mn obtenus en 1997 pour le lac Tantaré par Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) et ceux obtenus pour les lacs Despériers, Vose et N56 par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE sont donnés dans la figure A.2.1 de l'Annexe A.2.

La figure A.2.1 montre que les concentrations de  $C_{org}$  (panneaux b, f, j et n) et Al (panneaux a, e, i et m) sont relativement constantes en fonction de la profondeur pour les lacs Tantaré, Vose et N56; elles sont plus variable pour le lac Despériers dans le cas du  $C_{org}$ . Les valeurs de  $C_{org}$  et Al sont plus élevées dans les lacs Tantaré et Despériers que dans le lac N56. Les valeurs de Al sont utilisées pour calculer les contributions anthropiques pour les inventaires de Zn (section 4.2).

Le profil de concentration de fer dans le lac Tantaré montre une accumulation importante près de la surface du sédiment due au cycle redox de ce métal; une partie du Fe réduit en profondeur migre vers le haut où il est oxydé et précipité sous forme d'oxyhydroxydes de Fe(III). Les profils des trois autres lacs (figures A.2.1g, A.2.1k et A.2.1o) ne montrent pas cette accumulation importante, sans doute dû au fait que l'hypolimnion de ces trois lacs devient anoxique sur une base saisonnière. Les sédiments du lac Tantaré ne montrent pas d'enrichissement en Mn près de la surface parce que le lac est acide et que la cinétique d'oxydation de Mn(II), qui est fortement fonction du pH (Stumm et Morgan, 1996), y est lente. Le profil de Mn du lac N56 (figure A.2.1p) ne montre pas d'enrichissement en surface, probablement parce que ce lac devient anoxique; l'enrichissement en surface noté au lac Vose (figure A.2.1l), également anoxique, est probablement causé par l'apport atmosphérique de particules qui contiennent du Mn.

#### 3.1.2 Profils de HAP

Les profils de flux de HAP du lac N56 sont donnés à la figure 3.1, alors qu'à l'Annexe A.2 sont présentés ceux obtenus par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE pour les lacs Tantaré (figure A.2.2), Despériers (figure A.2.3) et Vose (figure A.2.4). Dans chaque cas, il s'agit du flux de HAP parents; on présente aussi la somme des flux de ces HAP.

Les profils de flux de chacun des HAP au lac Tantaré montrent des tendances générales assez semblables (figure A.2.2, Annexe A.2). Les flux commencent à augmenter vers 1865  $\pm$  20 jusqu'à un maximum se situant entre 1949  $\pm$  2 et 1967  $\pm$  1, dépendant du HAP, et décroissent vers la surface du sédiment pour atteindre des valeurs qui demeurent toutefois plus élevées que les valeurs pré-industrielles (avant 1865). En comparant les rapports An/(An + Ph), IP/(IP + Bghi) et Fl/(Fl + Py) dans les sédiments du lac Tantaré avec ceux connus pour différentes sources (Yunker *et al.*, 2002), Gallon *et al.* (2005) ont montré que les HAP de ce lac proviennent majoritairement de la combustion du charbon; les symboles utilisés sont respectivement pour l'anthracène (An), le phénanthrène (Ph), l'indeno(1,2,3-*cd*)pyrène (IP), le benzo(*ghi*)perylène (B*ghi*), le fluoranthène (Fl) et le pyrène (Py). Le pic situé aux environs de 1950 correspond au maximum d'utilisation du charbon comme source d'énergie domestique. Des pics de HAP obtenus dans des sédiments de lacs urbains, de rivières et d'étangs pour ces années ont été attribués à cet usage du charbon (Hites *et al.*, 1980; Gschwend et Hites, 1981; Heit *et al.*, 1988).

Les flux de fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène et chrysène du lac Despériers (figure A.2.3) commencent à augmenter vers 1865, comme ceux du lac Tantaré (figure A.2.2) et ceux du lac Vose (figure A.2.4). Par contre, les flux des autres HAP ne commencent à augmenter au lac Despériers, contrairement aux lacs Tantaré et Vose, que vers 1930; cette date correspond au début de la mise en opération de la fonderie Horne et à la fondation de la ville de Rouyn, ce qui suggère une source locale de ces HAP dans ce lac. Les profils de flux de la plupart des HAP montrent, au lac Despériers, un pic qui commence vers 1950, mais qui est plus évasé qu'au lac Tantaré; la décroissance des flux de la plupart des HAP, pour la période 1950 - 2000, est moins abrupte au lac Despériers qu'au lac Tantaré. Ceci se

traduit aussi par un flux de  $\Sigma$ HAP plus évasé au lac Despériers qu'au lac Tantaré. Au lac Vose (figure A.2.4), le pic de plusieurs HAP qui était évasé au lac Despériers est résolu en deux pics: l'un situé vers les années 1960 et l'autre vers les années 1985. Finalement, les valeurs relatives des flux de divers HAP diffèrent légèrement entre les trois lacs et ces valeurs relatives ont varié dans le temps. À titre d'exemple, la figure 3.2 montre les variations des rapports de flux de pyrène: fluoranthène et ceux de benzo(*a*)pyrène: benzo(*k*)fluoranthène pour la période 1920-2000. Par ailleurs, les profils de flux du lac N56 (figure 3.1) se distinguent de ceux des trois lacs

précédents par l'absence d'anthracène et de dibenz(*ah*)anthracène et par l'augmentation des flux de fluorène de phénanthrène, de fluoranthène et de pyrène au cours de la période (1905 - 2000). Toutes ces informations suggèrent que les HAP déposés dans les lacs Despériers, Vose et N56 proviennent de plusieurs sources, contrairement à ce qui était observé pour le lac Tantaré. L'interprétation des profils de flux pour ces lacs ne peut être aussi simple que pour le lac Tantaré.



# Flux (x10<sup>12</sup> mol cm<sup>-2</sup> an<sup>-1</sup>)

Figure 3.1 : Profils des flux individuels des 13 HAP parents mesurés dans les sédiments du lac N56 et de la somme des 13 HAP en fonction du temps.



Figure 3.2 : Variations des rapports de flux de pyrène: fluoranthène (a) et ceux de benzo(a)pyrène: benzo(k)fluoranthène (b) pour la période 1920 - 2000 pour les quatre lacs à l'étude.

### 3.1.3 Profils de Zn

Le profil des concentrations de zinc sédimentaire en fonction de la profondeur obtenu pour le lac Tantaré est présenté à la figure 3.3a; les données sont également présentées en terme de flux de Zn (calculés avec l'équation 2.1) en fonction du temps à la figure 3.3b. Des données semblables, obtenues par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE pour les lacs Despériers, Vose et N56 sont présentées à la figure A.2.5 de l'Annexe A.2.

La concentration de Zn dans le sédiment (Zn<sub>T</sub>) du lac Tantaré (figure 3.3a) augmente progressivement d'une valeur naturelle de  $0,66 \pm 0,05 \ \mu mol g^{-1}$  entre 22 cm et 15,5 cm (1718 -1808) jusqu'à un premier pic à 1,17  $\mu mol g^{-1}$  à une profondeur de 14,5 cm (1823 ± 22) et diminue ensuite jusqu'à la valeur naturelle. Plus haut, la concentration augmente abruptement pour atteindre un maximum de 5,66  $\mu mol g^{-1}$  à une profondeur de 4,25 cm (1955 ± 2) et diminue ensuite progressivement jusqu'à la surface mais sans toutefois revenir aux concentrations naturelles. Les profils de concentration de Zn dans les sédiments des lacs Despériers (figures A.2.5a) et Vose (figure A.2.5b) montrent des tendances semblables, mais les valeurs naturelles  $(0.79 \pm 0.01 \ \mu\text{mol g}^{-1}$  pour le lac Despériers et  $1,16 \pm 0,04 \ \mu\text{mol g}^{-1}$  pour le lac Vose) et les valeurs maximum (12,6 \ \mumol g^{-1} pour le lac Despériers et 6,45 \ \mumol mmol g^{-1} pour le lac Vose) sont plus élevées que celles observées au lac Tantaré. Ces profils ressemblent beaucoup à ceux obtenus par d'autres chercheurs dans des lacs du Bouclier canadien (Carignan et Tessier, 1985; Ouellet et Jones, 1983). Pour sa part, le profil de concentration de Zn dans les sédiments du lac N56 (figure A.2.5c) présente les valeurs maximales les plus faibles (1,77 \ \mumol g^{-1}) et le profil, contrairement aux autres lacs, ne montre pas de diminution récente abrupte des concentrations de Zn.

Les profils de flux de Zn permettent de s'affranchir des variations de taux d'accumulation des sédiments. Pour les lacs Tantaré, Despériers et Vose (figures 3.3 et A.2.5), la forme des profils change peu en passant des concentrations aux flux; le profil de flux en fonction du temps permet de mieux voir, cependant, que les maximums pour les lacs Despériers et Vose ont lieu aux mêmes dates. Pour le lac N56 (figure A.2.5), le profil de flux révèle un pic (~1980) imperceptible dans le profil de concentrations.



Figure 3.3 :(a) Distribution des concentrations de zinc mesurées en fonction de la profondeur et<br/>(b) variation du flux de zinc en fonction du temps dans les sédiments du lac Tantaré.<br/>Les dates indiquées ont été obtenues à l'aide de la méthode de datation avec le 210 Pb.

# 3.2 Profils de concentrations dans la phase dissoute

# 3.2.1 Profils de pH et de concentrations de Fe, Mn, SO<sub>4</sub> et $\Sigma$ S(-II)

Les profils de pH et de concentrations de Fe, Mn, SO<sub>4</sub> et  $\Sigma$ S(-II) obtenus en juillet 2003 dans la phase dissoute du le lac Tantaré sont montrés à la figure 3.4, alors que ceux obtenus pour les autres lacs par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE sont donnés à l'Annexe 3.3 pour les lacs Despériers (figures A.3.1), Vose (figure A.3.1) et N56 (figure A.3.2). D'autres profils de pH et de concentrations de Fe, Mn, SO<sub>4</sub> et  $\Sigma$ S(-II), obtenus pour le lac Tantaré à différentes périodes de l'année entre 1997 et 1999 sont rapportés par Alfaro-De la Torre (2001).

La valeur du pH au lac Tantaré augmente de 5,0 à 6,5 et sous l'interface sédiment-eau (ISE) (figure 3.4a) en raison de plusieurs réactions redox qui s'y produisent, dont la réduction des sulfates et la fixation dans le sédiment du S réduit (Brezonick *et al.*, 1987). Les variations de pH sont moins importantes pour les trois autres lacs dont l'eau surnageante est anoxique (figures A.3.1a, A.3.1g et A.3.2 a).

Les profils de Fe dissous dans les sédiments du lac Tantaré (figure 3.4b) sont typiques de ceux rapportés antérieurement pour ce lac (Alfaro-De la Torre, 2001) et font état d'une mobilisation redox dans le sédiment, d'une fixation juste sous l'ISE et d'une perte de fer par diffusion vers l'eau surnageante. La fixation du fer sous l'ISE dans le lac Tantaré est expliquée par des réactions d'oxydation/précipitation (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002; Gallon *et al.*, 2004) et est consistante avec l'accumulation de Fe sédimentaire sous la surface. La fixation de Fe sous forme d'oxyhydroxydes de Fe (III) près de la surface des sédiments n'est pas observée dans les autres lacs dont les eaux profondes sont anoxiques; les profils montrent plutôt une diffusion de Fe à travers l'ISE vers l'eau surnageante pour les lacs Despériers (figure A.3.1b), Vose (figure A.3.1h) et N56 (figure A.3.2 b).

Le profil de Mn dans les caux interstitielles du lac Tantaré (figure 3.4c) fait également état d'une mobilisation dans le sédiment ainsi qu'une perte par diffusion vers la colonne d'eau; ces profils sont aussi typiques de ceux rapportés antérieurement (Alfaro-De la Torre, 2001). Comme mentionné précédemment, la cinétique d'oxydation du Mn à pH acide est très lente et, par conséquent, la fixation de Mn près de la surface des sédiments est négligeable. Les profils de Mn dissous dans les eaux interstitielles des sédiments des autres lacs (figures A.3.1c, A.3.1i et A.3.2c) montrent aussi des pertes de Mn par diffusion à travers l'ISE, tel qu'attendu du fait que l'eau surnageante est anoxique.



Figure 3.4 : Profils de (a) pH et de la concentration de (b) Fe, (c) Mn, (d)  $SO_4$  et (e)  $\Sigma S(-II)$  dans les eaux interstitielles du lac Tantaré en juillet 2003. L'ISE est indiquée par le trait pointillé horizontal. Les différents symboles réfèrent à différents dialyseurs.

Les profils de  $SO_4^{2-}$  (figure 3.4d) montrent clairement une diffusion de sulfates de l'eau surnageante vers le sédiment où il est réduit comme en témoigne l'apparition de  $\Sigma$ S(-II) sous 6 cm de profondeur (figure 3.4e). Le gradient de concentration est cependant beaucoup plus important pour les sulfates que pour les sulfures, ce qui laisse présager qu'une partie du soufre réduit (provenant de la réduction des sulfates) est fixée par le sédiment. Les profils de SO<sub>4</sub> aux lacs Despériers (figure A.3.1d) et N56 (figure A.3.2d) montrent des gradients de sulfates faibles ou nuls; ceux du lac Vose (figure A.3.1j) montrent des gradients importants et ils indiquent que la réduction des sulfates se produit plus près de la surface des sédiments que dans le lac Tantaré. Les profils de  $\Sigma$ S(-II) aux lacs Despériers (figure A.3.1e), Vose (figure A.3.1k) et N56 (figure A.3.2e) montrent des concentrations plus élevées dans l'eau surnageante que dans les sédiments, alors qu'on observe l'inverse au lac Tantaré (figure 3.4e).

#### 3.2.2 Profils de Zn dissous

Les profils de concentrations de Zn dissous mesurés en juillet 2003 pour le lac Tantaré sont montrés à la figure 3.5g alors que ceux obtenus pour les échantillons d'eau interstitielle récoltés dans le même lac par Alfaro-De la Torre (2001) entre 1997 et 1999 sont présenté aux figures 3.5a-f. Les profils obtenus par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE sont donnés à l'Annexe A.3 pour les lacs Despériers (figure A.3.1f), Vose (figure A.3.1l) et N56 (figure A.3.2f).

Les vingt-et-un profils de Zn dissous déterminés au lac Tantaré (figure 3.5) montrent des concentrations relativement faibles  $(0,08 \pm 0,03 \mu M)$  dans l'eau surnageante et des concentrations encore plus faibles  $(0,014 \pm 0,008 \mu M)$  sous 6 cm de profondeur dans les sédiments. La plupart des profils montrent un gradient de concentration positif à l'ISE, indiquant que le Zn diffuse de l'eau surnageante vers le sédiment. Par contre, les trois profils de juillet 2003 et un de ceux de juin 1998 suggèrent une mobilisation de Zn solide juste sous l'ISE. Les profils de Zn dissous des trois autres lacs montrent aussi des gradients de concentration positifs à l'ISE. Tous ces profils témoignent d'une certaine mobilité post-dépôt du Zn.

Zn (µM)



Figure 3.5 : Distribution en fonction de la profondeur du zinc dissous en (a) septembre 97 (b) novembre 97, (c) mai 98, (d) juin 98, (e) juillet 98, (f) juin 99 et (g) juillet 2003 dans l'eau interstitielle du lac Tantaré. L'ISE est indiquée par le trait pointillé horizontal.

## 3.2.3 Spéciation de Zn

Les variations de la spéciation du Zn dissous dans les eaux interstitielles et dans l'eau sus-jacente aux sédiments sont présenté à la figure 3.6 pour les sept (7) périodes d'échantillonnage du lac Tantaré (panneaux a à g), le lac Despériers (panneau h), le lac Vose (panneau i) et le lac N56 (panneau j). Cette spéciation a été calculée à l'aide du logiciel WHAM 6.0 (Tipping, 2002); les constantes relatives aux complexes entre le zinc et les sulfures de la banque de constantes d'équilibre du logiciel ont été vérifiées et mises à jour. Par souci de clarté, nous avons regroupé dans la figure 3.6 les espèces de Zn sous trois types: i) les espèces inorganiques excluant les complexes avec le sulfure; ii) les complexes avec le sulfure; iii) les complexes avec les substances humiques, c'est-à-dire les acides humiques (HA) et fulviques (FA). Le premier type est dominé par l'ion libre, Zn<sup>2+</sup>. La figure 3.6 montre que les trois catégories identifiées peuvent dominer la spéciation du Zn, dépendant du lac, de la saison et de la profondeur.



Figure 3.6 : Spéciation du Zn dans les eaux interstitielles aux lacs Tantaré (7 périodes d'échantillonnages) (a à g), Despériers (h), Vose (i) et N56 (j) calculée à l'aide du logiciel WHAM 6.0 (Tipping, 2002). L'ISE est indiquée par le trait pointillé horizontal.

# **CHAPITRE 4: DISCUSSION**

Les cycles des éléments traces sont généralement liés aux réactions d'oxydation de la matière organique (algues ou matière organique provenant du bassin versant) par divers oxydants présents dans les sédiments. La séquence de ces réactions est la suivante (Tableau 4.1), d'après Froelich et al. (1979), si on représente la matière organique par CH<sub>2</sub>O.

| <b>Respiration en condition</b> | $1/4 \text{ CH}_2\text{O} + 1/4 \text{ O}_2 = 1/4 \text{ H}_2\text{O} + 1/4 \text{ CO}_{2(g)}$                    |
|---------------------------------|---|
| d'aérobie                       |   |
| Dénitrification                 | $1/4 \text{ CH}_2\text{O} + 1/5 \text{ NO}_3 + 1/5 \text{ H}^+ = 1/4 \text{ CO}_{2(g)} + 1/10 \text{ N}_{2(g)}$   |
|                                 | $+ 7/20 H_2O$   |
| Réduction du manganèse          | $1/4 \text{ CH}_2\text{O} + 1/2 \text{ MnO}_{2(s)} + \text{H}^+ = 1/4 \text{ CO}_{2(g)} + 1/2 \text{ Mn}^{2+}$    |
|                                 | $+ 3/4 H_2O$  |
| Réduction du fer                | $1/4 \text{ CH}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 2\text{H}^+ = 1/4 \text{ CO}_{2(g)} + \text{Fe}^{2+} +$ |
|                                 | 11/4 H <sub>2</sub> O   |
| Réduction des sulfates          | $1/4 \text{ CH}_2\text{O} + 1/8 \text{ SO}_4^{2-} + 1/8 \text{ H}^+ = 1/4 \text{ CO}_{2(g)} + 1/8 \text{ HS}^-$   |
|                                 | $+ 1/4 H_2O$  |
| Fermentation du                 | $1/4 \text{ CH}_2\text{O} = 1/8 \text{ CO}_{2(g)} + 1/8 \text{ CH}_4$   |
| méthane                         |   |

 Tableau 4.1:
 Réactions d'oxydation et de réduction de la matière organique.

Ces réactions montrent la consommation de composés comme la matière organique et les oxyhydroxydes de Fe et Mn qui pourraient libérer le Zn qui y serait associé, de même que la production de sulfure qui pourrait précipiter le Zn (Hamilton-Taylor et Davison, 1995).

## 4.1 Diagénèse du zinc

Les sédiments lacustres peuvent, en principe, enregistrer la chronologie de dépôt des métaux traces. L'estimation de l'importance de la mobilisation diagénétique de métaux traces est cependant essentielle pour reconstruire ces enregistrements sur une base historique (Carignan et Nriagu, 1985).

En effet, il est important de garder en tête que les profils de  $\{Zn\}$  en fonction de la profondeur qui sont présentés aux figures 3.3 et A.2.5 de l'Annexe A.2 sont le résultat net :

- 1) De la chronologie de dépôt de Zn avec les particules qui sédimentent.
- Des processus physiques (ex. re-suspension des sédiments et re-dépôt) et biologiques (ex. bioturbation) qui mélangent la partie supérieure du sédiment.
- Des réactions qui ajoutent ou enlèvent du Zn aux sédiments (ex.: précipitation/dissolution, coprécipitation, adsorption/désorption).

Bien que ces trois processus contribuent au façonnement des profils de  $\{Zn\}$ , c'est la chronologie de dépôt qui nous intéresse davantage dans le cadre de cette étude. La discussion sera donc orientée dans l'optique de discerner ce processus dans l'enregistrement du Zn sédimentaire.

## 4.1.1 Importance de la bioturbation

Les animaux benthiques, par leurs activités de creusage, d'alimentation, d'excrétion, de respiration et de locomotion, peuvent affecter les propriétés physiques et chimiques des sédiments dans une variété de voies (Matisoff, 1995). La zone de bioturbation peut être une mosaïque de trous et de tubes dans des états de construction, d'entretien et de réparation variables (Aller, 1984). La principale conséquence de ce processus est l'homogénéisation de la concentration de métal dans la zone de mélange (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002).

Quelques observations supportent l'idée que la bioturbation est très faible voire même négligeable dans les lacs étudiés. La figure 4.1 compare le profil de zinc sédimentaire mesuré au lac Tantaré en 1997 avec celui mesuré 13 ans auparavant par Carignan et Tessier (1985) au même site. Le fait que le pic mesuré en 1997 à 5,75 cm n'est pas plus large ni moins intense que celui mesuré en 1984 à 3,5 cm indique que la bioturbation est faible à ce site. De plus, le graphique de log <sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> en fonction de la profondeur (Figure A.2.6b) ne montre pas de changement de pente caractéristique d'un mélange de sédiment (Anderson *et al.*, 1987) et les activités de <sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> coïncident avec celles obtenues en 1984 par Carignan et Tessier (1985) si on tient compte de la désintégration du <sup>210</sup>Pb au cours de ces treize ans. En outre, Alfaro-De la Torre et Tessier (2002)

ont appliqué aux sédiments du lac Tantaré un modèle développé par Guinasso et Shink (1975) qui fait intervenir l'épaisseur de la zone de mélange, le coefficient de bioturbation et le taux de sédimentation. Ils ont montré qu'en se basant sur ce modèle, la bioturbation avait un effet négligeable sur le profil de {Cd} dans le lac Tantaré. Finalement, l'important gradient de {Fe} observé près de l'ISE (figure A.2.1) suggère lui aussi une bioturbation négligeable.

Pour les lacs Vose, Despériers et N56 dont l'hypolimnion est anoxique, nous n'avons pas noté la présence d'animaux ou de tubes (observation visuelle). Pour les lacs Vose et N56, les graphiques de <sup>210</sup>Pb en fonction de la masse cumulative ne montrent pas de signe de bioturbation (Figure A.2.6g et A.2.6j); pour le lac Vose, le pic de <sup>137</sup>Cs est aigu et sa localisation est conforme à la date prédite par la géochronologie du <sup>210</sup>Pb (Figure A.2.6i). Les retombées de <sup>137</sup>Cs étaient à leur maximum en 1963, année où des essais d'armes nucléaires ont été effectués. Dans les sédiments du lac Despériers, le pic de <sup>137</sup>Cs est aigu (Figure A.2.6f).

Étant donné ces indices, il est raisonnable de négliger l'influence de la bioturbation sur la distribution de  $\{Zn\}$  en fonction de la profondeur.



Figure 4.1 : Profil de zinc dans le sédiment du lac Tantaré pour la carotte prélevée en 1997 et pour une autre prélevée 13 ans auparavant par Carignan et Tessier (1985) au même site d'échantillonnage.

# 4.1.2 Importance des réactions impliquant Zn

Les réactions qui ajoutent (ex. précipitation: adsorption) ou enlèvent (ex. dissolution; désorption) du Zn solide contribuent à modifier son profil sédimentaire. Les eaux interstitielles sont des indicateurs sensibles de ces réactions parce que la majorité du Zn présent dans le sédiment total (comprenant l'eau interstitielle et la phase solide) est fixé aux solides; on calcule pour nos lacs que de 99.90% à 99.99% du Zn est associé à la phase solide dans les sédiments. Il en découle qu'un changement même infime de concentrations de Zn dans la phase solide se traduit nécessairement par une variation importante de concentrations de Zn dans les eaux interstitielles. C'est donc dans le but de déterminer l'importance des réactions diagénétiques impliquant le zinc dans les sédiments que nous avons mesuré les profils de [Zn] dans les eaux interstitielles.

Les profils de [Zn] comme ceux présentés aux figures 3.5, A.3.1 et A.3.2 sont cependant le résultat net de réactions impliquant Zn et de processus de transport comme:

- La bioirrigation, c'est-à-dire l'échange de Zn entre l'eau interstitielle et l'eau surnageante par l'activité de pompage des animaux vivant dans des tubes (Aller, 1983; Van Cappellen et Wang, 1996). Ce processus peut induire le transport du Zn vers ou hors du sédiment, dépendant des concentrations respectives de Zn dans l'eau surnageante et dans l'eau interstitielle.
- La diffusion du Zn dissous le long des gradients de concentration causés par les réactions qui produisent ou consomment ce métal. Ces gradients peuvent être situés à l'ISE ou dans la colonne sédimentaire.
- 3) La bioturbation par les animaux benthiques, processus par lequel le sédiment et l'eau interstitielle sont simultanément mélangés.
- 4) L'advection d'eau interstitielle lors de l'enfouissement des sédiments ou de leur compaction, ainsi que par l'infiltration d'eau souterraine.

Comme on le montre à la section suivante, les modèles diagénétiques de transport-réactions permettent de tenir compte des différents processus de transport et réactions dans l'interprétation des profils de concentrations des solutés.

#### 4.1.2.1 Modélisation des profils de zinc dans l'eau interstitielle

Les profils de Zn dissous furent modélisés, considérant qu'ils sont dans un état stationnaire, à l'aide de l'équation unidimensionnelle de conservation de masse suivante, laquelle considère la diffusion moléculaire, la bioturbation et la bioirrigation (Boudreau, 1997):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \phi \left( D_{eff} + D_{B} \right) \frac{\partial [Zn]}{\partial x} \right) + \phi \, \alpha(x) \cdot \left( [Zn]_{tubes} - [Zn] \right) + \sum R_{net}^{Zn} = 0 \tag{4.1}$$

où x est la profondeur (valeur positive vers le bas à partir de l'interface sédiment-eau (ISE)); t est le temps (s);  $\phi$  est la porosité du sédiment;  $D_{eff}$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) est le coefficient effectif de diffusion de Zn dans le sédiment, c'est-à-dire le coefficient de diffusion moléculaire du zinc dans l'eau corrigé pour la tortuosité (Allongement des trajectoires réelles des molécules qui doivent contourner des particules durant leur diffusion);  $D_B$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) est le coefficient de biodiffusion (ou bioturbation);  $\alpha(x)$  est le coefficient de bioirrigation (s<sup>-1</sup>); [Zn]<sub>tubes</sub> et [Zn] sont respectivement la concentration de zinc dans l'eau des tubes des organismes dans les sédiments (considérée comme étant identique à celle du Zn dans l'eau surnageante) et dans l'eau interstitielle;  $R_{net}^{Zn}$  est le taux net de réaction (mol cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) d'une production (valeur positive) ou d'une consommation (valeur négative) de zinc dans l'eau interstitielle. Nous sommes conscients que le fait de supposer l'état stationnaire, hypothèse que font plusieurs auteurs (Berg et al., 1998), n'est pas rigoureusement valable dans un lac en raison des variations saisonnières des conditions chimiques et physique du milieu. Cependant, la figure 3.4 montre que les concentrations de zinc dans l'eau interstitielle ne varient pas beaucoup avec les saisons. Cependant, même si le fait de considérer l'état stationnaire n'est pas complètement correct, il est reconnu que l'application d'un modèle d'état stationnaire à la distribution des solutés dans les eaux interstitielles peut tout de même fournir des informations valables sur la mobilité et la géochimie des éléments (Boudreau, 1999).

Le premier terme du coté gauche de l'équation (4.1) représente la variation du flux de diffusion (diffusion moléculaire et bioturbation) et le second terme représente le taux de bioirrigation tel que l'a formulé Boudreau (1984) pour un système à une dimension. La contribution des flux d'advection causés par l'enfouissement des sédiments et leur compaction ou par les courants sousterrain n'est pas prise en charge par l'équation (4.1). Le nombre de Peclet ( $Pe = vL/D_s$ , où  $D_s = 1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , L est l'épaisseur de la colonne de sédiment considérée, c'est-à-dire 10 cm et v correspond au taux de sédimentation) varie entre 0,02 et 0,07 pour nos sédiments, ce qui indique que les flux d'advection dus à l'enfouissement des sédiments et leur compaction sont négligeables comparé aux flux de diffusion (Boudreau, 1997).

Nous avons résolu numériquement l'équation (4.1) pour  $R_{net}^{2n}$  à l'aide du code informatique PROFILE (Berg *et al.*, 1998). Ce code informatique résout l'équation (4.1) pour obtenir les valeurs de  $R_{net}^{2n}$  pour chaque intervalle de profondeur qui assurent la meilleure concordance entre les valeurs modélisées et les profils expérimentaux de Zn dans l'eau interstitielle en se basant sur le critère des moindres carrés. Dans un premier temps, le programme trouve les taux de réaction pour le plus petit nombre de zones également espacées qui donnent la meilleure explication des profils de Zn mesurés. Il détermine ensuite, à l'aide d'un test statistique (F-test), si quelques zones adjacentes de taux de réaction semblables peuvent être combinées sans réduire la qualité de l'ajustement obtenu précédemment. L'approche mène à une sélection objective du profil des taux de production/consommation le plus simple parmi toutes les solutions possibles de l'équation (4.1) qui expliquent les profils de Zn mesurés. Comme valeurs d'entrée dans le programme, nous avons utilisé les données sur la porosité ainsi que la moyenne des profils de concentration de Zn dans les caux interstitielles pour chaque période d'échantillonnage. Les coefficients D<sub>S</sub>, D<sub>B</sub> et  $\alpha$ requis dans PROFILE ont été estimés comme décrit ci-dessous.

Nous supposons que  $D_S = \phi^2 D$  (Berner, 1980) où D est le coefficient de diffusion des espèces de zinc dans l'eau à 4°C et  $\phi$  est la porosité du sédiment. Les calculs de spéciation effectués avec le code WHAM 6 (section 3.2.3) prédisent que le zinc dans l'eau interstitielle se retrouve, en proportions variables dépendant du lac et de la profondeur ou de la saison, sous forme de l'ion libre (Zn<sup>2+</sup>) et de complexes avec le sulfure et les acides fulviques et humiques. Un coefficient de diffusion pondéré pour la spéciation a donc été calculé à 25°C pour chaque profondeur et chaque période d'échantillonnage en prenant en compte la spéciation et les coefficients de diffusion suivants à 25°C: i)  $D_{Zn} = 3,73 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  pour Zn<sup>2+</sup> (Li et Gregory, 1974); ii)  $D_{HA} = 1,25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D_{FA} = 1,41 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; ces valeurs ont été obtenues de graphiques des coefficients de diffusion  $D_{HA}$  et  $D_{FA}$  pour des substances humiques de la rivière Suwannee en fonction du pH

et de la force ionique (Lead *et al.*, 2000); iii)  $D_{ZnSHS} = 8,73 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D_{Zn(HS)_2} = 7,82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ont été obtenus de (Boudreau, 1997) et tiennent compte de la charge des complexes. Ces valeurs de D pondérées ont ensuite été corrigées pour la température à l'aide l'équation de Stokes-Einstein (Li et Gregory, 1974). Comme le programme PROFILE ne permet pas d'utiliser des valeurs de D variables en fonction de la profondeur, nous avons calculé des valeurs moyennes des D pour toutes les profondeurs pour chaque lac et chaque date d'échantillonnage; ces valeurs sont données dans le tableau 4.2.

| Lac        | Période<br>d'échantillonnage | Coefficient de diffusion<br>pondéré moyen (D)<br>(cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-6</sup> |  |
|------------|------------------------------|--|--|
|            | Septembre 1997               | 3,24   |  |
|            | Novembre 1997                | 5,22   |  |
|            | Mai 1998                     | 2,85   |  |
| Tantaré    | Juin 1998                    | 2,99   |  |
|            | Juillet 1998                 | 3,17   |  |
|            | Juin 1999                    | 2,70   |  |
|            | Juillet 2003                 | 3,91   |  |
| Despériers | Juin 2001                    | 5,23   |  |
| Vose       | Juin 2001                    | 5,53   |  |
| N56        | Juin 1999                    | 6,62   |  |

Tableau 4.2 :Coefficients de diffusion pondérés moyens (entre -0,5 et 9,5 cm) en tenant compte de la<br/>spéciation du zinc à chaque période d'échantillonnage pour les lacs étudiés.

Les sédiments du lac Tantaré supportent une communauté benthique plutôt clairsemée de 1690 ± 180 animaux m<sup>-2</sup>, le taxon majeur (65%) étant celui des chironomides *Sergentia coracina* (1080 ± 140 individus m<sup>-2</sup>; Hare *et al.*, 1994). Aucune valeur de D<sub>B</sub> n'a été rapportée pour *S.coracina* mais des valeurs de D<sub>B</sub><sup>ind</sup> (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> par m<sup>-2</sup>) ont été déterminées dans des expériences en mésocosmes par Matisoff et Wang (2000) pour deux espèces de chironomides: *Coelotanypus* sp. (D<sub>B</sub><sup>ind</sup> = 2,2 x 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> par individu m<sup>-2</sup>) et *Chironomus* sp. (D<sub>B</sub><sup>ind</sup> = 2 x 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> par

individu m<sup>-2</sup>). La valeur de D<sub>B</sub> utilisée dans notre cas est de 2,2 x  $10^{-9}$  cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, correspondant au produit de la plus grande valeur de D<sub>B</sub> rapportée par Matisoff et Wang (2000) pour les chironomides et la densité *in situ* des chironomides *S.coracina* dans le lac Tantaré. Pour les autres lacs, qui sont anoxiques, on a supposé l'absence d'animaux benthiques et par conséquent une valeur de D<sub>B</sub> nulle.

Pour le lac Tantaré, on suppose que le coefficient de bioirrigation,  $\alpha(x)$ , varie linéairement entre  $\alpha^{\circ}$  à l'ISE et 0 à 10 cm, probablement la profondeur maximale à laquelle on peut retrouver des chironomides (Matisoff et Wang, 1998). Le coefficient  $\alpha^{\circ}$  est calculé selon la formule de Boudreau (1984):

$$\alpha^{0} = \frac{D_{S}r_{1}}{(r_{2}^{2} - r_{1}^{2})(r_{a} - r_{1})}$$
(4.2)

où r<sub>1</sub> est le rayon d'un tube d'un animal (considéré ici comme ayant une valeur de 0,1 cm), r<sub>2</sub> est la demi-distance entre les tubes des individus (valeur = 1,5 cm si on suppose que les tubes sont uniformément distribués à la surface du sédiment) et r<sub>a</sub> est la distance radiale où l'on retrouve la concentration moyenne de [Zn] (considérée comme étant  $r_2/2 = 0,75$  cm). Pour les autres lacs, qui sont anoxiques, on a supposé l'absence d'animaux benthiques et par conséquent des valeurs de  $\alpha$  nulles.

Les profils de vitesses nettes de production/consommation de zinc  $(R_{net}^{Zn})$  en fonction de la profondeur obtenus avec le code PROFILE sont présentés à la figure 4.2 pour tous les lacs et toutes les dates; les profils de taux de bioirrigation sont également présentés pour le lac Tantaré. La figure 4.2 montre que, dans tous les cas, l'ajustement des points expérimentaux par le modèle est excellent.

Pour le lac Tantaré, les profils de  $R_{net}^{Zn}$  de septembre et novembre 1997 (figures 4.2a et 4.2b), de mai et juillet 1998 (figures 4.2c et 4.2e) et de juin 1999 (figure 4.4f) ne montrent qu'une zone de consommation (valeurs négatives de  $R_{net}^{Zn}$ ); celui de juillet 2003 (figure 4.2g) montre une zone de

51

production au-dessus de la zone de consommation, alors que celui de juin 1998 (figure 4.2d) montre une zone de production de faible  $R_{net}^{Zn}$  intercalée entre deux zones de consommation. Le lac Despériers (figure 4.2h), pour sa part, montre deux zones de consommation de taux différents, alors que les lacs Vose (figure 4.2i) et N56 (figure 4.2j) montrent une zone de consommation (plus forte dans le cas du lac Vose) au-dessus d'une zone de production.



52

Figure 4.2: Profils moyen (n = 3) de zinc dissous pour le lac Tantaré à différentes dates (a - g) et pour les lacs Despériers (h), Vose (i) et N56 (j); la ligne pleine suivant les points expérimentaux (O) est le meilleur ajustement selon le code informatique PROFILE (r<sup>2</sup> étant indiqué). Les profils du taux d'irrigation (ligne verticale hachurée pour le lac Tantaré) et les taux de réaction de consommation/production (ligne brisée) sont présentés. La ligne horizontale hachurée représente l'ISE. Pour l'axe des x de chaque graphique, l'échelle du haut est pour les taux d'irrigation et de réaction et l'échelle du bas, pour [Zn].

#### 4.1.2.2 Estimation de la contribution de la diagenèse aux profils de {Zn}

Les taux de production/consommation déterminés à l'aide du code PROFILE sont utilisés de la façon suivante afin d'estimer la contribution du Zn diagénétique ( $\{Zn\}_{diag}$ ) au profil de Zn total mesuré ( $\{Zn\}_{mes}$ ). Les vitesses des réactions de consommation et de production de Zn mesurées dans l'eau interstitielle sont fortement liées à celles qui impliquent la fixation de Zn sur le sédiment ou sa dissolution à partir du sédiment. On peut donc dire que la vitesse de réaction nette de Zn mesurée dans l'eau interstitielle est égale au négatif de la vitesse de réaction nette du métal dans le solide comme suit (Gallon *et al.*, 2004):

$$R_{net}^{Zn} = \left(\frac{d[Zn]}{dt}\right)_{réaction} = -\frac{m}{\phi} \left(\frac{d\{Zn\}}{dt}\right)_{réaction}$$
(4.3)

où l'indice "réaction" rappelle la vitesse des réactions de production/consommation de Zn dans l'eau interstitielle (d[Zn]/dt) et celle des réactions de dissolution/fixation de Zn dans le sédiment ( $d\{Zn\}/dt$ ). Il s'en suit, en effectuant un réarrangement de l'équation 4.3, que:

$$d\{Zn\} = -R_{net}^{Zn} \frac{\phi}{m} dt = -R_{net}^{Zn} \frac{\phi}{mv_s} dx$$
(4.4)

où  $v_s$  et m sont respectivement la vitesse de sédimentation (cm s<sup>-1</sup>) et la masse sèche dans un intervalle de sédiment donné (g cm<sup>-3</sup>). La concentration de Zn solide gagnée ou perdue par les sédiments après leur dépôt est le zinc diagénétique; son expression est donnée par l'équation 4.5.

$$\left\{Zn\right\}_{diag} = -\int_{x=0}^{x=x_i} R_{net}^{Zn} \frac{\phi}{m\nu_s} dx$$
(4.5)

où  $x_i$  est la profondeur d'une couche de sédiments. En pratique, on utilise la forme discrète suivante de l'équation 4.5 pour calculer  $\{Zn\}_{diag}$ :

$$\left\{Zn\right\}_{diag} = -\sum_{x=0}^{x=x_t} R_{net}^{Zn} \frac{\phi}{mv_s} \Delta x \tag{4.6}$$

La figure 4.3 montre les profils de concentrations de Zn diagénétique (triangles ouverts) calculés avec l'équation 4.6 pour chacun des lacs. Puisque l'on disposait de valeurs pour plusieurs périodes d'échantillonnage dans le lac Tantaré, une pondération annuelle a été effectuée en multipliant les valeurs de R obtenues pour chacune des périodes par les proportions annuelles données dans le tableau 4.3.

| Mois de l'année<br>(échantillonnage) | Nombre de<br>jour | Proportion<br>annuelle |
|--------------------------------------|-------------------|------------------------|
| sept-97                              | 50                | 0.14                   |
| nov-97                               | 217               | 0.59                   |
| mai-98                               | 26                | 0.07                   |
| juin-98                              | 15                | 0.04                   |
| juil-98 + juil-03                    | 43                | 0.12                   |
| juin-99                              | 15                | 0.04                   |

 Tableau 4.3 :
 Proportions annuelles de chaque période d'échantillonnage pour le lac Tantaré.

La figure 4.3 montre également les profils de Zn solide reconstruits en soustrayant les valeurs de  $\{Zn\}_{diag}$  de celles de Zn sédimentaire mesurées ( $\{Zn\}_{mes}$ ); ces profils reconstitués représentent la chronologie des apports de Zn à la surface des sédiments et les concentrations de Zn sont qualifiées d'historiques ( $\{Zn\}_{hist}$ ).

Les valeurs de  $\{Zn\}_{diag}$  sont positives pour tous les lacs (figure 4.3), tel que suggéré par la diffusion de Zn de l'eau surnageante vers les sédiments et l'absence, à toute fin pratique, de remobilisation de Zn dans les sédiments (figure 4.2). La figure 4.3 montre que les valeurs de  $\{Zn\}_{diag}$  sont faibles comparativement aux concentrations de Zn mesurées dans les sédiments des lacs Despériers, Vose et N56; on peut donc en conclure que, pour ces trois lacs, les profils de  $\{Zn\}$  mesurés représentent assez fidèlement la chronologie de dépôt de ce métal. Par contre, pour le lac Tantaré, les valeurs de  $\{Zn\}_{diag}$  ne sont pas négligeables (par exemple, 5% à 4,25 cm)

comparativement à celles de {Zn}mes. Il faut noter que la contribution diagénétique calculée au lac Tantaré dépend fortement des données de novembre 1997 qui présentent des valeurs relativement élevées de  $R_{net}^{Zn}$  (figure 4.2b) auxquelles on a accordé une pondération importante (facteur de 0.59; tableau 4.3) dans le calcul des valeurs annuelles de  $R_{net}^{2n}$ ; cette pondération importante vient du fait que nous n'avons pu échantillonner les eaux interstitielles pendant l'hiver et que nous avons supposé que les profils de Zn dissous mesurés en novembre sont représentatifs de ceux de la période hivernale. Il se peut donc que l'importance de la diagénèse de Zn au lac Tantaré soit surévaluée pour cette raison; le fait que les valeurs de {Zn}<sub>hist</sub> soient près de 0 ou même légèrement négatives en bas de carotte (figure 4.3a; entre 11,5 et 22 cm) suggèrent en effet une surévaluation de {Zn}<sub>diag</sub>. Soulignons que la prise en compte de la bioirrigation dans l'équation 4.1 pourrait aussi contribuer à une surévaluation de la contribution diagénétique de Zn au lac Tantaré. En effet, on suppose dans cette équation que [Zn]<sub>tube</sub> est égale à la concentration de Zn dans l'eau surnageante, ce qui résulte en des flux d'irrigation maximum; des valeurs élevées de flux d'irrigation augmentent les valeurs de  $R_{net}^{Zn}$  et par conséquent de  $\{Zn\}_{diag}$ . À titre d'exemple, le fait de négliger le terme de bioirrigation dans l'équation 4.1 diminue d'un pourcentage moyen de 78% les valeurs de {Zn}diag pour le lac Tantaré. Le fait de supposer un état stationnaire contribue aussi probablement à une surévaluation de {Zn}<sub>hist</sub> pour tous les lacs, particulièrement aux profondeurs correspondant à l'ère pré-industrielle. En effet, il est probable que pendant cette période, les concentrations de Zn dissous dans l'eau surnageante (et donc les gradients de [Zn] à travers l'ISE) étaient plus faibles qu'elles ne le sont maintenant, d'une part parce que les émissions atmosphériques de Zn étaient plus faibles et ,d'autre part, parce que le pH des lacs était probablement plus élevé qu'il ne l'est maintenant, dû à des émissions acides moindres; une augmentation du pH favorise l'association des métaux avec les particules. Le fait d'appliquer à l'époque pré-industrielle les gradients de [Zn] à travers l'interface sédiment-eau qu'on observe actuellement mène fort probablement à une surévaluation de {Zn}diag pour la période pré-industrielle. On notera cependant que, même en tenant compte de cette forte contribution diagénétique, la forme du profil de  $\{Zn\}_{hist}$  diffère peu de celle de  $\{Zn\}_{mes}$ .



Figure 4.3 : Profils de concentrations de zinc historique (symbole fermé), de zinc mesuré (symbole ouvert) et de zinc diagénétique (triangle ouvert) dans les sédiments des lacs Tantaré (a), Despériers (b), Vose (c) et N56 (d). Les dates ont été obtenues tel qu'indiqué à la section 2.3.1.1.

#### 4.1.2.3 Analyse de sensibilité

Afin d'évaluer la robustesse des prédictions du modèle de transport-réactions, nous avons comparé la qualité de l'ajustement des profils de [Zn] et les prédictions du modèle lorsque les valeurs de D<sub>8</sub>, [Zn] et  $\alpha$  utilisés dans l'équation 4.1 étaient variées dans des limites raisonnables; nous n'avons pas changé les valeurs de D<sub>B</sub> parce que sa valeur est beaucoup plus faible que celle de D<sub>s</sub> dans le terme de diffusion de l'équation 4.1 et que, par conséquent, seules des valeurs irréalistes de D<sub>B</sub> pourraient influencer les prédictions. Pour le lac Tantaré, cette comparaison a été effectuée avec les données de septembre 1997. Pour D<sub>s</sub>, nous avons considéré deux scénarios: l'un où la complexation de Zn est négligeable et l'autre où Zn est complexé complètement avec les substances humiques. Nous avons donc fait varier D<sub>S</sub> (valeurs à 4 °C) entre 3,73 x  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> qui est la valeur déterminée pour l'ion libre Zn<sup>2+</sup> (Li et Grégory, 1974) et 1,25 x 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> qui est la valeur mesurée pour des substances humiques (Lead *et al.*, 2000); pour cette dernière valeur, on suppose que les complexes de Zn avec les substances humiques ont le même coefficient de diffusion que les substances humiques elles-mêmes. Nous avons également fait varier les concentrations de [Zn] de plus ou moins un écart type (± SD) et, pour le lac Tantaré, la densité de la population d'animaux benthiques (Sergentia coracina) de 0 à 2000 individus par m<sup>2</sup> ( $\alpha^{\circ}$  de 0 à 3,98 x 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup>).

Les seuls changements qui ont diminué la qualité de l'ajustement des concentrations de Zn dissous par rapport à celles rapportées à la figure 4.2 sont les augmentations de [Zn] par un écart type pour les lacs Tantaré ( $r^2$  diminuant de 0,89 à 0,74) et Despériers ( $r^2$  diminuant de 0,87 à 0,66).

Les changements les plus importants dans les valeurs de  $R_{net}^{Zn}$  ont été observés pour le lac Tantaré (données de septembre 1997) lorsqu'on combinait la diminution de [Zn] par un écart type, la valeur de D<sub>s</sub> pour l'ion libre et l'augmentation de la densité d'animaux benthiques à 2000 individus m<sup>-2</sup>; nous avons par la suite calculé l'effet de ces changements sur  $R_{net}^{Zn}$  pour toutes les dates d'échantillonnage au lac Tantaré. Pour les trois autres lacs, c'était lorsqu'on combinait l'augmentation de [Zn] par un écart type à la valeur de D<sub>s</sub> pour les substances humiques qu'on observait les changements les plus importants de  $R_{net}^{Zn}$ . Les variations de  $R_{net}^{Zn}$  observées dans ces

cas sont données au tableau 4.4 sous forme de % de variation de  $R_{net}^{Zn}$  par rapport aux valeurs présentées à la figure 4.2. Cet exercice montre (Tableau 4.4), pour ces cas, que la concentration moyenne de Zn diagénétique dans les 10 premiers cm serait augmentée respectivement de 160% et 250% pour les lacs Tantaré et N56 et diminuée respectivement de 20% et 40% pour les lacs Despériers et Vose (Tableau 4.4). Ces résultats ne changeraient pas nos conclusions que la contribution de la diagénèse de Zn est détectable pour le lac Tantaré, mais pas pour les trois autres lacs.

Tableau 4.4 :Changements les plus importants de  $R_{net}^{Zn}$  lors de l'analyse de sensibilité; (C) réfère à une<br/>zone de consommation et (P) à une zone de production. La concentration de zinc<br/>diagénétique moyen correspond à la moyenne des valeurs de  $\{Zn\}_{diag}$  dans les 10 premiers cm<br/>de la carotte de sédiment.

| Lac        | Période<br>d'échantillonnage | % de variation de<br>R <sub>net</sub> <sup>Zn</sup> | {Zn} <sub>diag</sub><br>moyenne<br>(μmol g <sup>-1</sup> ) | % d'augmentation<br>ou de diminution de<br>{Zn} <sub>diag</sub> movenne |
|------------|------------------------------|---|--|---|
| Tantaré    | Septembre 1997               | + 139 % (C)   | 0,148  | + 260 %   |
|            | Novembre 1997                | + 0,01 % (C)  | 0,421  | + 150 %   |
|            | Mai 1998                     | + 69 % (C)  | 0,150  | + 210 %   |
|            | Juin 1998                    | + 555% (C) et - 59 %<br>(C)                         | 0,229  | + 240 %   |
|            | Juillet 1998                 | + 41 % (C)  | 0,351  | + 140 %   |
|            | Juin 1999                    | + 93 % (C)  | 0,155  | + 190 %   |
|            | Juillet 2003                 | + 43% (P) et + 39 % (C)                             | -0,159   | + 140 %   |
|            | Annue                        | el pondéré  | 0,326  | + 160 %   |
| Despériers | Juin 2001                    | - 7 % (C)   | 0,0001   | - 20 %  |
| Vose       | Juin 2001                    | - 65 % (C) et - 83 % (P)                            | 0,154  | - 40 %  |
| N56        | Juin 1999                    | + 74 % (C) et - 83% (P)                             | 0,00002  | + 250 %   |
#### 4.1.2.4 Les réactions responsables de la distribution du zinc dans l'eau interstitielle

Les profils de Zn dissous (figures 3.5, A.3.1f, A.3.1l et A.3.2f) indiquent en général que le zinc diffuse de l'eau surnageante vers les sédiments (sauf la figure 3.5g) et qu'il s'y fixe sous forme de zinc solide. Des calculs d'indice de saturation (SI = log IAP/K<sub>S</sub> où K<sub>s</sub> est le produit de solubilité et IAP est le produit des activités ioniques) peuvent nous renseigner sur les réactions responsables de la fixation du Zn. Une valeur de IAP plus grande que le K<sub>S</sub> d'un solide indique une sursaturation de l'eau interstitielle par rapport à ce solide et donc la possibilité de précipitation de ce solide, alors que l'inverse (IAP < K<sub>S</sub>) indique une insaturation et l'impossibilité de formation du précipité de Zn. Nous avons calculé les indices de saturation pour la formation des solides Zn(OH)<sub>2(s)</sub>, ZnCO<sub>3(s)</sub> et ZnS<sub>(s)</sub>. À titre d'exemple, le produit des activités ioniques pour ZnS<sub>(s)</sub> se définit:

$$IAP = \frac{(Zn^{2+})(HS^{-})}{(H^{+})}$$
(4.7)

où les parenthèses indiquent qu'il s'agit d'activités.

Les indices de saturation pour Zn(OH)<sub>2(s)</sub> et ZnCO<sub>3(s)</sub> se sont avérés respectivement  $\leq$  -8.5 et  $\leq$  -3.1, indiquant une insaturation importante des eaux interstitielles par rapport à ces solides; par contre, SI est souvent plus grands que 1 pour ZnS(s), comme l'indique la comparaison des profils des valeurs de IAP aux figures 4.4 et 4.5 avec les valeurs de K<sub>s</sub>; les valeurs de K<sub>s</sub> y sont également montrées pour la wurtzite (Dyrssen et Kremling, 1990) et le sulfure de Zn amorphe (Allison *et al.*, 1991). Ces observations suggèrent que Zn précipite sous forme de ZnS(s). Pour le lac Tantaré, on note cependant que des insaturations par rapport à ZnS(s) sont observées aux faibles profondeurs ainsi qu'à des dates (mai et juin 1998) où on note de faibles valeurs de  $\Sigma$ S(-II). Les consommations de Zn dans ces derniers cas pourraient être associées à des réactions (adsorption; formation de solution solide) avec FeS(s); Hare *et al.* (1994) ont en effet montré que des concentrations importantes d'AVS (Acid Volatile Sulfide, essentiellement du FeS<sub>(s)</sub>) étaient présentes entre 2 et 15 cm dans ces sédiments, avec un pic à 6 cm.



Figure 4.4 :Distribution en fonction de la profondeur dans les sédiments, pour septembre 1997, novembre 1997, mai 1998, juin 1998 et<br/>juillet 1998 des sulfures et du produit des activités ioniques (IAP) pour  $ZnS_{(s)}$  au lac Tantaré. Pour faciliter l'interprétation, les<br/>profils de production/consommation de la figure 4.4 sont reproduits. Les lignes verticales hachurées indiquent les produits de<br/>solubilité pour le  $ZnS_{(s)}$  amorphe (log  $K_s = -9,052$ ), et la Wurtzite (log  $K_s = -8,95$ ). La ligne horizontale hachurée indique l'ISE.



Figure 4.5 : Distribution en fonction de la profondeur dans les sédiments des lacs Tantaré (a et b), Despériers (c), Vose (d) et N56 (e) des sulfures et du produit des activités ioniques (IAP) pour  $ZnS_{(s)}$ . Pour faciliter l'interprétation, les profils de production/consommation de la figure 4.4 sont reproduits. Les lignes verticales hachurées indiquent les produits de solubilité pour le  $ZnS_{(s)}$  amorphe (log  $K_s = -9,052$ ) et la Wurtzite (log  $K_s = -8,95$ ). La ligne horizontale hachurée indique l'ISE.

## 4.2 Inventaires de zinc d'origine anthropique

Afin de comparer les niveaux de contamination de zinc entre les quatre lacs étudiés, nous avons calculé les inventaires anthropique de Zn. La contribution anthropique à la concentration de Zn à une profondeur  $x \left( {}^{a} \{Zn\}_{x} \right)$  peut être estimée à l'aide de l'équation suivante (Norton et Kahl, 1991);

$${}^{\prime\prime} \{Zn\}_{x} = \{Zn\}_{x} - \{Zn\}_{n} \frac{\{Al\}_{x}}{\{Al\}_{n}}$$
(4.8)

où l'indice *n* indique les concentrations naturelles; ces dernières sont les valeurs moyennes pour la période pré-industrielle (1800), i.e., pour les profondeurs  $\geq$  17,5 cm au lac Tantaré,  $\geq$  23,5 cm au lac Despériers,  $\geq$  22,5 au lac Vose et  $\geq$  12,5 cm au lac N56. On considère que l'Al contenu dans le sédiment provient essentiellement de l'érosion du bassin versant.

L'inventaire brut de zinc anthropique dans le sédiment ( $^{Zn}I_{sed}$ ) est donné par :

$$^{Zn}I_{sed} = \sum_{0}^{\infty} m^{-a} \{Zn\}_{x} \Delta x$$
(4.9)

Les valeurs obtenues pour les quatre lacs sont présentées au tableau 4.5. Pour tenir compte des facteurs (focalisation des sédiments, perte de Zn à l'exutoire, etc.) qui influencent la valeur de l'inventaire de Zn et qui varient d'un lac à l'autre, on a normalisé les inventaires de Zn de la façon suivante (Kada et Heit, 1992):

$$^{Zn}I_{alm} = {}^{Zn}I_{sed} * \left(\frac{{}^{210Pb}I_{alm}}{{}^{210Pb}I_{sed}}\right)$$
 (4.10)

où <sup>Zn</sup> $I_{atm}$  (mol cm<sup>-2</sup>) est l'apport cumulatif atmosphérique de Zn, <sup>210*Ph*</sup> $I_{sed}$  est l'inventaire de <sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> mesuré dans les sédiments (Bq cm<sup>-2</sup>) et <sup>210*Ph*</sup> $I_{atm}$  est l'inventaire de <sup>210</sup>Pb reçu par déposition atmosphérique (Bq cm<sup>-2</sup>). Les valeurs de <sup>210*Ph*</sup> $I_{sed}$  sont obtenues avec l'équation 4.9 où <sup>Zn</sup> $I_{sed}$  et <sup>a</sup> {Zn}<sub>x</sub> sont remplacés respectivement par les valeurs de <sup>210*Ph*</sup> $I_{sed}$  et l'activité de <sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> mesurée à chaque profondeur; les valeurs de <sup>210*Ph*</sup> $I_{sed}$  obtenues pour les lacs étudiés sont données au tableau 4.5. La valeur de <sup>210*Ph*</sup> $I_{atm}$  est l'apport cumulatif atmosphérique de <sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> tel que mesuré dans des sols du Bouclier canadien (Cornett *et al.*, 1984). La valeur de <sup>210*Ph*</sup> $I_{atm}$  utilisée pour les quatre lacs étudiés est présentée dans le tableau 4.5.

| Lac        | <sup>Zn</sup> I <sub>sed</sub> brut<br>μmol cm <sup>-2</sup> | <sup>Zn</sup> I <sub>sed</sub> normalisés vs <sup>210</sup> Pb<br>μmol cm <sup>-2</sup> | <sup>210Pb</sup> I <sub>sed</sub><br>Bq cm <sup>-2</sup> | <sup>210Pb</sup> I <sub>atm</sub><br>Bq cm <sup>-2</sup> |  |
|------------|--|---|--|--|--|
| Tantaré    | 1,0  | 1,3   | 0,35   |  |  |
| Despériers | 2,6  | 4,3   | 0,27   | 0.427  |  |
| Vose       | 5,2  | 3,7   | 0,60   | 0,437  |  |
| N56        | 0,7  | 0,6   | 0,52   |  |  |

 Tableau 4.5 :
 Inventaires de Zn et <sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> pour les quatre lacs à l'étude.

Les valeurs de <sup>Zn</sup>I<sub>atm</sub> calculés avec l'équation 4.10 (tableau 4.5) indiquent que les lacs Despériers et Vose sont environ trois fois plus contaminés en Zn que le lac Tantaré, lequel l'est environ deux fois plus que le lac N56. Les valeurs de <sup>Zn</sup>I<sub>atm</sub> des lacs Despériers et Vose (3,7 - 4,3 µmol cm<sup>-2</sup>) sont semblables à celles rapportées pour des lacs des Adirondack (3,5 ± 0,7 µmol cm<sup>-2</sup> en 1978-1983; Kada et Heit, 1992), alors que celle du lac N56 (0,6 µmol cm<sup>-2</sup>) est semblable à celles rapportées pour des lacs de la région de Muskoka, Ontario (0,6 ± 0,2 µmol cm<sup>-2</sup> en 1982-86; Evans et Dillon, 1982; Evans *et al.*, 1983, 1986; Dillon et Evans, 1982).

## 4.3 Les sources de Zn atmosphérique d'origine anthropique

Pour tenter d'identifier les sources de Zn atmosphérique d'origine anthropique dans les lacs étudiés, nous utilisons les approches suivantes. Les inventaires de Zn anthropique, calculés tel qu'indiqué à la section 4.2, sont comparés entre les lacs (Tableau 4.5). Les chronologies de flux de Zn sont comparées entre les lacs à la figure 4.6. Les chronologies des flux de Zn sont finalement comparées avec celles d'autres contaminants dont les sources ont été établies pour nos sites par Gallon (2004) et Laforte (2005). En effet, il est bien établi que les flux de HAP (Gallon, 2004) et de thallium (Laforte, 2005) au lac Tantaré provenaient essentiellement de la combustion du charbon, alors que les flux d'indium au lac Vose (Laforte, 2005) provenaient principalement des émissions de la fonderie Horne. De plus, Gallon (2004) a pu distinguer, à l'aide des rapports des isotopes stables du Pb, les enregistrements sédimentaires du Pb provenant de l'essence au Pb et de la combustion du charbon, aux lacs Tantaré et N56, et du Pb provenant du charbon et du traitement de minerai à la fonderie Horne, aux lacs Despériers et Vose.



Figure 4.6 : Évolution temporelle du flux de zinc dans les différents lacs étudiés.

### 4.3.1 Le lac Tantaré

La chronologie des flux de dépôt atmosphérique de Zn au lac Tantaré est très semblable à celles des flux de  $\Sigma$ HAP et de Tl observées au même site (figure 4.7), flux qui ont été attribués à la combustion du charbon (Gallon *et al.*, 2005; Laforte *et al.*, 2005). Les dates du début d'augmentation et du maximum des flux coïncident pour Zn,  $\Sigma$ HAP et Tl et les flux de Zn sont fortement corrélés avec ceux des  $\Sigma$ HAP ( $r^2 = 0.91$ ) et du Tl ( $r^2 = 0.86$ ). On notera que les valeurs maximales des flux de Zn,  $\Sigma$ HAP et Tl se produisent aux environs de 1955, date qui correspond approximativement au moment où le charbon a été supplanté par le mazout et le gaz naturel comme source d'énergie domestique en Amérique du Nord (Lima *et al.*, 2003). La similarité des chronologies des flux de Zn et de Pb (faisant abstraction des 2 premiers cm des sédiments) attribué par Gallon *et al.* (2005) à la combustion du charbon (figure 4.7;  $r^2 = 0.88$ ) suggère fortement que cette activité est la source principale de Zn anthropique au lac Tantaré. On notera que les flux de Zn ont diminué dans ce lac de façon régulière depuis les cinquante dernières années.



Figure 4.7 : Comparaison des chronologies de dépôt atmosphérique du Zn (a), de ΣHAP (b; données de Gallon *et al.*, 2005), du thallium (c; données de Laforte *et al.*, 2005) et du Pb attribué à la combustion du charbon (d; données de Gallon *et al.*, 2005) au lac Tantaré. Les dates ont été obtenues selon la géochronologie du <sup>210</sup>Pb.

## 4.3.2 Les lacs Despériers et Vose

Contrairement à ce qui était observé au lac Tantaré, les chronologies de dépôt atmosphérique de Zn aux lacs Despériers et Vose ne correspondent pas bien avec celles de  $\Sigma$ HAP (figures 4.8 et 4.9). Par contre, elles correspondent bien aux chronologies de dépôt atmosphérique du Pb attribué par Gallon (2004) aux émissions de la fonderie Horne ( $r^2 = 0.99$  pour chacun des deux lacs). D'autres indices que la fonderie Horne est la source principale du Zn déposé dans ces lacs sont: i) la concordance, pour le lac Vose, entre les chronologies de flux de Zn (figure 4.9a) et de In (figure 4.9c) attribué par Laforte *et al.* (2005) à la fonderie; ii) les flux de Zn (figure 4.6) et les inventaires (tableau 4.5) plus élevés pour les lacs Despériers et Vose que pour les deux autres lacs, ce qui suggère une source de Zn locale. Les diminutions régulières et importantes des flux de Zn au cours des 20 dernières années (figures 4.8 et 4.9) témoignent du succès des mesures prises par la fonderie Horne pour réduire ses émissions de métaux.



Figure 4.8: Comparaison des chronologies de dépôt atmosphérique du Zn (a), de ΣHAP (b; données de Gallon 2004) et du Pb attribué aux émissions de la fonderie Horne (c; données de Gallon, 2004) au lac Despériers. Les dates ont été obtenues avec le marqueur stratigraphique <sup>137</sup>Cs.



Figure 4.9 : Comparaison des chronologies de dépôt atmosphérique du Zn (a), de ΣHAP (b; données de Gallon 2004), de l'indium (c; données de Laforte 2005) et du Pb attribué aux émissions de la fonderie Horne (d; données de Gallon, 2004) au lac Vose. Les dates ont été obtenues selon la géochronologie du <sup>210</sup>Pb.

### 4.3.4 Le lac N56

L'identification des sources atmosphériques de Zn n'est pas aussi simple pour le lac N56 qui présente des faibles flux de Zn (ainsi que de  $\Sigma$ HAP et Pb) qu'elle l'était pour les trois autres lacs. La comparaison des chronologies de dépôt de Zn et  $\Sigma$ HAP montre peu de similitudes (figure 4.10), si ce n'est un pic vers 1948 qui suggère une contribution en Zn de la combustion du charbon. Le flux de Zn montre un pic en 1985 (figure 4.10a), c'est-à-dire à la même date que les maximums de flux de Zn aux lacs Despériers et Vose qui ont été attribués aux émissions de la fonderie Horne. Le pic du lac N56 n'est cependant pas assez bien défini pour affirmer avec certitude que cette source de Zn contribue de façon importante au dépôt de Zn dans ce lac.



Figure 4.10 : Comparaison des chronologies de dépôt atmosphérique du Zn (a) et de ΣHAP (b) pour le lac N56. Les dates ont été obtenues selon la géochronologie du <sup>210</sup>Pb.

## **CHAPITRE 5: CONCLUSION**

Les profils de concentration de Zn dans les eaux interstitielles de quatre lacs du Bouclier canadien (Tantaré, Despériers. Vose et N56) indiquent que ce métal diffuse à travers l'interface sédimenteau et se fixe dans les sédiments par précipitation de sulfures de Zn  $(ZnS_{(s)})$  ou par réaction avec des sulfures de fer. L'interprétation de ces profils de zinc dissous, en faisant appel à un modèle diagénétique de transport-réactions, nous a permis de montrer que les réactions impliquant le Zn contribuent, cependant, de façon négligeable à la distribution du Zn total en fonction de la profondeur dans les sédiments des lacs Despériers, Vose et N56. Comme les sédiments de ces lacs ne semblent pas soumis à des processus de mélange physique ou biologique, on en conclut que les profils de Zn sédimentaire mesuré représentent bien la chronologie du dépôt de ce métal à la surface des sédiments. Le lac Tantaré, comme les trois autres, ne présente pas de signe de mélange physique ou biologique de ses sédiments; par contre, il montre, contrairement aux trois autres lacs, des valeurs détectables de Zn diagénétique, tel qu'estimé par modélisation. Le profil de Zn reconstitué en soustrayant des valeurs de {Zn} mesurées la contribution diagénétique montre, cependant, sensiblement la même forme que le profil de {Zn} enregistré dans les sédiments.

La modélisation diagénétique se base, pour les lacs Despériers, Vose et N56, sur des profils de [Zn] obtenues dans les eaux interstitielles à une occasion, lorsque l'hypolimnion de ces lacs était anoxique. Comme les conditions redox de l'hypolimnion de ces lacs changent de façon saisonnière, il serait important d'y obtenir des profils de [Zn] dans l'eau interstitielle à des périodes qui correspondent à d'autres conditions redox. Ceci permettrait d'évaluer avec plus de certitude la contribution diagénétique aux profils de Zn solide.

En comparant les chronologies de dépôt du zinc avec celles d'autres contaminants dont les sources ont été bien établies dans d'autres études aux mêmes sites (HAP, Pb, In, Tl), on a pu identifier les sources de Zn d'origine anthropique dans l'atmosphère. C'est ainsi que la combustion du charbon a été identifiée comme étant la principale source de zinc au lac Tantaré. Aux lacs Despériers et Vose, la principale source de zinc serait la fonderie Horne. Enfin, l'identification des sources au lac N56 n'a pas été possible.

On a pu établir les chronologies de dépôt de zinc atmosphérique d'origine anthropique. Cette information est importante dans un cadre de gestion environnementale puisqu'elle constitue une forme de monitoring *a posteriori*; elle permet d'évaluer le succès des mesures prises pour réduire les émissions atmosphériques et de prédire les effets de nouvelles mesures. L'identification des sources permet d'expliquer de façon plus précise les réductions observées et de mieux cibler les efforts pour réduire davantage les émissions. Ainsi, la diminution de Zn sédimentaire observée au cours des cinquante dernières années au lac Tantaré est attribuable en bonne partie à la diminution de l'utilisation du charbon à des fins de chauffage domestique. Par ailleurs, on a pu montrer que les mesures prises par la fonderie Horne au cours des 25 dernières années pour réduire ses émissions de métaux ont été efficaces.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- Alfaro-De la Torre M. C. et Tessier A. (2002) Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim Acta*, **66**, 3549-3562.
- Alfaro-De la Torre M. C. (2001) Géochimie du cadmium dans un lac oligotrophe acide. Thèse de doctorat No 200 Université du Québec INRS-Eau 164 p.
- Aller R. C. (1983) The importance of the diffusive permeability of animal burrow linings in determining marine sediment chemistry. J. Mar. Res., 41, 299-322.
- Aller R. C. (1984) The importance of relict burrow structures and burrow irrigation in controlling sedimentary solute distribution. *Geochim. Cosmochim Acta*, **44**, 1929-1934.
- Allison J. D., Brown D.S. et Novo-Gradac K. J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC, EPA/600/3-91/021.
- Anderson R. F., Schiff S. L. et Hesslein R. H. (1987) Determining sediment accumulation and mixing rates using <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs, and other tracers: Problems due to postdepositional mobility or coring artefacts. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 44, 231-250.
- Auld D. S. (2001) Zinc coordination sphere in biochemical zinc sites. Biometals, 14, 271-313.
- Berg P., Risgaard-Petersen N., et Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment porewater. *Limnol. Oceanogr.*, 43, 1500-1510.
- Berner R. B. (1980) Early Diagenesis. Princeton University Press. United Kingdom.
- Borg H. et Johansson K. (1989) Metal fluxes to Swedish forest lakes. Wat. Air Soil Pollut., 47, 427-440.
- Boudreau B. P. (1984) On the equivalence of nonlocal and radial diffusion models for porewater irrigation. *J. Mar. Res.*, **42**, 731-735.
- Boudreau B. P. (1997) Diagenetic Models and their Implementation. Springer-Verlag.
- Boudreau B. P. (1999) Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. J. Paleontol., 22, 227-251.
- Boutron C. F. (1995) Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antartic snow and ice cores. *Environ. Rev.*, **3**, 1-28.

- Brezonik P. L., Baker L. A. et Perry T. E. (1987) Mechanisms of alkalinity generation in acid-sensitive soft water lakes. *Ads. Chem. Ser.*, **216**, 229-260.
- Brita T. A. M., Janssen C. R., Bossuyt B. T. A. (2002) Tolerance and acclimatation to zinc of field-collected Daphnia magna population. Aquat. Toxicol., 56, 69-79.
- Carignan R. et Nriagu J. O. (1985) Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim Acta*, **49**, 1753-1764.
- Carignan R., St-Pierre S. et Gächter R. (1994a) Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 468-474.
- Carignan R., Lorrain S. et 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.
- Carignan R. et Tessier A. (1985) Zinc deposition in acid lakes: The role of diffusion. Science, 228, 1524-1526.

Carignan R., Rapin F. et Tessier A. (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis: A comparison of techniques. *Geochim, Cosmochim. Acta*, **57**, 4397-4404.

- Cline J. D. (1969) Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 14, 454-458.
- Couillard Y., Courcelles M., Cattaneo A et Wunsam S. (2004) A test of the integrity of metal records in sediment cores based on the documented history of metal contamination in Lac Dufault (Québec, Canada). *J. Paleolimnol.*, 32, 149-162.
- Cornet R. J., Chant L. et Link D. (1984) Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield Lakes. *Water Poll. Res. J. Canada*, **19**, 97-109.
- Dillon P. J. et Evans R. D. (1982) Whole lake lead burdens in sediments of lakes in southern Ontario, Canada. *Hydrobiologia*, **91**, 121-130.
- Dyrssen D. et Kremling K. (1990) Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behaviour in the anoxic Baltic waters. *Mar. Chem.*, **30**, 193
- Evans R. D. et Dillon P. J. (1982) Historical changes in anthropogenic lead fallout in southern Ontario, Canada. *Hydrobiologia*, **91**, 131-137.
- Evans H. E., Smith P. J. et Dillon P. J. (1983) Anthropogenic zinc and cadmium burdens in sediments of selected southern Ontario lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **40**, 570-579.

- Evans H. E., Dillon P. J., Scholer P. J. et Evans R. D. (1986) The use of Pb/<sup>210</sup>Pb ratios for estimating atmospheric fallout of stable lead in south-central Ontario. Canada. *Sci. Total Envir.*, **54**, 77-93
- Falchuk K. H. (1998) The molecular basis for the role of zinc in developmental biology. *Mol Cell Biochem.*, **188**, 41-48.
- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedtke N. A., Heath G. R., Cullen D. et Dauphin P. (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1075-1090.
- Gäbler H.-E. et Suckow A. (2003) Chronology of anthropogenic heavy-metal fluxes and Pb isotope ratios derived from radiometrically dated lake sediments in Northern Germany. *Water Air Soil Pollut.*, **144**, 243-262.
- Gallagher L., Macdonald R. W. et Paton D. W. (2004) The historical record of metals in sediments from six lakes in the Fraser River basin, British Columbia. *Water Air Soil Pollut.*, **152**, 257-278.
- Gallon, C. (2004) Diagenèse, chronologie et origine du plomb dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien. Thèse de doctorat No 250, INRS-ETE.
- Gallon C., Tessier A. et Gobeil C. (2004) Modelling the diagenesis and mobility of lead in the sediments of a Canadian Shield Lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 3531-3545.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. et Beaudin L. (2005) Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian lake : inference from stable Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* (sous presse).
- Galloway J. N. et Likens G. E. (1979) Atmospheric enhancement of metal deposition in Adirondack lake sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 427-433.
- Greenwood N. N. et Earnshaw A. (1997) Chemistry of the Elements. 2<sup>ème</sup> éd., Butterworth-Heinemann.
- Gschwend P. M. et Hites R. A. (1981) Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2359-2367.
- Guinasso N. L. et Schink D. R. (1975) Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments. J. *Geophys. Res.*, **80**, 3032-3034.
- Hamilton-Taylor J. (1979) Enrichments of zinc, lead, and copper in recent sediments of Windermere, England. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 693-697.

Hamilton-Taylor J. and Davison W. (1995) Physics and Chemistry of Lakes, 2<sup>ème</sup> édition, Springer.

- Hare L., Carignan J. et Huerta-Diaz M. A. (1994) A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 1653-1668.
- Heit M., Tan Y., Klusek C. et Burke J. C. (1981) Anthropogenic trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in sediment cores from two lakes in the Adirondack acid lake region. *Water Air Soil Pollut.*, **15**, 441-464.
- Heit M., Tan Y. L. et Miller K. M. (1988) The origin and deposition history of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Finger lakes region of New York. *Water Air Soil Pollut.*, **37**, 85-110.
- Hites R. A., Laflamme R. E. et Windsor J. G. (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamacutt River (Rhode Island, USA). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 873-878.
- Hong S., Candelone J.-P. et Boutron. C. F. (1997) Change in zinc and cadmium concentrations in Greenland ice during the past 7760 years. *Atmos. Environ.*, **31**, 2235-2242.
- Huerta-Diaz M. A., Tessier A. et Carignan R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.*, **13**, 213-233.
- Kada J. et Heit M. (1992) The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd, and the radionuclides <sup>137</sup>Cs and excess <sup>210</sup>Pb in lake sediments of the Adirondack region, USA. *Hydrobiologia*, **246**, 231-241.
- Laforte L., Tessier A., Gobeil C. et Carignan R. (2005) Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* (soumis).
- Laforte L. (2005) Thallium et indium dans les sédiments de deux lacs du Bouclier canadien; sources, géochimie et potentiel comme traceur. Mémoire de maîtrise, Université du Québec INRS-ETE (sous révision).
- Lead J. R., Wilkinson K. J., Starchev K., Canonica S. et Buffle J. (2000) Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1365-1369.
- Li Y.H. et Gregory S. (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 703-714.
- Lima A. L. C., Timothy I. E. et Reddy C. M. (2003) High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 53-61.
- Martin J.-M. (1985) The Pavin crater lake. Dans: (W. Stumm Ed.) Chemical Processes in Lakes. Wiley, pp 169-188.
- Matisoff G. (1995) Effects of bioturbation on solute and particle transport in sediments. *Metal Contaminated Aquatic System.* Ann Arbor Press pp. 201-272.

- Matisoff G. et Wang X. (1998) Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnol. Oceanogr.*, 43, 1487-1499.
- Matisoff G. et Wang X. (2000) Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (Chironomidae:Diptera) and mayflies (Ephemeridae: Ephemeroptera) *J. Great Lakes Res.*, **26**, 174-182.
- Mecray E. L., King J. W., Appleby P. G. et Hunt A. S. (2001) Historical trace metal accumulation in the sediments of an urbanized region of the Lake Champlain watershed, Burlington, Vermont. *Water Air Soil Pollut.*, **125**, 201-230.
- Morfett K., Davison W. et Hamilton-Taylor J. (1988) Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake. *Environ. Geol. Water Sci.*, **11**, 107-114.
- Muyssen B. T. A. et Janssen C. R. (2001) Zinc acclimatation and its effect on the tolerance of *Raphidocelis* subcapitata and *Chlorella vulgaris* in laboratory experiments. *Chemosphere*, **45**, 507-514.
- Norton S. A. (1985) The sedimentary record of atmospheric pollution in Jerseyfield Lake, Adirondack Mountains, New York. Dans: (D. D. Adams et W. Page Eds.) Acid Deposition - Environmental Economic, and Policy Issues. Plenum Press, pp. 95-107.
- Norton S. A., Bienert R. W., Binford M. W. et Kahl J. S. (1992) Stratigraphy of total metals in PIRLA sediment cores. J. Paleolimnol., 7, 191-204.
- Norton S. A. et Kahl J. S. (1987) A comparison of lake sediments and ombrotrophic peat deposits as long-term monitors of atmospheric pollution. Dans: (T. P. Boyle Ed) *New Approaches to Monitoring Aquatic Ecosystems*. ASTM STP 940, pp 40-57.
- Norton S. A. et Kahl J. S. (1991) Progress in understanding the chemical stratigraphy of metals in lake sediments in relation to acidic precipitation. *Hydrobiologia*, **214**, 77-84.
- Nriagu J. O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature, 338, 47-49.
- Nriagu J. O., Kemp A. L. W., Wong H. K. T. et Harper N. (1979) Sedimentary record of heavy metal pollution in Lake Erie. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 247-258.
- Nriagu J. O. et Pacyna J. M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**, 134-139.
- Nriagu J. O., Wong H. K. T. et Coker R. D. (1982) Deposition and chemistry of pollutant metals in lakes around the smelters at Sudbury, Ontario. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 551-560.

- Ouellet M. et Jones H. G. (1983) Historical changes in acid precipitation and heavy metals deposition originating from fuel combustion in eastern north America as revealed by lake sediment geochemistry. *Wat. Sci. Technol.*, 15, 115-130.
- Pacyna J. M. et Pacyna E. G. (2001) An assessment of global and regional emission of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.*, **9**, 269-298.
- Robbins J. A. (1978) Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. Dans : *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Ed: Nriagu J. O., Elsevier, 285-393.
- Simonetti A., Gariépy C. et Carignan J. (2003) Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic compostion and heavy metal abundances of epiphytic lichens. *Atmos. Environ.*, **37**, 2853-2865.
- Spear P. A. (1981) Le zinc dans l'environnement aquatique: chimie, répartition et toxicologie. Conseil national de recherches Canada (CNRC).
- Sterling D., Reithmeier R. A. et Casey J. R. (2001) Carbonic anhydrase: In the driver's seat for bicarbonate transport. *J. Pancreas*, **2**, 165-170.
- Stumm W. et Morgan J. J. (1996) Aquatic Chemistry, 3<sup>ième</sup> édition, Wiley.
- Taban C. H., Cathieni M. et Burkard P. (1982) Changes in newt brain caused by zinc water-pollution. *Experientia*, 38, 683-685.
- Tapiero H. et Tew K. D. (2003) Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins. Biomed. Pharmaco., 57, 399-411.
- Tessier A., Carignan R., Dubreuil B. et Rapin F. (1989) Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1511-1522.
- Tipping E. (2002) Cation Binding by Humic Substances. Cambridge University Press.
- Van Assche F. et Martin M. (2004) *Zinc in the Environment*. Sur le site Internet de l'association internationale du zinc (IZA). <u>www.iza.com</u>.
- Van Cappellen P. et Wang Y. (1996) Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and mangenese. Am. J. Sci., 296, 197-243.
- Von Gunten H. R., Sturm M. et Moser R. N. (1997) 200-year record of metals in lake sediments and natural background concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2193-2197.

- Wong H. K. T., Nriagu J. O. et Coker R. D. (1984) Atmospheric input of heavy metals chronicled in lake sediments of the Algonquin Provincial Park, Ontario, Canada. *Chem. Geol.*, **44**, 187-201.
- Yunker M. B. et Macdonald R. W. (1995) Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie river and on the Beaufort sea shelf. *Arctic*, 48, 118-129.
- Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D. et Sylvestre S. (2002) PAHs in the Fraser River basin: acritical appraisal of PAH ratios as an indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.*, 33, 489-515.

ANNEXES

### Annexe A.1

# Tableau A.1.1 :Principales caractéristiques de la méthode pour doser le zinc dans les sédiments par<br/>l'ICP-OES (Vista AX CCD).

| Raie spectrale utilisée           |  |  |  |  |
|-----------------------------------|--|--|--|--|
| Longueur d'onde $(\lambda)$ (nm)  | 206,2 et 213,857                               |  |  |  |
| Traitement de l'échantillon       |  |  |  |  |
| Prélèvement                       | 30 s   |  |  |  |
| Rinçage                           | 30 s   |  |  |  |
| Vitesse de la pompe               | 15 RMP   |  |  |  |
| Étalonnage                        |  |  |  |  |
| Coefficient de corrélation limite | 0,999988                                       |  |  |  |
| Type de courbe                    | Quadratique (Q)                                |  |  |  |
| Étalons                           | 0,1 ; 0,2 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 et 10,0 mg/L (ppm) |  |  |  |
| Analyses                          |  |  |  |  |
| Réplicata/échantillon             | 3  |  |  |  |
| Volume total d'échantillon        | ~ 1,7 mL                                       |  |  |  |
| Limite de détection de la méthode | 0,3 μg/L (ppb)                                 |  |  |  |
| (LDM)*                            |  |  |  |  |
| Ratio de conformité**             | 5,7  |  |  |  |

- LDM correspond à trois (3) fois l'écart type d'un échantillon de faible concentration (~0,20 μg/L) mesuré 10 fois.
- \*\* Ratio de conformité  $4 \le R \ge 10$ ;  $R = \frac{\overline{x}}{LDM_{calculée}}$

# Tableau A.1.2 :Principales caractéristiques de la méthode pour doser le zinc dans l'eau interstitielle<br/>par GFAAS (Varian SpectrAA-300).

| Type de correction du bruit de fond | Lampe au Deutérium                           |  |  |  |
|-------------------------------------|--|--|--|--|
| Raie spectrale utilisée             |  |  |  |  |
| Lampe Zn                            | Cathode Varian                               |  |  |  |
| Longueur d'onde (λ) (nm)            | 213,9  |  |  |  |
| Ampérage de la lampe                | 5 mA   |  |  |  |
| Largeur spectrale du pic            | 1,0 nm                                       |  |  |  |
| Traitement de l'échantillon         |  |  |  |  |
| Volume d'injection                  | 20 µL  |  |  |  |
| Modificateur de matrice             | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0,7 ppm)     |  |  |  |
| Programme de température            |  |  |  |  |
| Injection                           | 95°C   |  |  |  |
| Séchage                             | 105-120°C                                    |  |  |  |
| "Ashing" *                          | 400°C  |  |  |  |
| Atomisation                         | 1900°C                                       |  |  |  |
| Étalons                             | 0,25 ; 0.50 ; 1,25 ; 2,00 et 2.50 μg/L (ppb) |  |  |  |
| Réplicata/échantillon               | 2  |  |  |  |
| Volume total d'échantillon          | 2 mL   |  |  |  |
| Limite de détection de la méthode   | 0,02 µg/L (ppb)                              |  |  |  |
| (LDM)**                             |  |  |  |  |
| Ratio de conformité***              | 9,9  |  |  |  |

\* Étape où on élimine la matière organique présente dans la matrice de l'échantillon.

- \*\* LDM correspond à trois (3) fois l'écart type d'un échantillon de faible concentration
   (~0,20 μg/L) mesuré 10 fois.
- \*\*\* Ratio de conformité  $4 \le R \ge 10; R = \frac{x}{LDM_{calculée}}$

# Tableau A.1.3 :Principales caractéristiques de la méthode pour le dosage des cations majeurs,<br/>du fer et du manganèse dans les sédiments par ICP-OES (Vista AX CCD).

| Traitement de l'échantillon |          |  |  |  |
|-----------------------------|----------|--|--|--|
| Prélèvement                 | 30 s     |  |  |  |
| Rinçage                     | 30 s     |  |  |  |
| Vitesse de la pompe         | 15 RMP   |  |  |  |
| Analyses                    | L        |  |  |  |
| Réplicata/cchantillon       | 3        |  |  |  |
| Volume total d'échantillon  | ~ 1,7 mL |  |  |  |

|                             | Al       | Са       | Fe       | Mn         | Mg       | Na       |
|-----------------------------|----------|----------|----------|------------|----------|----------|
| Raies spectrales utilisées  |          |          |          | - <b>I</b> | <b>k</b> | <b>I</b> |
| Longueur d'onde $(\lambda)$ | 306.15   | 315,89   | 259,94   | 257,61 et  | 285,21   | 589,59   |
| (nm)                        | 390,13   |          |          | 259,37     |          |          |
| Étalonnage                  |          |          |          | -          |          |          |
| Coefficient de              |          |          |          | 1,000000   |          |          |
| corrélation limite          | 0,999985 | 0,999999 | 0,999999 | et         | 0,999997 | 0,999992 |
|                             |          |          |          | 0,999981   |          |          |
| Type de courbe*             | Q        | Q        | Q        | Q          | Q        | Q        |

\* "Q" correspond à une courbe quadratique



Annexe A.2

Figure A.2.1: Profils de concentration d'Al (a, e, i,m), de C<sub>org</sub> (%) et C/N (b, f, j, n), de Fe (c, g, k, o) et de Mn (d, h, l, p) dans la phase solide des lacs Tantaré (a, b, c, d), Despériers (e, f, g, h), Vose (i, j, k, l) et N56 (m, n, o, p) en fonction de la profondeur. Les dates ont été obtenues tel qu'indiqué dans la section 2.3.1.1.



Figure A.2.2 : Profils des flux individuels des 13 HAP parents mesurés dans les sédiments du lac Tantaré et de la somme des 13 HAP. Données obtenues par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE.



## Flux $(x10^{12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ an}^{-1})$

Figure A.2.3 : Profils des flux individuels des 13 HAP parents mesurés dans les sédiments du lac Despériers et de la somme des 13 HAP. Données obtenues par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE.

1650



#### Figure A.2.4 : Profils des flux individuels des 13 HAP parents mesurés dans les sédiments du lac Vose et de la somme des 13 HAP. Données obtenues par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE.



Figure A.2.5 : Profils de concentrations en fonction de la profondeur (a,b,c) et de flux en fonction du temps pour le zinc (d,e,f) dans les lacs Despériers (a et d), Vose (b et e) et N56 (c et f). Les dates ont été obtenues tel qu'indiqué dans la section 2.3.1.1.



Figure A.2.6: Profils de ln<sup>210</sup>Pb<sub>un</sub> en fonction de la masse cumulative (m<sub>c</sub>) (a, d, g, j) et de la profondeur (b, e, h, k) et le profil de <sup>137</sup>Cs en fonction de la profondeur (c, f, i, l) pour le lac Tantaré (a,b,c), Despériers (d, e, f), Vose (g, h, i) et N56 (j, k, l). Les dates indiquées ont été obtenues à l'aide de la méthode de datation avec le <sup>210</sup>Pb. Les données de Tantaré proviennent d'Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) tandis que les données pour les lacs Despériers, Vose et N56 ont été obtenues par d'autres chercheurs dans le cadre du projet MITE.



Figure A.3.1 : Profils de pH (a et g) et de concentration de Fe (b et h), de Mn (c et i), de SO<sub>4</sub> (d et j) de ΣS(-II) (e et k) et de Zn (f et l) dans les eaux interstitielles des lacs Despériers (a à f) et Vose (g à l). L'ISE est indiqué par le trait pointillé horizontal. Les différents symboles réfèrent à différents dialyseurs.



Figure A.3.2: Profils de (a) pH et de concentration de (b) Fe, (c) Mn, (d) SO<sub>4</sub>, (e) ΣS(-II) et (f) Zn dans les eaux interstitielles du lac N56 en fonction de la profondeur. L'ISE est indiqué par le trait pointillé horizontal. Les différents symboles réfèrent à différents dialyseurs.