

Université du Québec
INRS Eau, Terre et Environnement

**GÉOCHIMIE DU MOLYBDÈNE, DU RHÉNIUM ET DE L'URANIUM
DANS LES SÉDIMENTS DE LACS DU BOUCLIER CANADIEN
ET DES APPALACHES**

par
Anthony Chappaz

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

Jury d'évaluation

Examineur externe	Prof. Timothy Lyons University of California at Riverside
Examineur externe	Prof. Yves Gélinas Université Concordia à Montréal
Examineur interne	Prof. Claude Fortin INRS-ETE
Directeur de recherche	Prof. Charles Gobeil INRS-ETE
Co-directeur de recherche	Prof. André Tessier INRS-ETE

Août 2008

Droits réservés d'Anthony Chappaz, 2008

À mes parents ...

Être efficace ne signifie pas avancer toujours plus loin. Cela signifie être attentif et vigilant au moindre détour du sentier, être disponible aux appels de la vie qu'on appelle opportunités, ou occasions, ou hasard, ou encore chance. Et donc, être efficace, c'est aussi savoir rebrousser chemin, changer de route, prendre s'il le faut des chemins de traverse. Le succès n'est pas affaire de distance ou de proximité, mais de cheminement.

Cité par François Garagnon

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à M. Charles Gobeil, mon directeur de recherche, pour m'avoir accepté comme étudiant au doctorat. Grâce à nos échanges permanents, il a su me transmettre toutes les aptitudes indispensables pour être un scientifique accompli, notamment l'importance de l'écriture et de la concision des idées. La qualité exceptionnelle de son encadrement m'a permis de passer au travers de ce doctorat, je le remercie chaleureusement pour cela. Charles demeurera toujours pour moi mon professeur.

Je doute un jour de ne plus être redevable envers M. André Tessier, mon co-directeur de recherche. Je suis extrêmement heureux d'avoir pu au cours de mon doctorat bénéficier de ses conseils, de son expérience et de son sens de la critique. Je le remercie également pour toutes ses explications, ô combien bienvenues, et qui en font à mes yeux un pédagogue extraordinaire.

Mes deux superviseurs, de part leur disponibilité et leur gentillesse, tiendront toujours une place à part. Merci pour tout.

Je remercie M. Timothy Lyons, examinateur externe, pour l'accueil chaleureux qu'il a manifesté pour mes travaux et surtout d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Je tiens également à remercier M. Yves Gélinas, examinateur externe, et M. Claude Fortin, examinateur interne, pour leur participation à mon jury.

M. Landis Hare, professeur à l'INRS-ETE, a été un support actif tout au long de mon doctorat. Je le remercie pour la relecture de mes articles et surtout pour tous les moments partagés.

Mon projet de doctorat a nécessité de nombreuses analyses au laboratoire. Or un laboratoire n'est rien sans le dynamisme et la compétence de ses personnels, techniciens et agents de recherche. Je remercie Mme Michelle Bordeleau et M. Sébastien Duval pour les analyses qu'ils ont effectuées pour moi. Mme Pauline Fournier a toujours su m'apporter l'aide et la gaieté dont j'avais besoin avec l'ICP-MS, qu'elle en soit remerciée. L'assistance fournie par Mme Lise Rancourt, tant au niveau du terrain, du laboratoire et de la modélisation a été un prodigieux atout,

merci Lise-san. Enfin, nos échantillonnages n'auraient jamais pu avoir lieu sans l'expertise de M. René Rodrigue, notre plongeur de combat, et son dévouement extraordinaire pour aller recueillir des dialyseurs, même sous la neige, je lui exprime toute ma gratitude.

Je salue mes collègues et amis de travail que j'ai pu croiser au cours de ces années d'études. Plus spécialement, M. Raoul-Marie Couture, qui est devenu au fil de ces années un ami avec qui j'ai partagé des moments inoubliables en Gaspésie et ailleurs... Peut-être dans les prochaines années deviendra-t-il un proche collaborateur, je l'espère.

Ma conjointe, Mlle Aurélie Dhenain, a toujours été à mes côtés dans tous les moments joyeux et difficiles qui jalonnent le déroulement d'un doctorat. Je la remercie énormément pour ce cadeau inestimable.

Il ne faut pas oublier d'où l'on vient et donc je remercie du fond du cœur mes parents, Michelle et Christian, pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour que je puisse mener à bien mes études. Je leur dédie cette thèse.

Enfin, je remercie les organismes subventionnaires qui ont rendu possible cette recherche : le Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada et le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies.

AVANT-PROPOS

Cette thèse présente des résultats originaux de recherche sur la géochimie du molybdène, du rhénium et de l'uranium dans des sédiments lacustres. Elle est composée de quatre parties. La première est une synthèse qui, en plus de situer le contexte des recherches et de préciser les objectifs, dévoile les contrastes et similitudes entre les trois éléments. La deuxième répertorie les trois articles qui forment le cœur de la thèse, lesquels sont cités ci-dessous. La troisième regroupe les références bibliographiques. Enfin, une annexe où tous les résultats analytiques sont colligés apparaît dans les dernières pages. La contribution des auteurs à chacun des articles s'établit comme suit :

Anthony Chappaz a conçu le projet avec la collaboration de ses directeurs, réalisé les principales analyses en laboratoire, interprété les résultats et rédigé les articles;

Charles Gobeil, directeur de thèse, a contribué à la conception du projet et à la rédaction des articles;

André Tessier, co-directeur de thèse, a contribué à la conception du projet et à la rédaction des articles.

Articles de la thèse

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

Chappaz A, Gobeil C. et Tessier A. (2008) Sequestration mechanisms and anthropogenic inputs of rhenium in sediments from Eastern Canada lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* (soumis).

Chappaz A, Gobeil C. et Tessier A. (2008) Controls on uranium distribution in lake sediments (en préparation).

RÉSUMÉ

Cette recherche avait pour but de contribuer à mieux connaître la géochimie du molybdène (Mo), du rhénium (Re) et de l'uranium (U) en milieu lacustre. Les enregistrements sédimentaires de ces éléments sont utilisés par d'autres auteurs pour reconstituer les conditions environnementales aquatiques antérieures. Pour atteindre notre objectif, trois lacs acides du Bouclier canadien et un lac alcalin des Appalaches furent étudiés. Pour chacun de ces lacs, nous avons déterminé les distributions verticales du pH et des concentrations en Mo, Re, U, Fe, Mn, $\Sigma S(-II)$, cations majeurs (Ca, K, Mg, Na), anions majeurs (Cl, SO_4) et C organique et inorganique dissous dans les eaux interstitielles des sédiments. Les activités en ^{210}Pb et ^{137}Cs et les teneurs en Mo, Re, U, Fe, Mn, Al, S réduit volatilisé par acidification et en C_{org} ont aussi été mesurées dans des carottes de sédiment prélevées aux mêmes sites. Des échantillons de matériel diagénétique prélevés avec des plaques de Teflon insérées dans les sédiments d'un des lacs ont aussi été analysés pour plusieurs des éléments déjà mentionnés.

La modélisation des profils de Mo, de Re et d'U dans les eaux interstitielles avec une équation de transport-réaction a permis de dévoiler les taux des réactions dans lesquelles sont impliqués les éléments et à identifier objectivement les couches sédimentaires dans lesquelles se produisent les réactions. La connaissance des taux de production et de consommation des éléments dans les eaux interstitielles a ensuite servi à estimer les teneurs des éléments ajoutés ou soustraits à la phase solide lors de la diagenèse précoce et, subséquentement, à reconstituer les teneurs des éléments dans les particules au moment de leur dépôt, de même que les variations chronologiques du flux de dépôt des éléments d'origine atmosphérique à l'interface eau-sédiment. La richesse de notre jeu de données géochimiques nous a enfin permis de vérifier ce que prédit la thermodynamique vis-à-vis de la précipitation dans les sédiments anoxiques de plusieurs phases minérales distinctes suggérées dans la littérature. Préalablement à ces différents traitements de données, la spéciation des éléments dans les eaux interstitielles avait été calculée à l'aide de modèles thermodynamiques et la datation des sédiments déterminée par les modèles géochronologiques courants.

Nous montrons que, par rapport à la croûte terrestre, les sédiments des quatre lacs étudiés sont enrichis en Mo et Re mais ne le sont pas ou très peu en U. Par modélisation diagénétique,

nous avons conclu que la plus grande proportion des enrichissements en Mo ne s'explique pas par la formation de Mo authigène mais par des apports anthropiques, lesquels proviennent essentiellement de l'atmosphère. Par contre, une proportion importante du Re s'accumule dans les sédiments suite à la fixation du Re dissous de la colonne d'eau qui diffuse à travers l'interface eau-sédiment. À 10 cm de profondeur dans les sédiments de certains lacs, le Re authigène peut représenter jusqu'à 50% et plus du Re total mesuré. Cependant, l'abondance du Re authigène dans les sédiments est insuffisante pour expliquer les enrichissements décelés, ce qui suggère que les sédiments sont aussi contaminés par des apports atmosphériques de Re. Nous démontrons que la combustion du charbon et les émissions dans l'atmosphère des fonderies furent les sources de contamination les plus probables en Mo et en Re dans les lacs étudiés.

La mise en évidence que les oxyhydroxydes de Fe sont des substrats importants sur lesquels le Mo et, dans une moindre mesure, l'U s'adsorbent lorsque ces composés sont présents dans les sédiments de surface compte aussi parmi les résultats novateurs de cette recherche. Des calculs thermodynamiques de spéciation et d'état de saturation et la confrontation des prédictions découlant de ces calculs avec les profils du sulfure dissous suggèrent que le Re est consommé dans les eaux interstitielles suite à sa précipitation sous la forme $\text{ReS}_{2(s)}$. La formation de ce solide dans les sédiments requiert la réduction du $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ en $\text{Re}^{\text{IV}}(\text{OH})_4$ et la présence de concentrations micro-molaires en sulfure dissous. Par ailleurs, la comparaison des rapports molaires $\text{U}:\text{C}_{\text{org}}$ et $\text{U}:\text{Fe}$ mesurés dans le matériel diagénetique à ceux mesurés dans les sédiments d'un de nos lacs, celui dont l'hypolimnion est oxygéné en permanence, et une corrélation significative entre l'U et le C_{org} en phase solide dans le lac des Appalaches indiquent que l'U non détritique dans les sédiments lacustres est principalement lié à la matière organique issue du bassin versant. Contrairement aux prédictions de différents auteurs, nous en sommes aussi venus à la conclusion que la précipitation dans les sédiments de solides tels que $\text{UO}_{2(s)}$, $\text{U}_3\text{O}_{7(s)}$ and $\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$ est improbable.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	vii
Avant-propos	ix
Résumé	xi
Table des matières	xiii
Liste des figures	xv
PARTIE 1 SYNTHÈSE	1
1. INTRODUCTION	3
2. MATÉRIELS ET MÉTHODES	7
2.1 Sites d'étude	7
2.2 Prélèvements	8
2.3 Analyses	10
2.4 Modélisation des profils de Mo, de Re et d'U dans les eaux interstitielles	11
2.5 Prédiction thermodynamique de la spéciation	13
2.6 Quantification des fractions authigènes des éléments	13
2.7 Robustesse des prédictions de la modélisation diagénétique	14
2.8 Calculs d'indices de saturation	15
2.9 Datation des sédiments	15
3. RÉSULTATS	17
3.1 Molybdène	17
3.2 Rhénium	18
3.3 Uranium	20
4. DISCUSSION	25
4.1 Taux nets des réactions (R_{net}^{Me})	25
4.2 Empreinte de la diagenèse sur les enregistrements sédimentaires	30
4.3 Empreinte de l'activité humaine sur les enregistrements sédimentaires	33
4.3.1 Molybdène	33
4.3.2 Rhénium	36
4.3.3 Uranium	36
4.4 Complexation de surface	36

4.5	Séquestration du Mo, du Re et de l'U en milieu anoxique	41
4.5.1	Molybdène.....	41
4.5.2	Rhénium	42
4.5.3	Uranium.....	44
5.	CONCLUSION	49
PARTIE 2 ARTICLES.....		51
Article 1		53
Article 2.....		87
Article 3.....		109
PARTIE 3 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		135
PARTIE 4 ANNEXES		153

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 :** Profils du Mo dans les eaux porales (trois profils pour une même date d'échantillonnage) et dans les sédiments des lacs Tantaré, Vose, Despériers et Holland. La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment. La carte montre la localisation des lacs. 19
- Figure 2 :** Profils du Re dans les eaux porales (trois profils pour une même date d'échantillonnage) et dans les sédiments des lacs Tantaré, Vose, Despériers et Holland. La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment. La carte montre la localisation des lacs. 21
- Figure 3 :** Profils de l'U dans les eaux porales (trois profils pour une même date d'échantillonnage) et dans les sédiments des lacs Tantaré, Vose, Despériers et Holland. La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment. La carte montre la localisation des lacs. 23
- Figure 4 :** Profil mesuré moyen (n=3) du Mo dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré en septembre 2003 et du lac Holland en août 2005. Sont aussi donnés pour le lac Tantaré le profil modélisé (ligne mince), le coefficient de détermination r^2 entre le profil mesuré et le profil modélisé et le taux de production ou de consommation du Mo dans les eaux interstitielles (ligne foncée). Par ailleurs, la ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment. 27
- Figure 5 :** Profil mesuré moyen (n=3) du Re dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré en juillet 2003 et du lac Despériers en juin 2001. Sont aussi donnés pour les deux lacs le profil modélisé (ligne mince), le coefficient de détermination r^2 entre le profil mesuré et le profil modélisé et le taux de production ou de consommation du Re dans les eaux interstitielles (ligne foncée). Par ailleurs, la ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment. 28

Figure 6 : Profil mesuré moyen (n=3) de l'U dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré en juillet 2003, du lac Vose en septembre 2003 et du lac Holland en août 2005. Sont aussi donnés pour les deux lacs le profil modélisé (ligne mince), le coefficient de détermination r^2 entre le profil mesuré et le profil modélisé et le taux de production ou de consommation de l'U dans les eaux interstitielles (ligne foncée). Par ailleurs, la ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment..... 29

Figure 7 : Profils des teneurs en Mo total mesuré et en Mo authigène modélisé dans les sédiments des lacs (a) Tantaré et (b) Despériers, du Re total mesuré et du Re authigène modélisé dans les sédiments des lacs (c) Tantaré et (d) Despériers et de l'U total mesuré et de l'U authigène modélisé dans les sédiments des lacs (e) Tantaré et (f) Holland. 31

Figure 8 : Variations chronologiques du dépôt de Mo atmosphérique d'origine anthropique dans les lacs Tantaré, Despériers et Holland..... 35

Figure 9 : Profil en fonction de la profondeur des concentrations en Fe dans la phase solide et dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré en septembre 2003..... 38

Figure 10 : Produit d'activité ionique (PAI) et constante de solubilité (K_S ; ligne pointillée verticale) pour $\text{MoS}_{2(s)}$ aux lacs Tantaré (a) et Holland (b) et $\text{ReS}_{2(s)}$ aux lacs Tantaré (c) et Despériers (d). La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment..... 43

Figure 11 : Rapport produit d'activité ionique/constante de solubilité pour $\text{UO}_{2(s)}$ et $\text{U}_3\text{O}_7(s)$ aux lacs Tantaré, Vose et Holland. La ligne pointillée verticale indique la saturation (rapport = 0). La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment. 47

PARTIE 1

SYNTHÈSE

1. INTRODUCTION

Les connaissances actuelles sur la géochimie du Mo, du Re et de l'U au cours des stades précoces de la diagenèse proviennent majoritairement d'études en milieu marin et parfois d'études en milieu lacustre. Ces trois éléments sont souvent analysés ensemble dans ces études en raison de certaines caractéristiques communes. Leur comportement est conservatif dans l'eau de mer oxygénée, et ce, même si le Mo est un (micro)élément essentiel à la production primaire (Collier, 1985). Cette propriété leur confère un long temps de résidence dans les océans, de l'ordre de centaines de milliers d'années (Bertine et Turekian, 1973; Ku *et al.*, 1977; Colodner *et al.*, 1993). Cependant, leur intérêt principal résulte du fait qu'ils sont peu solubles en absence d'O₂, ce qui entraîne leur diffusion de la colonne d'eau vers le sédiment où ils sont fixés sous forme solide. Cette sensibilité au potentiel d'oxydoréduction s'avère d'un grand intérêt. Plusieurs auteurs ont en effet proposé d'utiliser les enrichissements authigènes en Mo, Re et U dans les sédiments marins pour reconstituer les variations temporelles du flux de carbone organique sur le fond marin et/ou de la concentration en O₂ dans les eaux profondes (Crucius *et al.*, 1996; Dean *et al.*, 1997; Lyons *et al.*, 2003; Algeo et Maynard, 2004; Nameroff *et al.*, 2004; Algeo et Lyons, 2006; McManus *et al.*, 2006; Tribovillard *et al.*, 2006; Anbar *et al.*, 2007; Scott *et al.*, 2008). Toutefois, dans la plupart des recherches, les auteurs admettent généralement que sans des connaissances plus avancées sur les mécanismes de séquestration des éléments dans les sédiments, le plein potentiel du Mo, du Re et de l'U comme outil pour reconstituer les paléo-conditions environnementales en milieu aquatique ne peut être exploité.

Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer la fixation du Mo dans les sédiments anoxiques. À l'intérieur d'une gamme de concentration en sulfure dissous comprise entre 50 µM et 250 µM, l'ion molybdate (MoO_4^{2-}), la forme dominante du Mo dans l'eau de mer oxygénée, se transformerait en MoS_4^{2-} , en passant par des formes intermédiaires de type $\text{MoO}_x\text{S}_{(4-x)}^{2-}$, nommées thiomolybdates, lesquelles s'associeraient par la suite à des substrats tels que la pyrite et le mono sulfure de Fe (Helz *et al.*, 1996; Bostick *et al.*, 2003; Vorlicek *et al.*, 2004) ou à des molécules organiques comportant des fonctions thiol (Tribovillard *et al.*, 2004). Suite à des observations empiriques sur les sédiments du plateau continental au large de la côte ouest américaine, Zheng *et al.* (2000) ont aussi suggéré le rôle crucial du sulfure dans la fixation du Mo dans les sédiments

anoxiques. Sans le démontrer précisément, ces auteurs évoquent la formation possible d'un composé de type Fe-S-Mo à partir d'une concentration en sulfure dans les eaux interstitielles des sédiments de 0,1 μM et la précipitation d'une phase solide pure de Mo et de S à une concentration en sulfure dissous supérieure à 100 μM . L'hypothèse d'une précipitation de solides tels que $\text{MoS}_{2(\text{s})}$, consécutive à une réduction du Mo(VI) en Mo(IV), et de $\text{MoS}_{3(\text{s})}$ a aussi été suggérée par François (1988), Emerson et Husted (1991) et Nameroff *et al.* (2002). Enfin, suite à la mise en évidence de corrélations significatives entre le Mo et le carbone organique dans les sédiments, plusieurs auteurs ont suggéré que l'association du Mo avec la matière organique constitue une voie importante d'immobilisation du Mo dans les sédiments anoxiques (Malcolm, 1985; Brumsack et Gieskes, 1983; Meyers *et al.*, 2005; Algeo et Lyons, 2006).

Le Re est l'élément pour lequel les enrichissements authigènes les plus importants sont observés dans les sédiments marins. Ceci s'explique notamment par le fait que, de tous les éléments, le Re est celui dont le rapport de sa concentration dans l'eau de mer à sa teneur dans la croûte terrestre est le plus élevé (Calvert et Pedersen, 1993). Comme pour le Mo, nous ne connaissons pas bien les réactions qui contribuent à l'immobilisation du Re dans les sédiments. La réduction du Re(VII) en Re(IV) dans les eaux interstitielles et sa précipitation subséquente sous la forme de solides tels que $\text{ReO}_{2(\text{s})}$, $\text{ReS}_{2(\text{s})}$ et $\text{Re}_2\text{S}_{7(\text{s})}$ ont été proposées (Crusius *et al.*, 1996; Colodner *et al.*, 1993; Nameroff *et al.*, 2002; Morford *et al.*, 2007). Selon Crusius *et al.* (1996), le Re est réduit sous des conditions sub-oxiques, c'est-à-dire à la fois en absence d'oxygène et de sulfure dissous. Cette hypothèse découle de la comparaison des profils verticaux du Re dans différents sédiments à ceux d'autres éléments sensibles à l'oxydoréduction, en particulier le Mo, mais n'a pas été formellement démontrée.

Les enrichissements authigènes en U ont par ailleurs été expliqués jusqu'à ce jour par la réduction de l'U(VI) en U(IV), lequel formerait des solides tels que $\text{UO}_{2(\text{s})}$, $\text{U}_3\text{O}_{7(\text{s})}$ et $\text{U}_3\text{O}_{8(\text{s})}$ (Anderson *et al.*, 1989; McManus *et al.*, 2005; Morford *et al.*, 2005, 2007). La réaction de réduction de l'U(VI) en U(IV) se déroulerait vraisemblablement dans des conditions rédox proches de celles de la réduction du Fe(III) en Fe(II) (Klinkhammer et Palmer, 1991; Zheng *et al.*, 2002a; Morford *et al.*, 2001; McManus *et al.*, 2005) et serait catalysée par l'activité bactérienne (Lovely *et al.*, 1991; Fredrickson *et al.*, 2000; Sani *et al.*, 2004). Selon différents

auteurs, l'accumulation relativement plus importante d'U authigène observée dans des sédiments enrichis en matière organique appuie, sans toutefois le démontrer, cette idée d'un contrôle microbien de la cinétique de réduction de l'U dans les sédiments (Zheng *et al.*, 2002a; Sundby *et al.*, 2004; McManus *et al.*, 2005).

Un débat subsiste donc toujours concernant les mécanismes d'immobilisation du Mo, du Re et de l'U dans les sédiments. Des hypothèses ont été avancées mais elles requièrent d'être validées. Les seules mesures de teneur en phase solide ne permettent pas d'atteindre une compréhension complète des réactions en cause. Or, à quelques exceptions près, la grande majorité des recherches déjà citées ne portent que sur les sédiments et n'ont pas considéré les eaux interstitielles. Par ailleurs, les quelques études livrant des données sur le Mo, le Re et l'U dans les eaux interstitielles des sédiments n'accompagnent généralement ces données que d'un nombre limité, voire insuffisant, d'autres variables géochimiques importantes. Cette lacune réduit par conséquent la capacité à interpréter la diagenèse. Par exemple, le choix des coefficients pour le calcul des flux diffusifs des éléments, de même que le calcul des indices de saturation vis-à-vis de phases minérales distinctes, nécessitent une connaissance de la spéciation des éléments qui ne peut être estimée qu'avec un ensemble élaboré de données géochimiques. Enfin, nous pouvons aussi souligner que les hypothèses émises concernant l'association du Mo avec les sulfures de Fe dans les sédiments sont essentiellement fondées sur des expériences en laboratoire réalisées dans des conditions qui, forcément, ne reflètent pas parfaitement le milieu naturel.

Par ailleurs, la mauvaise connaissance générale de l'impact de l'activité humaine sur les enregistrements sédimentaires constitue un facteur supplémentaire qui empêche d'exploiter pleinement le Mo, le Re et l'U comme traceurs de paléo-conditions environnementales. Des sources anthropiques de ces éléments ont pourtant été identifiées. Par exemple, les fonderies de métaux et la combustion du charbon sont des sources reconnues d'émissions dans l'atmosphère de Mo et d'U (Nriagu and Pacyna, 1988; Pacyna et Pacyna, 2001; Telmer *et al.*, 2004). Dans une étude sur les sédiments d'une tourbière ombrotrophique du centre de l'Europe (Suisse), Krachler et Shotyk (2004) concluaient notamment que le taux de dépôt du Mo atmosphérique a augmenté de 0,2 à 10 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ au cours du dernier siècle en raison de l'industrialisation. La combustion du charbon a aussi été suggérée comme une cause probable de contamination en Re de

l'atmosphère (Colodner *et al.*, 1995). Les principales activités responsables de la contamination environnementale en U sont l'exploitation minière, l'épandage des engrais, l'utilisation d'armes, la production d'énergie par les centrales nucléaires et son utilisation à des fins scientifiques (<http://www.irsn.org>). Dans l'est de l'Amérique du Nord, où l'industrie minière et métallurgique est très présente et où la consommation du charbon pour la production d'électricité est importante depuis de nombreuses années, nous ne pouvons pas exclure que ces activités contaminent l'atmosphère en Mo, Re et U et, suite à leur dépôt, l'eau et les sédiments du milieu aquatique.

Les recherches à l'origine de cette thèse furent entreprises autour de l'idée que nous pouvions contribuer à percer les secrets de la géochimie du Mo, du Re et de l'U et à améliorer l'exploitation de ces éléments comme paléo-traceurs en approfondissant leur étude en milieu lacustre, notamment en mesurant minutieusement leur distribution, de même que plusieurs paramètres géochimiques, dans les eaux interstitielles des sédiments, et ce, conjointement à des mesures sur les sédiments eux-mêmes. De nombreux lacs sont facilement accessibles et offrent une gamme étendue de conditions géochimiques. Nous pouvons en outre plus facilement prélever, dans les bassins lacustres, des échantillons d'eau interstitielle comparativement au milieu marin, notamment par la technique de dialyse *in situ*. Cette recherche avait pour objectifs spécifiques de :

- i) modéliser le transport-réactif du Mo, du Re et de l'U dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien et des Appalaches, afin d'estimer leur mobilité et l'importance de la diagenèse;
- ii) déterminer l'impact de l'activité humaine sur les enregistrements sédimentaires du Mo, du Re et de l'U aux sites d'étude;
- iii) préciser les réactions qui conduisent à la fixation de ces éléments dans les sédiments.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les détails de toutes les méthodes utilisées dans cette recherche sont donnés dans les articles colligés à la partie 2. Dans les paragraphes qui suivent, je résume sommairement les critères retenus pour la sélection des sites d'étude, les protocoles opératoires et les différentes approches adoptées pour la modélisation géochimique.

2.1 Sites d'étude

Le choix des lacs revêt une importance capitale pour l'atteinte optimale des objectifs énoncés précédemment. Ainsi, une meilleure compréhension de la géochimie du Mo, du Re et de l'U dans les sédiments lacustres sera plus facilement obtenue en menant des travaux dans des milieux qui reflètent une grande variété de conditions environnementales, notamment du pH, de l'état d'oxydoréduction de l'hypolimnion et de la composition chimique de l'eau et des sédiments qui fluctue en fonction de l'assise géologique. Par exemple, dans des eaux naturelles acides ($\text{pH} \leq 5,9$), comme celles de la plupart des lacs du Bouclier canadien, les oxydes de manganèse, lesquels sont des substrats importants pour l'adsorption du Mo dans les sédiments, ne précipite pas (Bertine et Turekian, 1973; Laforte *et al.*, 2005). Nous pouvons par conséquent nous attendre à ce que la diagenèse du Mo dans les sédiments de lacs acides et dans ceux de lacs alcalins soit différente. Il est aussi bien connu que les concentrations en O_2 dans les eaux profondes de nombreux lacs varient au cours d'un cycle annuel et qu'une telle variation modifie la distribution et la spéciation dans la colonne d'eau et dans les sédiments de surface de plusieurs éléments traces sensibles au changement rédox (Hamilton-Taylor *et al.*, 2005). La nature géologique du bassin versant est aussi un facteur déterminant des concentrations et de la spéciation des éléments dans les eaux naturelles et donc, potentiellement, des flux des éléments à l'interface eau-sédiment. Les eaux qui drainent les roches ignées et métamorphiques du Bouclier canadien ont incidemment une composition différente de celles qui drainent les roches sédimentaires de la région des basses terres du Saint-Laurent et des Appalaches (Gobeil *et al.*, 2005). Enfin, ajoutons que puisque les sources de contamination en Mo, Re et U sont variées, leur incidence sur le milieu aquatique sera mieux évaluée si les sites d'étude sont sélectionnés dans des régions où la nature et la densité des activités humaines diffèrent.

Quatre lacs situés dans la province de Québec ont été retenus pour cette étude (figure 1, page 80). Trois d'entre eux, les lacs Tantaré, Vose et Despériers, reposent sur le Bouclier canadien, l'autre, le lac Holland, celui qualifié de « petit lac Holland », est situé dans la région des Appalaches. Les eaux des lacs du Bouclier canadien sont acides, celles du lac appalachien légèrement basiques. L'altitude de tous les lacs varie entre 350 et 650 m et leur profondeur maximale entre 10 et 17 m. Les bassins versants de chacun des lacs n'ont jamais été habités par l'homme et n'ont jamais subi de coupe de bois ou d'incendie de forêt, sauf peut-être celui du lac Holland. Les seuls apports anthropiques de métaux dans ces lacs proviennent donc de l'atmosphère. Le lac Tantaré se trouve à moins de 40 km de la ville de Québec qui compte une population de près d'un demi-million d'habitants. Les lacs Vose et Despériers se trouvent dans un rayon de 25 km de Rouyn-Noranda, plus petite ville dont la population n'est que d'environ 30 000 habitants mais où une fonderie de minerais non-ferreux est en exploitation depuis 1925. Enfin, proche d'une route secondaire, le lac Holland se trouve à 8 km de la petite localité de Murdochville; une fonderie de minerais non-ferreux y fut aussi en opération de 1951 à 2002. Le lac Tantaré fut échantillonné dans son bassin le plus à l'ouest dont l'hypolimnion demeure oxygéné en permanence. Par contre, l'hypolimnion des autres lacs devient périodiquement anoxique; nos prélèvements dans ces lacs furent effectués lorsque les eaux profondes étaient anoxiques.

2.2 Prélèvements

L'étude de la diagenèse précoce des sédiments nécessite, en plus de l'analyse de la phase solide, celle de l'eau contenue dans les interstices des particules de sédiments (Shaw *et al.*, 1990). Les profils des éléments dans les eaux interstitielles (ou eaux porales) permettent en effet de mieux apprécier la réactivité des éléments dans les sédiments car de petites variations de leurs teneurs dans la phase solide peuvent se traduire par des gradients importants de concentrations dans les eaux porales. Dans cette thèse, j'ai donc accordé autant d'importance au prélèvement et à l'analyse des eaux interstitielles qu'à ceux de la phase solide des sédiments.

Des échantillons d'eau interstitielle des sédiments furent obtenus par dialyse *in situ* à une résolution spatiale d'échantillonnage de 0,5 ou 1 cm selon la profondeur; les volumes des loges des dialyseurs étaient respectivement de 4-5 mL et de 8-9 mL. La décontamination préalable des

appareils à dialyse fut effectuée tel que décrite par Carignan *et al.* (1985) et Alfaro-De la Torre et Tessier (2002). Ils furent d'abord immergés dans des solutions acides pendant 7 jours, rincés abondamment et maintenus sous une atmosphère d'azote renouvelée quotidiennement pendant deux semaines. Les loges des appareils à dialyse furent ensuite remplies d'eau ultrapure, recouvertes d'une membrane Gelman HT-200 (0,2 μm de porosité) et maintenues de nouveau pendant une semaine sous une atmosphère d'azote renouvelée quotidiennement, ce qui est suffisant pour éliminer à toute fin pratique la présence d' O_2 (Carignan *et al.*, 1994). Ils furent insérés dans les sédiments par des plongeurs, de manière à échantillonner la zone entre 2,5 ou 5 cm au-dessus de l'interface eau-sédiment et 10 cm en dessous de cette interface. Ils furent déployés dans chaque cas pour des périodes de 3 semaines; les volumes totaux d'échantillons obtenus, soit 12 mL, étaient suffisants pour effectuer trois mesures indépendantes, une par appareil à dialyse, du pH et des concentrations en Mo, Re, U, Fe, Mn, Ca, K, Mg, Na, $\Sigma\text{S}(-\text{II})$, Cl, SO_4 , carbone organique dissous et carbone inorganique dissous.

Deux carottes de sédiments furent également prélevées en plongée à chacun des sites d'étude à l'aide de tubes en Plexiglas ayant un diamètre interne de 9,5 cm. Dans les deux heures suivant les prélèvements, les carottes furent extrudées et sectionnées à intervalle de 0,5 cm entre la surface du sédiment et 15 cm de profondeur, puis, à intervalle de 1 cm jusqu'à 30 cm. Les échantillons d'une des carottes de chaque site furent placés dans des contenants en plastique et conservés à 4°C pendant leur transport au laboratoire où ils furent ensuite congelés. Prévus pour la mesure des AVS (*acid volatile sulfide*), les échantillons de l'autre carotte furent préservés dans de petits sacs en plastique fermés hermétiquement et soigneusement enfouis dans un plus grand sac rempli de boue anoxique jusqu'à ce qu'ils soient analysés au laboratoire.

Des plaques de Teflon ($\sim 110 \text{ cm}^2$) qui avaient été insérées en octobre 1993 par le professeur Tessier dans les sédiments du lac Tantaré, à proximité de notre site d'étude dans ce lac, ont été retirées en août 2006. Ces plaques de Teflon permettent de prélever des oxyhydroxydes de Fe diagenétiques, lesquels précipitent au voisinage de l'interface eau-sédiment suite à l'oxydation du Fe(II) qui migre vers cette interface à partir des sédiments plus profonds (Belzile *et al.*, 1989). Les oxydes de Fe qui se fixent sur les plaques de Teflon ont été identifiés comme étant principalement composés de ferrihydrite et de lépidocrocite faiblement cristalline

(Fortin *et al.*, 1993). Après leur récupération, les plaques de Teflon et leur substrat ont été rincés avec l'eau du lac et transportés dans des contenants en polyéthylène.

2.3 Analyses

Les concentrations en Mo, Re et U dans les eaux interstitielles furent déterminées à l'aide d'un spectromètre de masse de type quadrupole couplé à un plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) en utilisant le Rh comme standard interne. Les concentrations des éléments Fe, Mn, Ca, K, Mg et Na furent mesurées à l'aide d'un spectromètre d'émissions atomiques couplé à un plasma induit à haute fréquence (ICP-AES) en utilisant le Y comme standard interne. Les concentrations en sulfure ($\Sigma S(-II)$) furent déterminées par colorimétrie (Cline, 1969), celles en carbone inorganique dissous par chromatographie en phase gazeuse (Carignan, 1984), celles en carbone organique dissous à l'aide d'un analyseur de carbone et celles des anions par chromatographie ionique (Subosa *et al.*, 1989).

Les sédiments furent lyophilisés, homogénéisés par broyage, et complètement minéralisés avec un mélange d'acides concentrés ultra purs (HF, HNO₃ et HClO₄). Les acides furent ensuite évaporés et les résidus repris dans une solution d'acide nitrique 0,2 N (McLaren *et al.*, 1995). Les teneurs en Mo, Re et U dans les sédiments ont été mesurées par ICP-MS et celles en Fe, Mn, et Al par ICP-AES. Les concentrations en AVS furent déterminées selon la méthode décrite par Allen *et al.*, (1993). Selon cette méthode, le sulfure qui se dégage du sédiment suite à son acidification (HCl) est piégé dans une solution de NaOH, puis, il est mesuré par colorimétrie (Cline, 1969). Le matériel diagénétique fixé aux plaques de Teflon fut minéralisé avec HCl et les solutions résultantes filtrées sur des membranes de Teflon (0,4 μm).

Des aliquotes de sédiment lyophilisé ont été placées dans des contenants scellés durant au moins un mois pour que l'équilibre séculaire entre le ²²²Rn et le ²¹⁴Pb avec le ²²⁶Ra soit atteint. Les activités du ¹³⁷Cs, ²¹⁰Pb et ²¹⁴Pb ont ensuite été mesurées par spectrométrie gamma (Appleby *et al.*, 1986; Schelske *et al.*, 1994). Les résultats obtenus furent corrigés pour les effets de la géométrie des échantillons et pour le biais dû à l'auto-absorption des émissions (Appleby *et al.*, 1992; Appleby and Piliposian, 2004). L'activité du ²¹⁰Pb non supportée (²¹⁰Pb_{un}), c'est-à-dire le

^{210}Pb issu du dépôt atmosphérique et non de la désintégration du ^{226}Ra dans les sédiments, a été calculée en soustrayant l'activité mesurée du ^{214}Pb à celle du ^{210}Pb .

2.4 Modélisation des profils de Mo, de Re et d'U dans les eaux interstitielles

La modélisation des profils des éléments traces dans les eaux interstitielles sert à dévoiler les taux des réactions dans lesquelles sont impliqués les éléments et à identifier objectivement les couches sédimentaires dans lesquelles se produisent les réactions. En comparant les profils modélisés à ceux de paramètres clés de la diagenèse précoce, notamment du sulfure, du Fe et du Mn, nous pouvons en outre proposer la nature des réactions auxquelles les éléments traces participent.

Les profils de Mo, de Re et d'U dans les eaux interstitielles sont le résultat net des réactions qui ajoutent ou enlèvent ces éléments dans les eaux interstitielles et des processus de transport qui les affectent, soit la diffusion, la biodiffusion (bioturbation), la bioirrigation et l'advection. Si nous présumons que les profils de Mo, de Re et d'U sont à l'état stationnaire et que le transport par advection est négligeable (Gallon *et al.*, 2004), la distribution du Mo, du Re et de l'U dans les eaux porales des sédiments peut être décrite par l'équation de conservation de masse à une dimension suivante (Boudreau, 1997) :

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

où x représente la profondeur (cm), ϕ la porosité, t le temps (s), D_S le coefficient effectif de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), D_B le coefficient de biodiffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $[\text{Me}]_{\text{tunnel}}$ la concentration du métal dissous dans les galeries des organismes benthiques (mol cm^{-3}), laquelle concentration est présumée équivalente à celle de l'eau sus-jacente aux sédiments, $[\text{Me}]$ la concentration du métal dans les eaux interstitielles (mol cm^{-3}), α le coefficient de bioirrigation (s^{-1}) et $R_{\text{net}}^{\text{Me}}$ le taux net des réactions (mol cm^{-3} de sédiment entier s^{-1} ; entier = particules + eau porale) de production ($R_{\text{net}}^{\text{Me}} > 0$) ou de consommation ($R_{\text{net}}^{\text{Me}} < 0$) de Me dans les eaux interstitielles. Si nous connaissons les coefficients de diffusion, de biodiffusion et de bioirrigation, l'équation (1), appliquée à un

profil de Me dans les eaux interstitielles, peut être résolue numériquement pour déterminer R_{net}^{Me} à l'aide du programme informatique PROFILE (Berg *et al.*, 1998). Ce programme permet d'obtenir les valeurs de R_{net}^{Me} pour des zones spécifiques de la colonne sédimentaire, les valeurs optimales étant celles obtenues lorsque la meilleure concordance est atteinte selon la méthode des moindres carrés entre les profils de Me mesurés dans les eaux interstitielles et ceux résultant de la modélisation.

Le choix du coefficient de diffusion (D_s) pour un élément a été effectué après avoir calculé, selon la méthode décrite ci-dessous, la spéciation de l'élément dans les eaux interstitielles avec les programmes MINEQL+ (Schecher et McAvoy, 1998) et WHAM 6 (Tipping, 1994). Les coefficients de biodiffusion et de bioirrigation dans les sédiments des lacs Despériers, Vose et Holland furent considérés comme étant négligeables. Cette présomption repose sur le fait que l'hypolimnion de ces lacs devient saisonnièrement anoxique, ce qui défavorise la colonisation des sédiments par les organismes benthiques. Il est à noter que l'équation (1) se réduit alors à :

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

Par ailleurs, tel que proposé par Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) et Gallon *et al.* (2004), nous avons considéré que le coefficient de biodiffusion à notre site d'échantillonnage du lac Tantaré était de $2,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur fut déterminée sur la base des travaux de Hare *et al.* (1994) qui ont identifié que, parmi une communauté benthique de 1690 ± 180 animaux m^{-2} à notre site d'échantillonnage, le chironome *Sergentia coracina* est le taxon majoritaire (1080 ± 140 individus m^{-2}), et sur les travaux de Matisoff et Wang (2000) qui ont rapporté des coefficients de biodiffusion pour les chironomes. À l'aide de l'équation (3) ci-dessous (Boudreau, 1984), un coefficient de bioirrigation α a pu être estimé en présumant que ce coefficient diminue linéairement entre l'interface eau-sédiment et 10 cm de profondeur et que les chironomes ne sont généralement pas présents en dessous de cet horizon (Matisoff et Wang, 1998).

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

Dans cette équation, α^0 représente le coefficient de bioirrigation dans la couche de surface, r_1 représente le rayon du tube d'un chironome (0,1 cm), r_2 la moitié de la distance entre deux tubes adjacents (1,5 cm) et $r_a = r_2/2$.

2.5 Prédiction thermodynamique de la spéciation

La spéciation des éléments dans les eaux interstitielles fut estimée avec les programmes MINEQL+ (Schecher et McAvoy, 1998) et WHAM 6 (Tipping, 1994). Ont été introduits comme intrants dans ces programmes, le pH et les concentrations en Mo, Re, U, Fe, Mn, Ca, K, Mg, Na, sulfure ($\Sigma S(-II)$), Cl, NO_3^- , SO_4^{2-} , carbone organique dissous et carbone inorganique dissous. Lors des calculs, nous avons considéré que le potentiel rédox était fixé par les couples (i) O_2/H_2O dans les eaux oxygénées sus-jacentes aux sédiments au lac Tantaré, ii) $Fe(II)/Fe(OH)_{3(s)}$ dans les eaux non oxygénées du lac Tantaré lorsque que les concentrations de $\Sigma S(-II)$ étaient inférieures à 0,1 μM et iii) SO_4^{2-}/HS^- lorsque les concentrations de $\Sigma S(-II)$ étaient supérieures à 0,1 μM dans les eaux anoxiques de tous les lacs. Les bases de données thermodynamiques des programmes MINEQL+ et WHAM 6 furent par ailleurs mises à jour avec les réactions présentées dans la partie 2 de la thèse (article 1, tableau 2; article 2, tableau 1; article 3, tableau 1).

2.6 Quantification des fractions authigènes des éléments

L'effet de la diagenèse précoce sur les enregistrements sédimentaires du Mo, du Re et de l'U fut évalué en utilisant les valeurs de R_{net}^{Me} obtenues par la méthode décrite précédemment. Considérant que la bioturbation est négligeable dans les sédiments des lacs Vose, Despériers et Holland et extrêmement faible dans les sédiments du lac Tantaré ($D_B = 2,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) et que le taux net de production ou de consommation d'un métal Me (R_{net}^{Me}) dans les eaux interstitielles est respectivement identique à l'opposé du taux net d'enlèvement ou de fixation de ce métal dans la phase solide, nous pouvons écrire que :

$$R_{net}^{Me} = \phi \left(\frac{d[Me]}{dt} \right)_{reaction} = - m \left(\frac{d\{Me\}}{dt} \right)_{reaction} \quad (4)$$

où $[Me]$ représente la concentration en Me dissous (mol cm^{-3}), $\{Me\}$ la teneur en Me solide (mol g^{-1}) et m la masse volumique (g cm^{-3}) du sédiment entier (particules et eaux porales). De l'équation 4, nous obtenons :

$$d\{Me\} = - \frac{R_{net}^{Me}}{m} dt = - \frac{R_{net}^{Me}}{m v_s} dx \quad (5)$$

ainsi que

$$\{Me\}_{authigène} = - \int_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^{Me}}{m v_s} dx \approx - \sum_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^{Me}}{m v_s} \Delta x \quad (6)$$

où $\{Me\}_{authigène}$ représente la teneur de Me gagnée ou perdue par le sédiment au cours de son enfouissement, x_i la profondeur d'une couche de sédiment (cm) et v_s la vitesse de sédimentation (cm a^{-1}).

2.7 Robustesse des prédictions de la modélisation diagénétique

La robustesse des projections de R_{net}^{Me} et de $\{Me\}_{authigène}$ découlant de la modélisation diagénétique a été estimée en faisant varier d'un écart-type la densité du chironome *Sergentia coracina*, cette dernière ayant une influence directe sur α dans l'équation (3), et la concentration en métal dans les eaux interstitielles, laquelle intervient dans l'équation (2). L'influence de la variabilité de D_b n'a pas été testée car, étant donné sa faible valeur comparée à D_s , son effet est négligeable. Les variations de $[Me]$ sont presque négligeables sur R_{net}^{Re} (<3%), alors que celles de la densité du chironome *Sergentia coracina*, qui influencent α , peuvent atteindre 21%. Cette erreur potentielle n'affecte cependant pas la forme des profils de $\{Me\}_{authigène}$ et du profil reconstruit de J_{atm}^{Mo} .

2.8 Calculs d'indices de saturation

La richesse de notre jeu de données géochimiques permet de vérifier ce que prédit la thermodynamique vis-à-vis de la précipitation de certaines phases minérales distinctes dans les sédiments. La formation de plusieurs phases distinctes de Mo, de Re et d'U dans les sédiments anoxiques fut testée. Par exemple, nous avons vérifié si les eaux interstitielles étaient sursaturées, saturées ou insaturées par rapport à la rhéniite ($\text{ReS}_{2(s)}$). La réaction de formation de ce minéral et l'expression de son produit d'activité ionique (PAI) sont (Wagman *et al.*, 1982) :



$$\text{PAI}_{\text{ReS}_{2(s)}} = (\text{ReO}_4^-) (e)^3 (\text{H}^+)^6 (\text{HS}^-)^2 \quad (8)$$

Dans l'équation (8), (e) correspond à l'activité des électrons et (X) à celle de l'espèce X. Les calculs du PAI furent réalisés avec le programme informatique MINEQL+ selon les spécifications données au point 2.5. Des valeurs de PAI supérieures, égales ou inférieures au produit de solubilité (K_s), soit 10^{-77} dans le cas de $\text{ReS}_{2(s)}$, indiquent que les eaux porales sont respectivement sursaturées, saturées ou insaturées vis-à-vis de la phase considérée.

2.9 Datation des sédiments

Les profils de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ dans les sédiments des lacs Tantaré, Vose et Holland furent interprétés à l'aide du modèle géochronologique CRS (*Constant Rate of Supply*; Robbins, 1978). La précision sur les dates et les taux d'accumulation a été calculée par la méthode de propagation des erreurs (Binford, 1990). La position des valeurs maximales de ^{137}Cs dans les sédiments du lac Vose, correspondait, selon la chronologie du $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$, à la période des plus fortes retombées de ce radioélément artificiel qui eurent lieu suite aux essais nucléaires russes et américains en 1962-1964. Dans les lacs Tantaré et Holland, cette observation n'a cependant pas pu être faite, peut-être en raison d'une redistribution post-dépôt du ^{137}Cs (Alfaro-De la Torre et Tessier, 2002; Appleby et Piliposian, 2004) et/ou de la présence d'ions compétiteurs au césium pour les mêmes sites d'adsorption sur les particules (Davis *et al.*, 1984). Enfin, la méthode géochronologique du $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ n'a pas pu être appliquée aux sédiments récents (0-9 cm) du lac Despériers, probablement

en raison de variations temporelles de la sédimentation du ^{210}Pb causées par l'acidification anthropique de la colonne d'eau (Gallon *et al.*, 2006). Nous avons présumé que le taux d'accumulation est constant dans ce lac et estimé sa valeur à partir de la position du pic de ^{137}Cs .

3. RÉSULTATS

Les résultats acquis dans le cadre de cette thèse révèlent des tendances claires et cohérentes entre les lacs et entre les différentes variables géochimiques mesurées dans un même lac. Dans les paragraphes ci-dessous, je récapitule les principales tendances observées pour le Mo, le Re et l'U. La description complète de tous les autres résultats apparaît dans les articles de la partie 2 de la thèse.

3.1 Molybdène

Les concentrations en Mo dissous (0,1-3,4 nM) dans les eaux sus-jacentes aux sédiments et dans les eaux porales sont significativement inférieures aux concentrations mesurées dans l'eau de mer mais s'apparentent à celles trouvées en eau douce (Morford et Emerson, 1999). La forme prépondérante prédite par la thermodynamique (voir section 2.5) est l'ion molybdate (MoO_4^{2-}), sauf dans les eaux sus-jacentes aux sédiments du lac Vose où $\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$ serait majoritaire. Nous pouvons cependant noter que même si le MoO_4^{2-} est l'espèce la plus importante (~40%) au lac Holland, dont les eaux sont riches en calcium et magnésium comparativement aux eaux des lacs du Bouclier canadien, les formes CaMoO_4^0 et MgMoO_4^0 représentent ensemble jusqu'à 60% du Mo total dissous.

Les profils du Mo dans les eaux porales du bassin oxygéné en permanence du lac Tantaré sont différents de ceux trouvés dans les lacs périodiquement anoxiques (figure 1). Au lac Tantaré, les profils affichent des concentrations beaucoup plus élevées entre 1 et 2 cm de profondeur sous l'interface eau-sédiment que dans les eaux sus-jacentes aux sédiments et que dans les couches de sédiments plus profondes. Dans les autres lacs, les profils du Mo dissous montrent cependant très peu de variation en fonction de la profondeur, entre autres, les concentrations dans les eaux porales et dans les eaux sus-jacentes aux sédiments sont très similaires.

Un contraste frappant est également observé entre le profil du Mo en phase solide au lac Tantaré et ceux déterminés dans les autres lacs. Au lac Tantaré, les teneurs diminuent abruptement juste sous l'interface eau-sédiment, comme c'est aussi le cas pour le Fe (voir

figure 4, page 83), puis, restent constantes avec la profondeur jusqu'à 5,75 cm et diminuent par la suite. En profondeur dans la carotte du lac Tantaré, la teneur en Mo dans la phase solide est de $24 \pm 1 \text{ nmol g}^{-1}$ et le rapport molaire Mo:Al (9×10^{-6}) est typique de celui de la croûte terrestre ($6-19 \times 10^{-6}$; Turekian et Wedepohl, 1961). Dans les autres lacs, par contre, aucune diminution prononcée de teneur n'est observée dans les 2-3 premiers cm sous l'interface eau-sédiment. Les teneurs en Mo dans les sédiments augmentent sous l'interface eau-sédiment, atteignent un maximum entre 2 et 7 cm, puis, diminuent et se stabilisent vers 10-15 cm.

3.2 Rhénium

Dans tous les lacs, les concentrations les plus élevées en Re dissous (6-38 pM) furent mesurées dans les eaux sus-jacentes aux sédiments (figure 2). Aux lacs Tantaré et Holland, ces concentrations s'approchent de celles rapportées dans la littérature pour les eaux douces (~2,3 pM; Colodner, 1991). Aux lacs Despériers et Vose, les concentrations maximales en Re dissous sont cependant plus élevées et, tel que discuté plus loin dans cette thèse, sont probablement dues à des apports atmosphériques de Re d'origine anthropique. Selon la thermodynamique, deux espèces dominent la spéciation du Re dans tous les lacs, soit ReO_4^- ($\geq 99\%$) dans les eaux sus-jacentes aux sédiments au lac Tantaré et $\text{Re}(\text{OH})_4^0$ ($\geq 99\%$) dans les eaux sus-jacentes aux sédiments de tous les lacs saisonnièrement anoxiques et dans les eaux porales de tous les lacs.

Contrairement à ce que nous avons observé pour le Mo, l'allure des profils du Re dans les eaux interstitielles du bassin oxygéné en permanence du lac Tantaré est semblable à celle que nous trouvons dans les lacs saisonnièrement anoxiques (figure 2). Dans tous les cas, les profils montrent que le Re dissous diffuse à travers l'interface eau-sédiment à partir de la colonne d'eau et migre en profondeur dans les sédiments tout en étant progressivement soustrait de l'eau interstitielle. Il est à noter que cette distribution est tout à fait typique de celui observé dans les eaux interstitielles de sédiments marins (Colodner *et al.*, 1993; Morford *et al.*, 2005; Morford *et al.*, 2007).

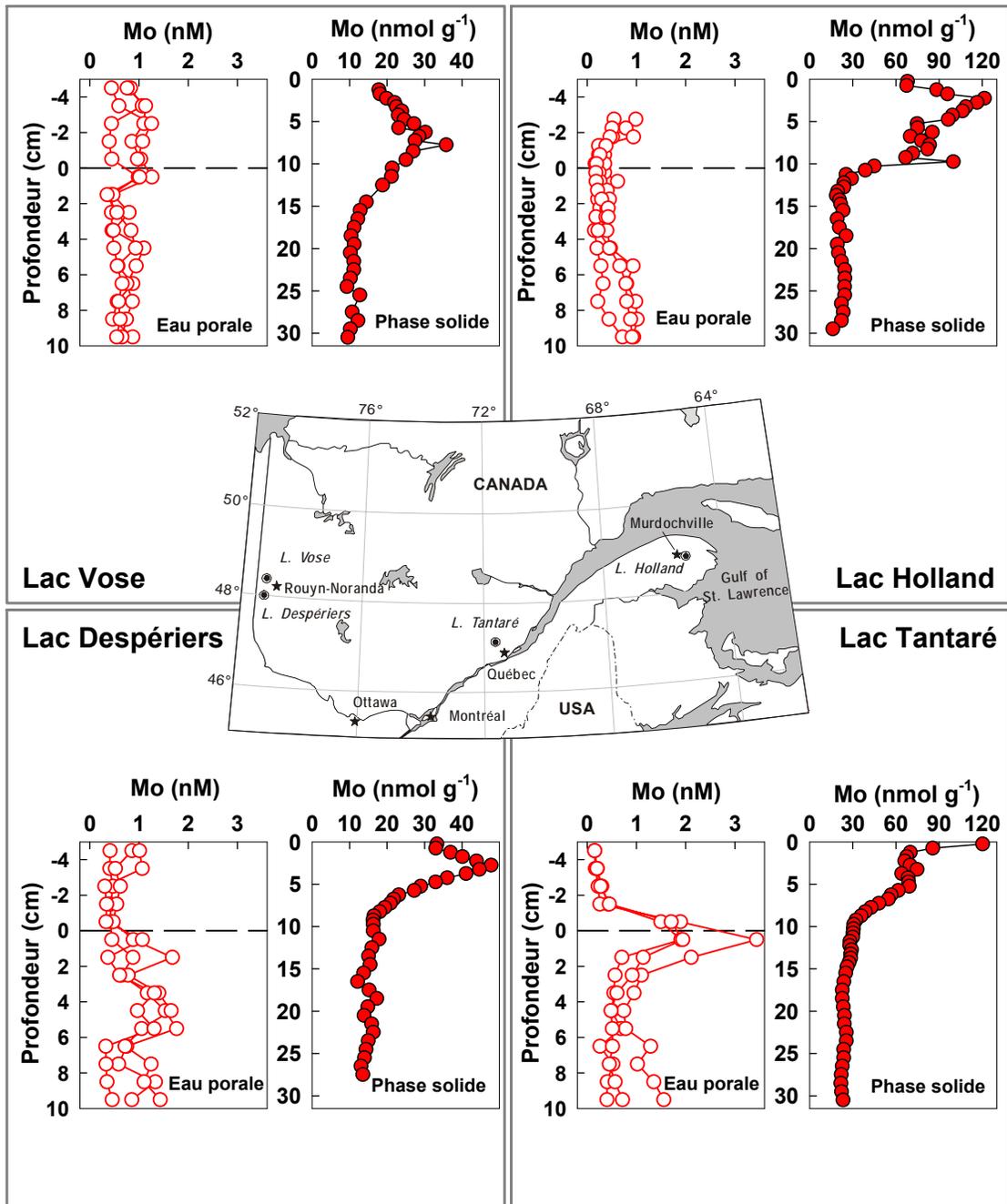


Figure 1 : Profils du Mo dans les eaux porales (trois profils pour une même date d'échantillonnage) et dans les sédiments des lacs Tantaré, Vose, Despériers et Holland. La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment. La carte montre la localisation des lacs.

La distribution du Re en phase solide est également très semblable d'un lac à l'autre. Les profils affichent des valeurs maximales entre 2 et 8 cm de profondeur selon les lacs. Ces valeurs sont de 2 à 6 fois plus élevées que les teneurs mesurées en profondeur dans les carottes. La moyenne des teneurs de Re en phase solide dans la partie profonde des carottes est respectivement de 41 ± 5 , 51 ± 6 , 21 ± 3 et 21 ± 2 pmol g⁻¹ aux lacs Tantaré, Despériers, Vose et Holland. Soulignons par ailleurs que le rapport Re:Al en profondeur dans les carottes est environ deux ordres de grandeur supérieur à la valeur moyenne de ce rapport pour la croûte terrestre, soit 7.9×10^{-10} lorsque calculé en unité molaire (Wedepohl, 1995).

3.3 Uranium

Les concentrations mesurées en U dissous sont beaucoup plus faibles dans les eaux sus-jacentes aux sédiments des lacs du Bouclier canadien (6-25 pM) que dans celles du lac Holland (150-290 pM). Dans tous les lacs, cependant, ces concentrations sont nettement plus faibles que celles de l'eau de mer (Klinkhammer *et al.*, 1991; Nameroff *et al.*, 2002; Morford *et al.*, 2007) mais comparables à celles mesurées dans les eaux porales d'un lac japonais (Nagao *et al.*, 2002). Selon nos calculs thermodynamiques réalisés avec MINEQL+, l'U forme dans les trois lacs du Bouclier canadien que nous avons étudiés un complexe avec la matière humique ($\geq 81\%$). Par contre, dans les eaux enrichies en carbonate du lac Holland situé dans les Appalaches, la spéciation est dominée ($\sim 99\%$) par le complexe mixte inorganique $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$.

La distribution de l'U dans les eaux interstitielles et dans les eaux sus-jacentes aux sédiments des lacs du Bouclier canadien est en outre très différente de celle que nous observons au lac Holland (figure 3). Dans tous les lacs du Bouclier, les concentrations en U dissous sont toujours plus élevées dans les eaux interstitielles que dans les eaux sus-jacentes aux sédiments, ce qui indique que les sédiments sont une source d'U pour la colonne d'eau. Les profils d'U affichent en outre des ressemblances avec ceux du Fe. Par contre, au lac Holland, les concentrations en U sont plus élevées dans les eaux sus-jacentes aux sédiments et décroissent abruptement au niveau de l'interface eau-sédiment.

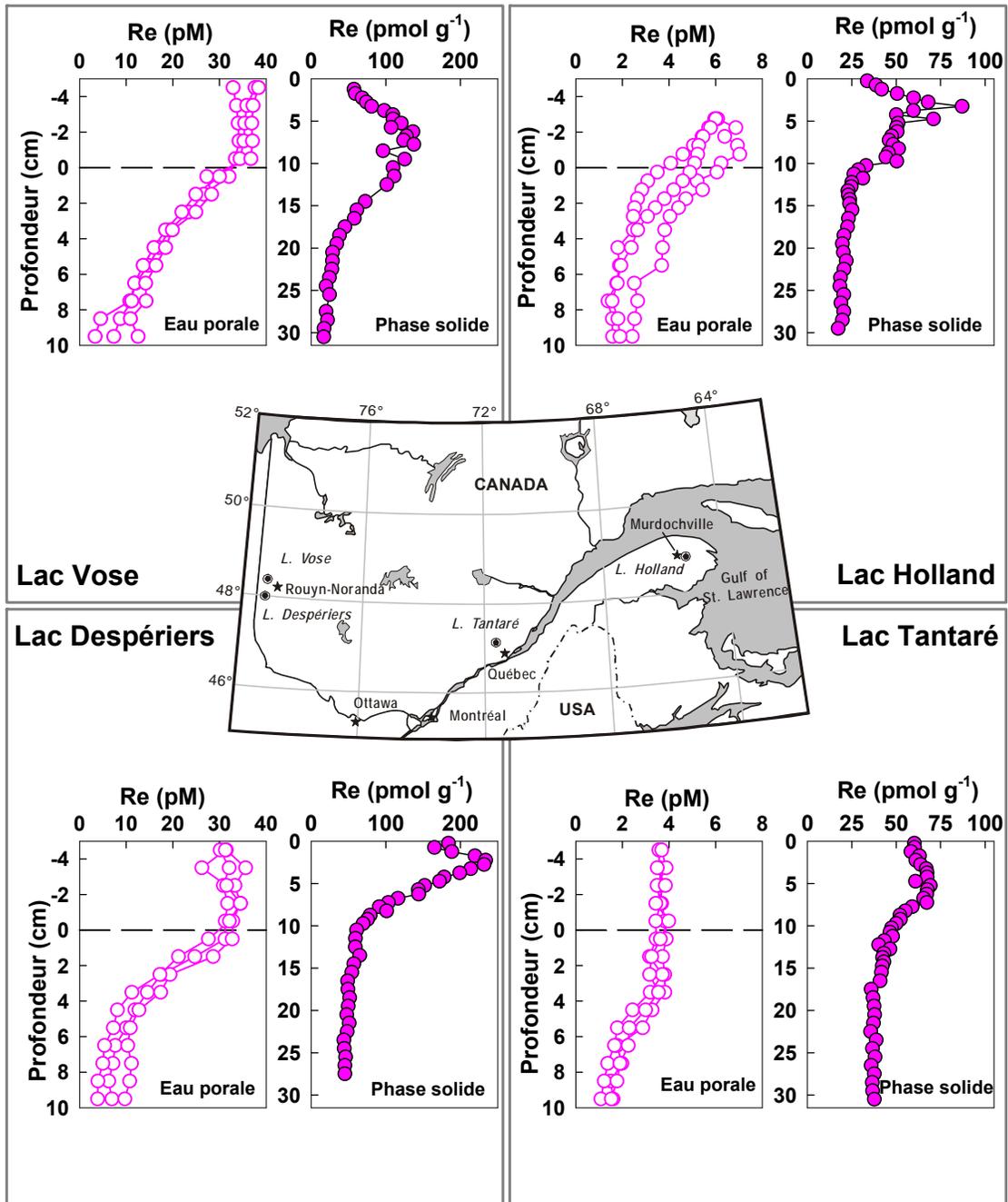


Figure 2 : Profils du Re dans les eaux porales (trois profils pour une même date d'échantillonnage) et dans les sédiments des lacs Tantaré, Vose, Despériers et Holland. La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment. La carte montre la localisation des lacs.

Dans les lacs du Bouclier canadien, les teneurs en U dans la phase solide sont relativement constantes en fonction de la profondeur dans les sédiments. Les valeurs sont comprises entre 2 et 4 nmol g⁻¹ dans les sédiments des lacs Vose et Despériers, et entre 2 et 9 nmol g⁻¹ dans ceux du lac Tantaré. Les colonnes sédimentaires des lacs du Bouclier canadien ne sont pas (Vose et Despériers) ou peu (Tantaré) enrichies en U authigène. Les moyennes des rapports molaires U:Al sont respectivement pour les lacs Tantaré, Vose et Despériers de $5,2 \times 10^{-6}$, $2,2 \times 10^{-6}$ et $2,0 \times 10^{-6}$. De telles valeurs sont relativement proches du rapport molaire U:Al ($1,8 \times 10^{-6}$) de la croûte terrestre (Turekian et Wedepohl, 1961). Par contre, les teneurs en U dans les sédiments du lac Holland sont de deux à trois fois plus élevées que celles des sédiments des lacs du Bouclier canadien. Un pic de teneur maximal est observé à 1,75 cm; en dessous de cet horizon, les teneurs en U chutent jusqu'à 5,75 cm, puis, augmentent jusqu'à environ 25 cm de profondeur. À 1,75 cm de profondeur, le rapport molaire U:Al est de $2,1 \times 10^{-5}$, soit environ 10 fois supérieur à la valeur de ce rapport dans la croûte terrestre. Dans les sédiments de ce lac, nous constatons en outre une corrélation significative entre les teneurs en U et en C organique, telle que montrée et discutée dans le troisième article de la partie 2 de cette thèse.

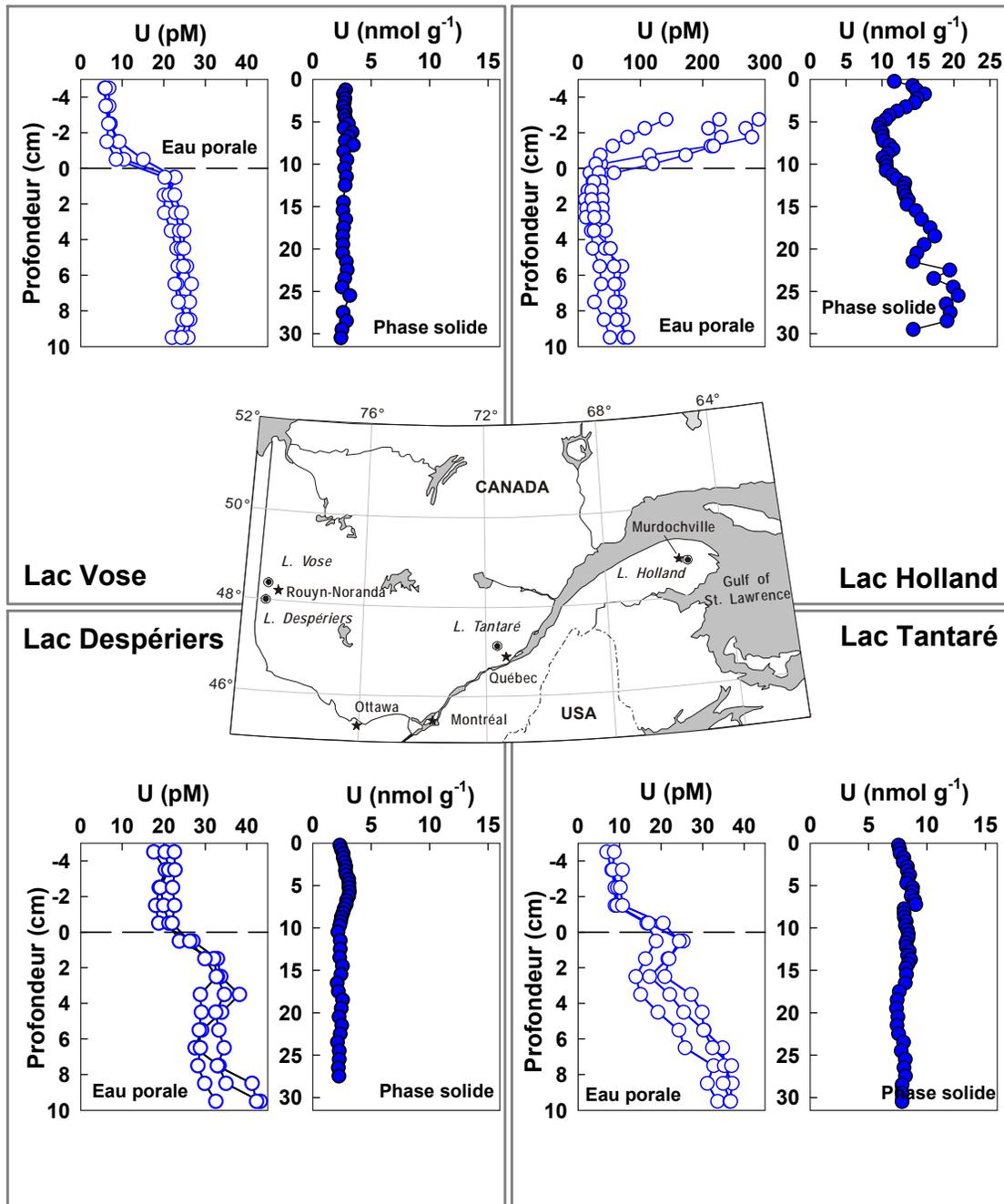


Figure 3 : Profils de l'U dans les eaux porales (trois profils pour une même date d'échantillonnage) et dans les sédiments des lacs Tantaré, Vose, Despériers et Holland. La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment. La carte montre la localisation des lacs.

4. DISCUSSION

Le plan de cette discussion s'établit comme suit. J'estime d'abord les taux nets des réactions de production et de consommation des éléments dans les eaux interstitielles et délimite les couches de sédiments dans lesquelles ces réactions se produisent. Je quantifie ensuite les fractions authigènes de Mo, de Re et d'U en fonction de la profondeur dans les sédiments, ce qui m'amène à discuter l'influence de l'activité humaine sur les enregistrements sédimentaires. J'enchaîne par une analyse du rôle des oxyhydroxydes de Fe et de la matière organique dans le cycle diagenétique des éléments et discute les prédictions thermodynamiques vis-à-vis de la précipitation de plusieurs phases minérales pures de Mo, de Re et d'U.

4.1 Taux nets des réactions (R_{net}^{Me})

Les profils, selon la profondeur, de Mo, de Re et d'U dans les eaux interstitielles dévoilent dans plusieurs cas des variations de concentrations importantes. Ces variations témoignent de l'existence de réactions qui ajoutent ces éléments aux eaux interstitielles ou qui les en soustraient. Il est à noter que plusieurs réactions peuvent se produire simultanément, d'où l'expression "taux net" des réactions (R_{net}^{Me}). Pour déterminer les taux nets des réactions d'un élément en fonction de la profondeur dans les sédiments, les profils de cet élément dans les eaux interstitielles ont été modélisés selon la méthode décrite précédemment (section 2.4) après avoir choisi un coefficient de diffusion approprié en tenant compte de la spéciation de l'élément. Des exemples des résultats de cet exercice de modélisation sont illustrés aux figures 4, 5 et 6. Dans tous les cas, les profils modélisés pour le Mo, le Re et l'U sont bien corrélés avec les profils moyens mesurés pour une même date d'échantillonnage ($r^2=0,81-0,99$) et permettent de définir les zones de production et de consommation des éléments en solution.

Pour le Mo dans les sédiments du bassin toujours oxygéné du lac Tantaré, nos résultats mettent en évidence la présence systématique d'une zone de production de Mo dissous entre 1 et 2 cm de profondeur et de deux zones de consommation, une au-dessus et une en-dessous de la zone de production. Les moyennes des taux nets de production et de consommation du Mo dissous pour les trois dates d'échantillonnage sont respectivement de $8,5 \times 10^{-18}$ mol cm⁻³ s⁻¹ et de $-5,0 \times 10^{-18}$ mol cm⁻³ s⁻¹. Nous ne retrouvons cependant pas de telles zones de production et de

consommation dans les sédiments des autres lacs, lesquels furent tous échantillonnés lorsque l'hypolimnion était anoxique. Comme c'est le cas au lac Holland (figure 4), les profils du Mo dans les eaux interstitielles des sédiments des lacs avec un hypolimnion anoxique montrent peu de variations verticales importantes et n'ont, par conséquent, pas été modélisés. Nous considérons donc que le Mo n'est pas ou peu impliqué dans des réactions au cours des stades précoces de la diagenèse des sédiments lorsque l'hypolimnion des lacs est anoxique.

Les résultats de nos calculs révèlent par ailleurs la présence, dans tous les lacs, d'une zone de consommation de Re dissous entre l'interface eau-sédiment et 10 cm de profondeur (figure 5). Les taux nets de consommation de Re dissous dans tous les lacs sont de l'ordre de -10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹.

Enfin, pour l'U, nos résultats montrent la présence systématique de deux zones importantes de réactions dans les sédiments du lac Tantaré aux trois dates d'échantillonnage (figure 6; figure 1, page 132) : une zone de consommation d'U dissous, entre approximativement 2 cm au-dessus de l'interface eau-sédiment et 1 cm de profondeur sous cette interface, et une zone de production d'U dissous d'environ 1 cm d'épaisseur sous la zone de consommation. Les taux nets de réaction (R_{net}^{Me}) pour la consommation d'U dissous sont en moyenne de $-1,0 \times 10^{-20}$ mol cm⁻³ s⁻¹ et de $1,3 \times 10^{-20}$ mol cm⁻³ s⁻¹ pour la production. Plus en profondeur dans les sédiments du lac Tantaré, l'U dissous est soit produit, soit consommé, mais les taux nets des réactions sont nettement plus lentes. Dans les deux autres lacs du Bouclier canadien, les résultats définissent une zone de production d'U dissous entre 0 et 4 cm de profondeur, laquelle se trouve au-dessus d'une zone de production (lac Vose) ou de consommation (lac Despériers) à taux réduit. Cependant, contrairement à tout ce que nous observons dans les lacs du Bouclier canadien, nos résultats révèlent que l'U dissous diffuse de la colonne d'eau vers le sédiment au lac Holland dans les Appalaches et qu'il y est consommé principalement ($-8,2 \times 10^{-20}$ mol cm⁻³ s⁻¹) dans le premier cm sous l'interface eau-sédiment.

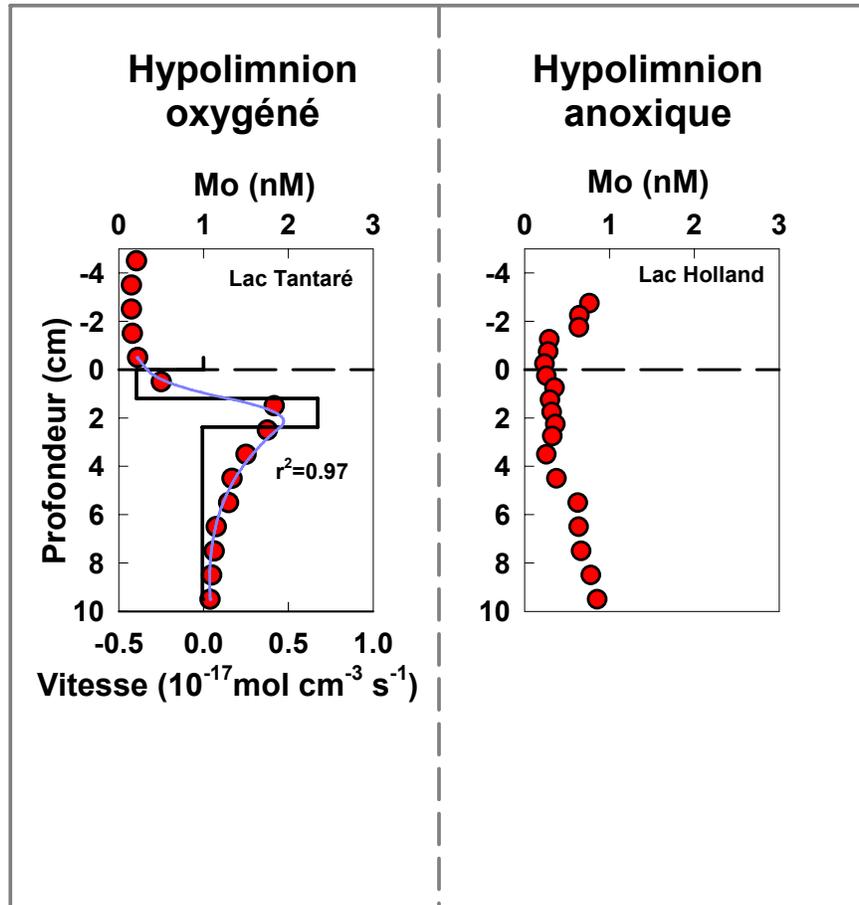


Figure 4 : Profil mesuré moyen (n=3) du Mo dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré en septembre 2003 et du lac Holland en août 2005. Sont aussi donnés pour le lac Tantaré le profil modélisé (ligne mince), le coefficient de détermination r^2 entre le profil mesuré et le profil modélisé et le taux de production ou de consommation du Mo dans les eaux interstitielles (ligne foncée). Par ailleurs, la ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment.

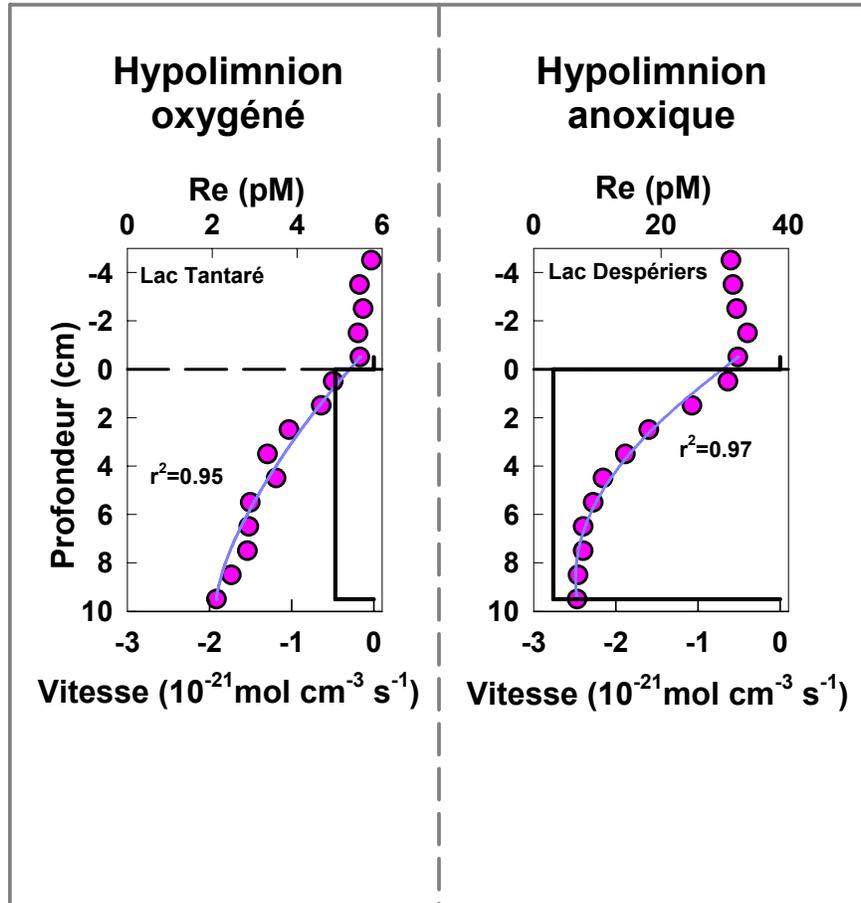


Figure 5 : Profil mesuré moyen ($n=3$) du Re dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré en juillet 2003 et du lac Despériers en juin 2001. Sont aussi donnés pour les deux lacs le profil modélisé (ligne mince), le coefficient de détermination r^2 entre le profil mesuré et le profil modélisé et le taux de production ou de consommation du Re dans les eaux interstitielles (ligne foncée). Par ailleurs, la ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment.

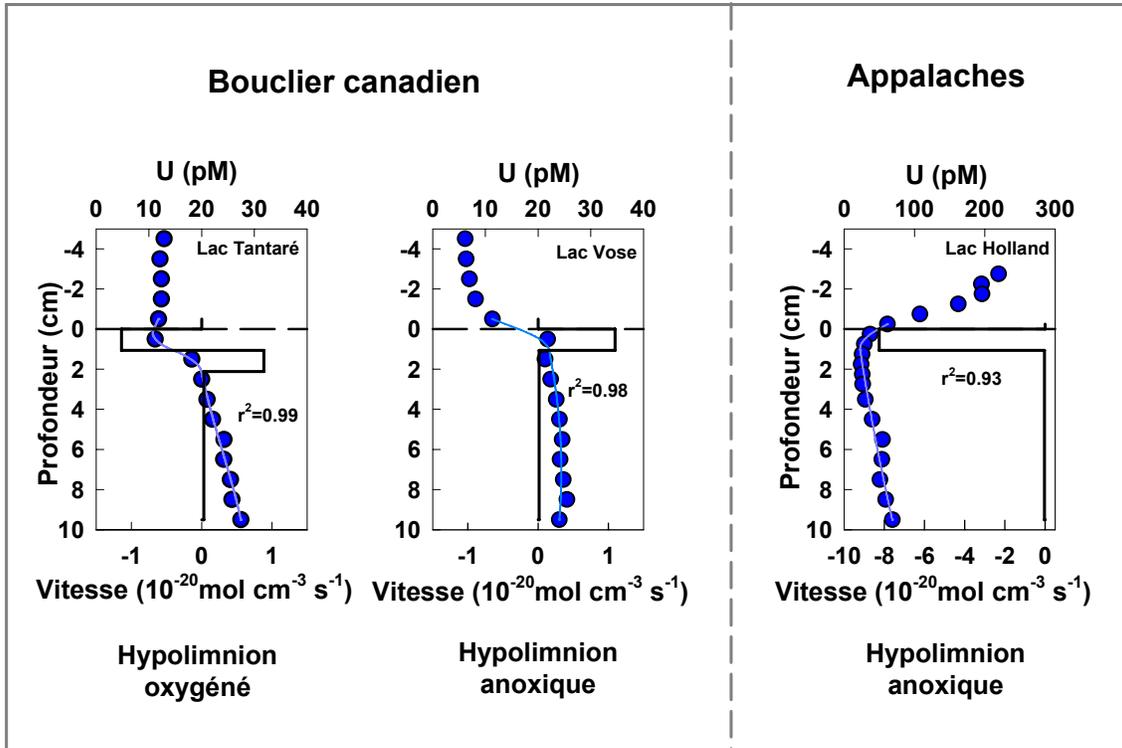


Figure 6 : Profil mesuré moyen ($n=3$) de l'U dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré en juillet 2003, du lac Vose en septembre 2003 et du lac Holland en août 2005. Sont aussi donnés pour les deux lacs le profil modélisé (ligne mince), le coefficient de détermination r^2 entre le profil mesuré et le profil modélisé et le taux de production ou de consommation de l'U dans les eaux interstitielles (ligne foncée). Par ailleurs, la ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment.

L'exercice de modélisation auquel nous nous sommes livré démontre donc des différences importantes entre le comportement du Mo, du Re et de l'U au cours de la diagenèse précoce et, dans certains cas, entre le comportement d'un même élément selon les caractéristiques des lacs. Les taux des réactions dans lesquelles le Mo est impliqué sont beaucoup plus rapides que celles des réactions auxquelles participent le Re et l'U. Par ailleurs, le Mo a un comportement différent selon que l'hypolimnion est oxygéné ou anoxique, ce qui n'est pas le cas pour le Re qui a un comportement identique dans tous les lacs. Cet élément diffuse toujours de la colonne d'eau vers les sédiments où il est fixé dans les 10 premiers cm sous l'interface eau-sédiment, et ce, quelque soit l'état d'oxygénation de l'hypolimnion et même si nos calculs de spéciation suggèrent une différence marquée au niveau de la spéciation du Re selon que l'hypolimnion est oxygéné ou anoxique. Enfin, l'U est consommé dans les sédiments de surface du lac Tantaré, où l'hypolimnion est oxygéné en permanence, et produit dans les sédiments de surface des autres lacs du Bouclier, dont l'hypolimnion est saisonnièrement anoxique. Par contre, dans les eaux alcalines enrichies en Ca, Mg et carbonate du lac Holland, où la spéciation est différente de celle des eaux des lacs du Bouclier selon la thermodynamique, une zone de fixation d'U a clairement pu être mise en évidence dans ce lac juste (0-1 cm) sous l'interface eau-sédiment.

4.2 Empreinte de la diagenèse sur les enregistrements sédimentaires

La connaissance des taux de production et de consommation des éléments dans les eaux interstitielles permet de calculer pour chaque couche de sédiments, tel que décrit à la section 2.6, les teneurs de l'élément ajouté à la phase solide ou soustrait de cette dernière, ce que nous symbolisons par $\{Me\}_{authigène}$.

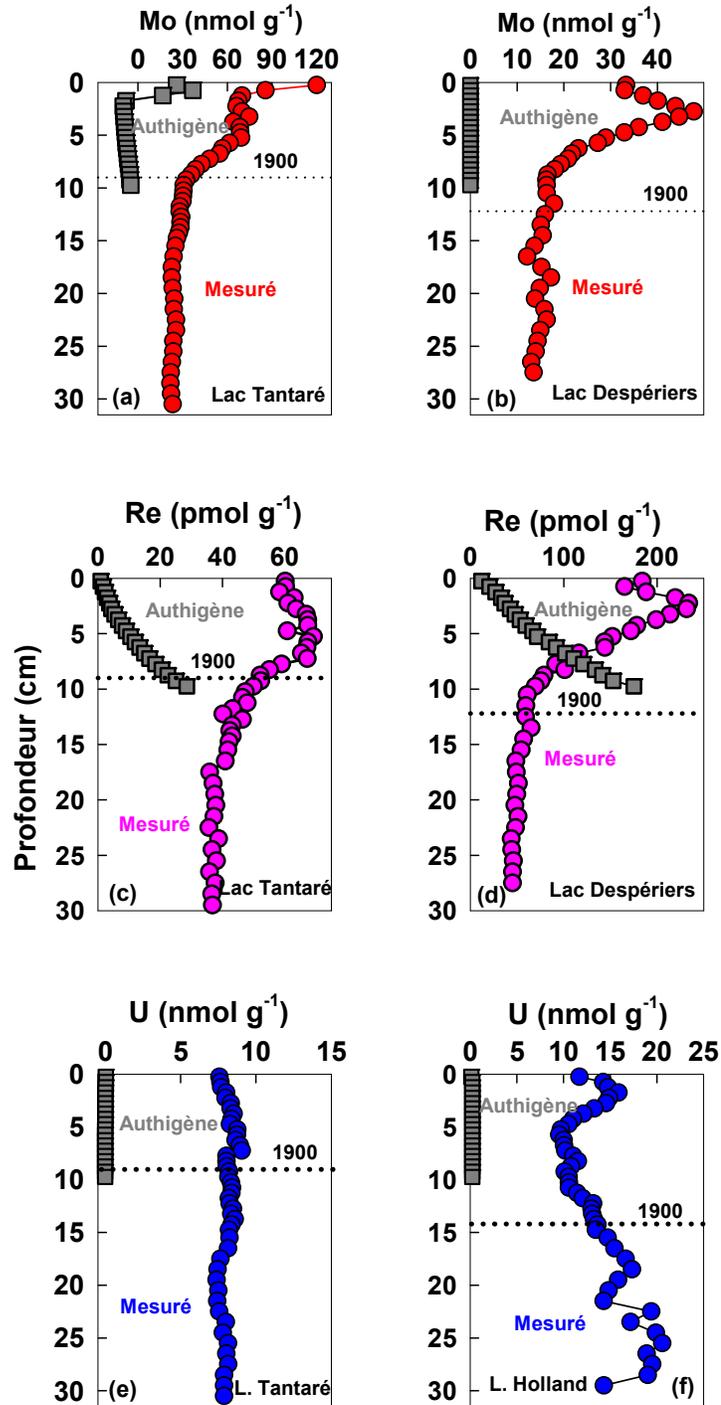


Figure 7 : Profils des teneurs en Mo total mesuré et en Mo authigène modélisé dans les sédiments des lacs (a) Tantaré et (b) Despériers, du Re total mesuré et du Re authigène modélisé dans les sédiments des lacs (c) Tantaré et (d) Despériers et de l'U total mesuré et de l'U authigène modélisé dans les sédiments des lacs (e) Tantaré et (f) Holland.

Les résultats démontrent que le $\{\text{Mo}\}_{\text{authigène}}$ représente entre 22 et 43% du Mo mesuré $\{\text{Mo}\}_{\text{mesuré}}$ dans les sédiments de surface du Lac Tantaré (0 – 1,5 cm) mais moins de 14% en dessous de cette couche de surface (figure 7a). Par contre, tel que discuté précédemment, nous présumons que $\{\text{Mo}\}_{\text{authigène}}$ est négligeable dans les lacs saisonnièrement anoxiques. Cette hypothèse est supportée par l'absence de gradient de concentration en Mo dans les eaux porales lorsque l'hypolimnion est anoxique et par les résultats du lac Tantaré qui suggèrent que l'effet de la diagenèse est faible sous 1,5 cm de profondeur, ce qui devrait aussi être le cas durant la période intermittente entre deux évènements anoxiques.

Par ailleurs, les valeurs de $\{\text{Re}\}_{\text{authigène}}$ représentent moins de 10% de celles de $\{\text{Re}\}_{\text{mesuré}}$ dans les deux premiers centimètres en dessous de l'interface eau-sédiment des lac Tantaré et Holland (figure 7c). Plus en profondeur, cette proportion augmente progressivement pour atteindre à 9,75 cm de profondeur 57% et 23% respectivement aux lacs Tantaré et Holland. Dans les sédiments des lacs Despériers et Vose, le $\{\text{Re}\}_{\text{authigène}}$ est inférieur à 15% des teneurs en $\{\text{Re}\}_{\text{mesuré}}$ à 2,25 cm, mais cette proportion augmente considérablement avec la profondeur, excédant même les teneurs en $\{\text{Re}\}_{\text{mesuré}}$ sous 7 cm de profondeur dans les sédiments du lac Despériers (figure 7d). Tel que discuté ci-après, nous proposons que ce dépassement s'explique par une augmentation progressive au cours du dernier siècle des concentrations en Re dissous dans la colonne d'eau en raison de l'activité humaine.

Enfin, nos résultats montrent que l' $\{\text{U}\}_{\text{authigène}}$ représente moins de 3% de l' $\{\text{U}\}_{\text{mesuré}}$ dans tous les lacs (figure 7).

Ainsi, nous pouvons conclure que l'importance de la fraction authigène est très variable selon les éléments. Pour le Mo, elle est substantielle dans les sédiments de surface du bassin toujours oxygéné du lac Tantaré mais vraisemblablement négligeable dans les autres lacs. Pour le Re, elle est toujours importante et augmente progressivement entre l'interface eau-sédiment et 10 cm de profondeur. Pour l'U, par contre, nos résultats indiquent que cette fraction est pour ainsi dire négligeable dans les sédiments de tous les lacs.

4.3 Empreinte de l'activité humaine sur les enregistrements sédimentaires

4.3.1 Molybdène

Ayant quantifié les teneurs en Mo authigène dans les sédiments du lac Tantaré et démontré que ces teneurs sont négligeables dans ceux des autres lacs, il est désormais possible, puisque les taux d'accumulation et l'âge des sédiments sont connus, de déterminer les variations historiques du taux de dépôt du Mo particulaire à l'interface eau-sédiment. Tel qu'expliqué ci-dessous, nous pouvons en outre distinguer la fraction de ce flux attribuable à la déposition atmosphérique de celle due à l'érosion du bassin versant.

Le flux de dépôt du Mo atmosphérique ($J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$) dans une couche de sédiment peut être déterminé à l'aide de l'équation 9 si nous présumons que le comportement du Mo dans les sédiments et après sa déposition à la surface terrestre est similaire à celui du ^{210}Pb non supporté :

$$J_{\text{atm}}^{\text{Mo}} = \left[\left(\{ \text{Mo} \}_{\text{mesuré}} - \{ \text{Mo} \}_{\text{authigène}} \right) - \{ \text{Al} \}_{\text{mesuré}} \left(\frac{\{ \text{Mo} \}}{\{ \text{Al} \}} \right)_{\text{croûte}} \right] \omega \times \frac{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{atm}}}{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}} \quad (9)$$

Dans cette équation $\{ \text{Al} \}_{\text{mesuré}}$ représente la teneur mesurée d'Al dans les sédiments, $(\{ \text{Mo} \} / \{ \text{Al} \})_{\text{croûte}}$ le rapport molaire de la teneur moyenne en Mo et en Al dans la croûte terrestre (9×10^{-6} ; Turekian et Wedepohl, 1961), ω le taux d'accumulation des sédiments, ${}^{210}\text{Pb} I_{\text{atm}}$ l'inventaire théorique de ^{210}Pb non supporté (${}^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$) dans les sédiments au site d'étude, lequel est supposé identique à celui mesuré dans les sols du Bouclier canadien dans l'est de l'Ontario ($0,44 \text{ Bq cm}^{-2}$; Cornett *et al.*, 1984) et ${}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}$ l'inventaire de $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ mesuré dans les sédiments au site d'étude. Le dernier terme de l'équation, soit ${}^{210}\text{Pb} I_{\text{atm}} / {}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}$, permet de corriger pour les biais dus aux mouvements latéraux des sédiments dans les lacs (*focusing*), aux apports associés à l'érosion du bassin versant et aux pertes par les exutoires, et ainsi permettre une meilleure comparaison entre les lacs.

Les variations chronologiques de $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ au lac Tantaré indiquent que le dépôt atmosphérique de Mo a augmenté progressivement entre le début du 20^{ième} siècle et les années 1970, puis, a diminué pendant les deux décennies suivantes. Une seule valeur à la surface des sédiments du lac Tantaré suggère que $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ a recommencé à augmenter après 1995 (figure 8; figure 5, page 84). La combustion du charbon étant une source connue d'émission de Mo dans l'atmosphère (Straughan *et al.*, 1978; Nriagu et Pacyna, 1998; Pacyna et Pacyna, 2001), nous attribuons l'augmentation de $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ depuis le début du 20^{ième} siècle jusque dans les années 1970 à cette source de contamination. Le charbon était intensément utilisé au Québec pour le chauffage domestique et diverses activités industrielles jusque dans les années 1950. Par ailleurs, la région du lac Tantaré est aussi affectée par les retombées d'émissions dans l'atmosphère qui eurent lieu ailleurs, notamment dans les régions industrialisées du sud de l'Ontario et du nord-ouest des États-Unis. Des mesures des rapports des isotopes stables du Pb dans les sédiments du lac Tantaré ont révélé à cet effet qu'environ la moitié du Pb d'origine anthropique accumulé dans les sédiments du lac entre 1965 et 1975 provenait des États-Unis (Gallon *et al.*, 2005). La mise en place de mesures de réduction des émissions et l'amélioration des technologies industrielles expliqueraient la diminution de $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ entre les années 1970 et 1995. La hausse du flux de Mo déposé à la surface du sédiment après 1995 pourrait de nouveau être due à la combustion du charbon pour la demande accrue d'électricité en Ontario et aux États-Unis aux cours des dernières années (Fremer, 2005; Energy Statistics Handbooks, 2006).

Dans le lac de la région de Rouyn-Noranda (lac Despériers), $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ a augmenté continuellement depuis environ 1920, atteint un maximum au début des années 1980, puis, a diminué d'environ 70%. Ces variations temporelles sont cohérentes avec l'histoire de la fonderie Horne de Rouyn-Noranda mise en service en 1927. La productivité de cette fonderie a continuellement augmenté au cours du 20^{ième} siècle mais ses émissions polluantes ont commencé à diminuer après le début des années 1980 en raison des efforts consentis par cette fonderie pour se moderniser et réduire ses rejets de métaux dans l'atmosphère.

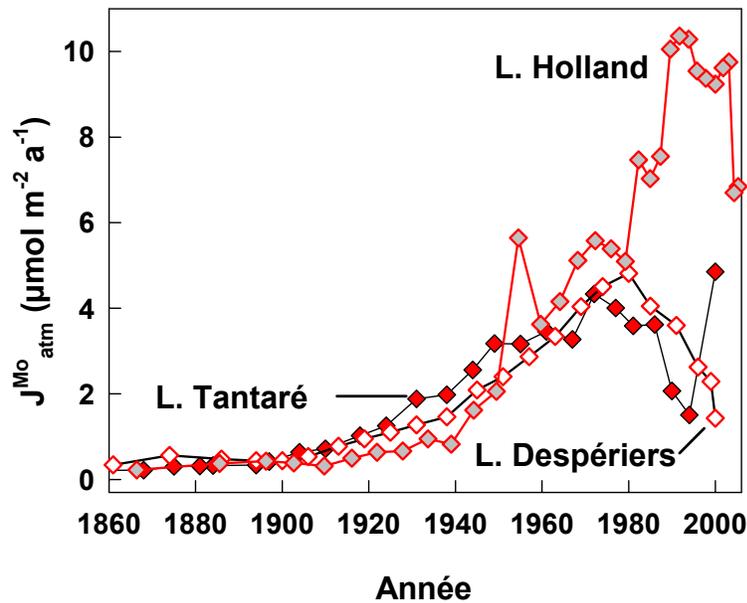


Figure 8 : Variations chronologiques du dépôt de Mo atmosphérique d'origine anthropique dans les lacs Tantaré, Despériers et Holland.

Par exemple, les émissions de Pb dans l'atmosphère de la fonderie Horne ont diminué de plus de 90% au cours des 25 dernières années (Gallon *et al.*, 2006). Nous concluons donc que cette fonderie fut aussi une source non négligeable de Mo dans l'atmosphère et qu'elle a eu un impact sur le flux de Mo dans les lacs environnants. Cette conclusion est en accord avec les travaux de Telmer *et al.* (2004) qui ont observé une tendance à la diminution des teneurs en Mo dans la neige en s'éloignant de la fonderie Horne.

Les variations temporelles de $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ au lac Holland sont aussi cohérentes avec l'histoire de la fonderie locale. Le taux de dépôt du Mo atmosphérique dans ce lac a augmenté significativement depuis le milieu du 20^{ième} siècle, atteint un maximum en 1995 et diminué par la suite. Or, la production de la fonderie de Murdochville, laquelle est située à seulement 8 km du lac Holland, a débuté ses opérations en 1955 et les a progressivement intensifiés jusqu'à sa fermeture temporaire (1982-1983 et 1987-1989). Lorsque la production a repris en 1989, les émissions atmosphériques de métaux furent réduites suite à la mise en place de nouvelles technologies moins polluantes. La fonderie ferma définitivement en avril 2002.

4.3.2 Rhénium

Les rapports molaires Re:Al dans les sédiments de tous les lacs sont, comme pour le Mo, nettement supérieurs à la valeur de ce rapport molaire dans la croûte terrestre (7.9×10^{-10} ; Wedepohl, 1995). Dans les couches profondes des carottes, lesquelles datent de l'ère pré-industrielle, ce rapport est jusqu'à deux ordres de grandeur plus élevé que le rapport moyen de la croûte terrestre (figure 2, page 107). Cette observation démontre que, comme observé dans plusieurs sédiments marins, une très large proportion du Re dans les sédiments est authigène, vraisemblablement à cause du transport du Re de la colonne d'eau vers le sédiment et à son enlèvement subséquent des eaux interstitielles. Cependant, le fait que le rapport Re:Al soit de 2 à 7 fois plus élevé entre 2 et 8 cm de profondeur que dans les sédiments de l'époque pré-industrielle, et ce dans tous les lacs, suggère fortement que l'activité humaine est aussi à l'origine de contamination en Re dans les sédiments des lacs. Il est probable que le lac Tantaré fut contaminé par des sources d'émissions non ponctuelles de Re dans l'atmosphère. Une de ces sources pourraient être, comme pour le Mo la combustion du charbon (Colodner *et al.*, 1995). Quant à la contamination en Re des autres lacs, elles seraient dues aux émissions des fonderies situées à proximité.

4.3.3 Uranium

Les rapports molaires U:Al dans les sédiments de tous les lacs du Bouclier canadien sont peu variables et très similaires au rapport moyen molaire de cet élément dans la lithosphère (2×10^{-6} ; McManus *et al.*, 2005). Cette observation suggère une absence de contamination par l'U dans ces lacs. Nous croyons que les valeurs plus élevées de ce rapport dans les sédiments du lac Holland ne doivent pas non plus être interprétées comme un signal de contamination puisque les teneurs en U dans les sédiments sont significativement corrélées à celles du C organique qui varient de manière erratique en fonction de la profondeur. Cette observation suggère qu'une fraction importante de l'U qui arrive dans ce lac est associé à la matière organique du bassin versant et que les apports de cette matière n'ont pas été constants dans le temps.

4.4 Complexation de surface

Dans cette section, je discute des interactions possibles du Mo, du Re et de l'U avec les oxyhydroxydes de Fe (et la matière organique associée à ces oxydes) dans les sédiments de

surface du lac Tantaré dont l'hypolimnion à notre site d'étude est oxygéné en permanence. Comme le démontrent les profils du Fe dans les sédiments et dans les eaux porales (figure 9), cet élément subit un intense recyclage au voisinage de l'interface eau-sédiment dans ce lac. Ma discussion s'appuie sur les résultats de l'analyse du matériel diagénétique recueilli sur les plaques de Teflon insérées dans les sédiments. Ce matériel est principalement composé d'oxyhydroxydes de Fe (ferrihydrite et lepicrocite) et de matière organique associée à ces oxydes (Fortin *et al.*, 1993).

Plusieurs études, dont celle de Morford *et al.* (2007), ont suggéré que le Re ne s'adsorbe pas sur les oxyhydroxydes de Fe dans les sédiments marins. Nos mesures et observations sont conformes avec les conclusions de ces études. D'une part, les profils des concentrations en Re dans les eaux porales et dans les sédiments à proximité de l'interface eau-sédiment ne démontrent aucune ressemblance avec ceux du Fe (figures 2 et 9). D'autre part, les teneurs en Re du matériel diagénétique concentré en Fe fixé sur les plaques de Teflon sont inférieures à la limite de détection des analyses, ce qui suggère aussi une association négligeable entre le Re et les oxyhydroxydes de Fe.

En revanche, les profils verticaux de Mo, d'U et de Fe dans les eaux interstitielles indiquent une consommation de ces éléments à proximité de l'interface eau-sédiment (figures 1, 3 et 9). La consommation du Fe s'explique par l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et par sa précipitation sous la forme d'oxyhydroxydes de Fe. Les correspondances entre les profils de Fe et ceux de Mo et d'U suggèrent que ces derniers sont libérés dans les eaux interstitielles suite à la dissolution réductive des oxyhydroxydes de Fe. La modélisation des profils de Mo et d'U dans les eaux porales indiquent que, à chacune des trois dates d'échantillonnage au lac Tantaré, le Mo et l'U dissous étaient consommés ou produits à des profondeurs qui correspondaient aux zones de consommation et de production du Fe(II). Plusieurs études, dont celles de Goldberg *et al.* (1998) et de Gustafsson *et al.* (2003) pour le Mo, et celles de Barnes et Cochran (1993) et de Waite *et al.* (1994) pour l'U, ont montré que les oxyhydroxydes de Fe constituaient de bons substrats pour la sorption du Mo et de l'U. Sur la base de nos observations et de ces études, il est permis de penser que le comportement du Mo et de l'U est couplé à celui du Fe dans les sédiments de surface (environ 1 cm d'épaisseur) au lac Tantaré. Cependant, contrairement à ce que nous observons

pour le Mo, il n'y a pas de parallèle apparent entre la distribution des teneurs en U et en Fe dans les sédiments de surface. Cette différence entre les deux éléments s'explique par le fait que le taux net moyen des réactions de l'U est trois ordres de grandeur inférieur à celle du Mo et que l'impact des processus diagénétiques sur les enregistrements sédimentaires initiaux d'U est faible.

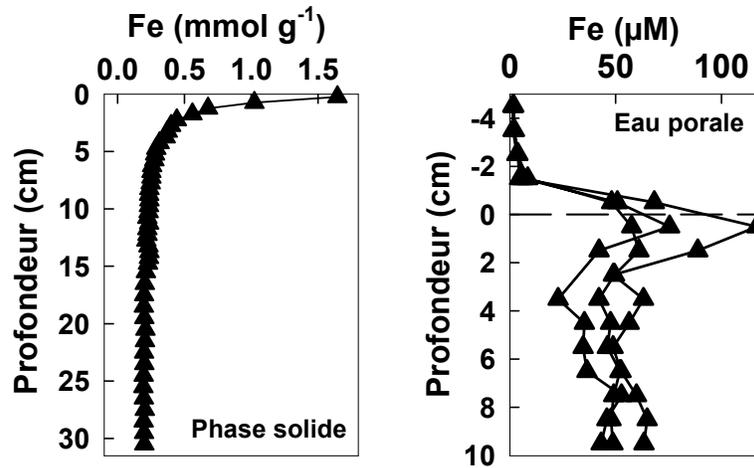


Figure 9 : Profil en fonction de la profondeur des concentrations en Fe dans la phase solide et dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré en septembre 2003.

Pour étayer davantage l'hypothèse de l'adsorption du Mo et de l'U sur les oxyhydroxydes de Fe, le modèle de complexation de surface à couche diffuse (DLM; Dzomback et Morel, 1990) peut être appliqué spécifiquement à la zone de consommation de Mo et d'U dissous associée aux sédiments de surface en utilisant les données analytiques obtenues pour cette zone. Les calculs ont été réalisés avec le programme MINEQL(+) en présumant une surface spécifique de 600 m² g⁻¹ pour les oxyhydroxydes de Fe, correspondante à de la ferrihydrite pure, et une concentration de sites d'adsorption appropriée pour cet oxyde de Fe, à savoir 0,205 mol mol⁻¹ pour le Mo (Dzomback et Morel, 1990) et 0,875 mol mol⁻¹ pour l'U (Liu *et al.*, 2005). La base de données du programme MINEQL(+) a été mise à jour avec les réactions regroupées aux tableaux présentés dans les articles 1 (tableau 2) et 3 (tableau 1) donnés à la partie 2 de cette thèse.

Les résultats révèlent que le rapport molaire Mo:Fe prédit par le modèle de complexation de surface est de $1,5 \pm 0,8 \times 10^{-4}$. Ce rapport n'est différent que par un facteur 2-3 de ceux mesurés

dans le matériel diagénétique fixé sur les plaques de Teflon ($6,3 \pm 0,2 \times 10^{-5}$) et dans les sédiments de surface du lac Tantaré (7×10^{-5}). Le faible écart entre le rapport prédit et ceux mesurés peut s'expliquer par des différences minimales probables dans les propriétés de surface de la ferrihydrite que nous avons considérées pour la modélisation et celles de la ferrihydrite des sédiments du lac Tantaré. La présence de matière organique associée aux oxyhydroxydes de Fe pourrait en outre contribuer à inhiber un peu l'adsorption du Mo et modifier l'équilibre attendu avec une phase pure d'oxyhydroxydes de Fe. Dans l'ensemble, cependant, nos résultats suggèrent fortement que l'adsorption du Mo sur les oxyhydroxydes de Fe est un processus important qui gouverne la distribution du Mo dans les sédiments de surface du lac Tantaré.

Si nous acceptons que la sorption du Mo sur les oxyhydroxydes de Fe est le processus clé qui façonne la distribution du Mo dans les sédiments de surface, nous pouvons, grâce aux taux nets de réaction (R_{net}^{Mo}) déterminées précédemment, estimer la constante de vitesse de la réaction de sorption. Ainsi, si nous présumons que l'équilibre d'adsorption entre le Mo et les oxyhydroxydes de Fe n'est pas atteint, nous pouvons alors écrire :

$$R_{net}^{Mo} = \left[N_{av,Fe} R_{red}^{Fe} \right] - \left[k_{ads}^{Mo} \left([MoO_4^{2-}] m\{Fe-ox\} \right)_{av} \right] \quad (10)$$

où les deux termes à droite de l'équation représentent respectivement l'expression du taux de production de Mo dissous lors de la dissolution réductive des oxyhydroxydes de Fe et celle de l'adsorption du Mo sur les oxyhydroxydes de Fe. Dans cette équation, $N_{av,Fe}$ représente le rapport molaire de Mo:Fe contenu dans les oxyhydroxydes de Fe, R_{red}^{Fe} le taux de dissolution réductive des oxyhydroxydes de Fe, k_{ads}^{Mo} la constante de vitesse apparente de l'adsorption du Mo sur les oxyhydroxydes de Fe, $[MoO_4^{2-}]$ l'activité du molybdate dans les eaux porales, m la masse volumique sèche et $\{Fe-ox\}$ la concentration des oxyhydroxydes de Fe authigènes. La méthode pour calculer R_{red}^{Fe} et $\{Fe-ox\}$ est donnée en détails à l'article 1 de la partie 2.

Les valeurs de k_{ads}^{Mo} calculées sont comprises entre 8 et 90 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ avec une moyenne de $36 \pm 45 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. La gamme des valeurs calculées pour k_{ads}^{Mo} est semblable à celle obtenue pour l'adsorption du Pb sur les oxyhydroxydes de Fe dans les mêmes sédiments ($k_{ads}^{Pb} = 10\text{-}160 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$; Gallon *et al.*, 2004). À notre connaissance, aucune autre étude n'a rapporté une valeur, estimée ou mesurée, de constante de vitesse pour l'adsorption du Mo (MoO_4^{2-}) sur les oxyhydroxydes de Fe dans des sédiments naturels. Zhang et Sparks (1989) ont toutefois déterminé expérimentalement une constante de vitesse pour l'adsorption du Mo sur la goethite ($1,9 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) qui est de 1 à 2 ordres de grandeur plus élevée que la nôtre.

Pour l'U, le modèle de complexation de surface prédit un rapport molaire U:Fe de $2,3 \pm 1,2 \times 10^{-7}$, lequel n'est aussi différent que par un facteur 2-3 de celui mesuré dans le matériel diagénétique fixé sur les plaques de Teflon ($8,5 \pm 2,0 \times 10^{-7}$). Cette bonne concordance suggère que l'adsorption de l'U sur les oxydes de Fe est aussi un processus effectif dans les sédiments. Par contre, le rapport U:Fe mesuré dans les sédiments de surface (46×10^{-7}) est plusieurs fois supérieur à ceux prédit par la modélisation et mesuré dans le matériel diagénétique. Ainsi, il faut considérer qu'il y a au moins un autre mécanisme de séquestration d'U que celui de son adsorption sur les oxydes de Fe. La sorption de l'U sur la matière organique pourrait notamment jouer un rôle important à cet égard.

Le matériel diagénétique prélevé avec les plaques de Teflon est riche, non seulement en oxyhydroxydes de Fe, mais aussi en matière organique. Le rapport molaire C_{org} :Fe mesuré dans ce matériel est en effet de $2,6 \pm 0,3$. Ce rapport est en fait du même ordre de grandeur que celui qui a été rapporté pour des particules riches en Fe dans des eaux lacustres (Tipping *et al.*, 1981). D'après Fortin *et al.* (1993), le matériel diagénétique échantillonné avec les plaques de Teflon contient des bactéries (Fortin *et al.*, 1993) et probablement des substances humiques, tel que le suggère la forte affinité de ces substances pour les oxyhydroxydes de Fe (Gu *et al.*, 1994). Contrairement au rapport molaire U:Fe, le rapport U: C_{org} mesuré dans le matériel diagénétique ($3,3 \pm 0,3 \times 10^{-7}$) est très similaire à celui mesuré dans les sédiments de surface du lac Tantaré ($3,7 \times 10^{-7}$). Cette presque égalité entre ces deux rapports suggère que l'U est davantage lié à la matière organique qu'aux oxyhydroxydes de Fe dans les sédiments de surface du lac Tantaré. En

supposant que les substances humiques dissoutes se comportent comme celles associées au matériel diagénétique (Davis, 1984) et aux sédiments, nous avons estimé, grâce au code WHAM 6, le rapport molaire $U:C_{org}$ aux profondeurs où l'U dissous est consommé dans les eaux interstitielles. Le rapport molaire prédit ($7,9 \pm 3,6 \times 10^{-8}$) étant inférieur à celui mesuré dans le matériel diagénétique ($3,3 \pm 0,3 \times 10^{-7}$), il est probable que l'U s'associe à d'autres types de matière organique que les substances humiques, comme par exemple les restes de microorganismes. À cet effet, Fowle *et al.* (2000) et Fortin *et al.* (2004) ont respectivement démontré dans des expériences en laboratoire que l'U a une forte affinité pour s'associer aux bactéries et au phytoplancton. Par ailleurs, Lenhart et Honeyman (1996) ont attribué la meilleure sorption de l'U(VI) sur les oxyhydroxydes de Fe, pour des valeurs de pH inférieures à 7, à la présence d'acides humiques et à la formation d'un complexe ternaire de surface. Une telle éventualité est plausible à notre site du lac Tantaré où le pH est de 5,6 et la spéciation de l'U(VI) dominée par un complexe avec les acides humiques tel qu'indiqué précédemment.

4.5 Séquestration du Mo, du Re et de l'U en milieu anoxique

La rétention du Mo, du Re et de l'U dans les sédiments dépourvus en O_2 peut être due à la précipitation de phases minérales distinctes (Anderson *et al.*, 1989; Nameroff *et al.*, 2002; Crucius *et al.*, 1996). Or, lorsque les constantes d'équilibre des réactions et les concentrations des différentes espèces impliquées sont connues, il est possible de vérifier si ces réactions sont possibles au plan de la thermodynamique (voir section 2.7).

4.5.1 Molybdène

La formation potentielle de 11 différents solides de Mo a notamment été considérée. Ces solides sont : $MoS_{2(s)}$, $MoS_{3(s)}$, $MoO_{3(s)}$, $H_2MoO_{4(s)}$, $K_2MoO_{4(s)}$, $MgMoO_{4(s)}$, $Na_2MoO_{4(s)}$, $Na_2Mo_2O_7(s)$, $Na_2MoO_4(H_2O)_{2(s)}$, $CaMoO_{4(s)}$ et $FeMoO_{4(s)}$ (article 1, tableau 2). Selon nos calculs, les valeurs du PAI pour tous ces solides, à l'exception de $MoS_{2(s)}$, étaient de 4 à 6 ordres de grandeur inférieures aux K_S . Les eaux interstitielles dans tous les lacs étaient donc insaturées vis-à-vis de ces solides. Par contre, le produit d'activité ionique calculé pour $MoS_{2(s)}$ indique que les eaux porales étaient fortement sursaturées par rapport à ce solide. La précipitation de $MoS_{2(s)}$ est donc possible selon la thermodynamique. Au lac Tantaré (figure 10), ce n'est que sous 1-2 cm de profondeur dans les sédiments que les eaux interstitielles deviennent sursaturées, ce qui coïncide

avec une augmentation des concentrations en sulfure et une diminution des concentrations en Mo dissous. Cependant, une telle coïncidence n'a pas été observée dans les autres lacs. Bien que les eaux interstitielles soient fortement sursaturées vis-à-vis de $\text{MoS}_{2(s)}$, les concentrations en Mo dissous dans les eaux porales demeurent relativement constantes avec la profondeur. Cette observation suggère que nous ne pouvons pas conclure que $\text{MoS}_{2(s)}$ contrôle la solubilité du Mo dans les sédiments des lacs étudiés. Je rappelle que d'autres mécanismes ont été proposés pour expliquer l'incorporation du Mo dans les sédiments anoxiques, notamment l'adsorption ou la coprécipitation du Mo avec les sulfures de fer (Helz *et al.*, 1996; Bostik *et al.*, 2003; Helz *et al.*, 2004; Vorlicek *et al.*, 2004) et l'association du Mo avec les groupements O-S de la matière organique (Tribovillard *et al.*, 2006). Nos résultats ne nous permettent cependant pas de confirmer ou d'infirmer ces mécanismes.

4.5.2 Rhénium

Selon Nameroff *et al.* (2002) et Tribovillard *et al.* (2006), le Re pourrait précipiter dans les sédiments sous forme de rhéniite ($\text{ReS}_{2(s)}$), d'oxyde de Re ($\text{ReO}_{2(s)}$) et d'héptasulfure de dirhénium ($\text{Re}_2\text{S}_{7(s)}$). Nous avons calculé les PAI pour $\text{ReS}_{2(s)}$ et $\text{ReO}_{2(s)}$, seuls solides pour lesquels des constantes d'équilibre de réactions sont disponibles dans la littérature (article 2, tableau 1). Les résultats montrent que les eaux interstitielles de tous les lacs étaient sursaturées en $\text{ReS}_{2(s)}$ lorsque les concentrations en $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ devenaient de l'ordre du μM (figure 10). Au contraire, nos calculs des PAI pour $\text{ReO}_{2(s)}$ indiquent que les eaux porales de tous les lacs étaient insaturées vis-à-vis de cette forme, et ce, par plusieurs ordres de grandeur. Nous avons donc proposé (article 2) que la fixation du Re dissous dans les sédiments s'effectue via la formation de $\text{ReS}_{2(s)}$. Cette conclusion est en accord avec les travaux en laboratoire de Yamashita *et al.* (2007) qui ont identifié la formation d'une phase solide de Re(IV) lorsque de l'eau de mer artificielle contenant l'espèce ReO_4^- est mise en contact avec des sédiments anoxiques. Elle est aussi en accord avec les travaux de Xiong (2003) qui ont aussi prédit que les eaux profondes de la mer Noire riches en sulfure dissous sont sursaturées en $\text{ReS}_{2(s)}$.

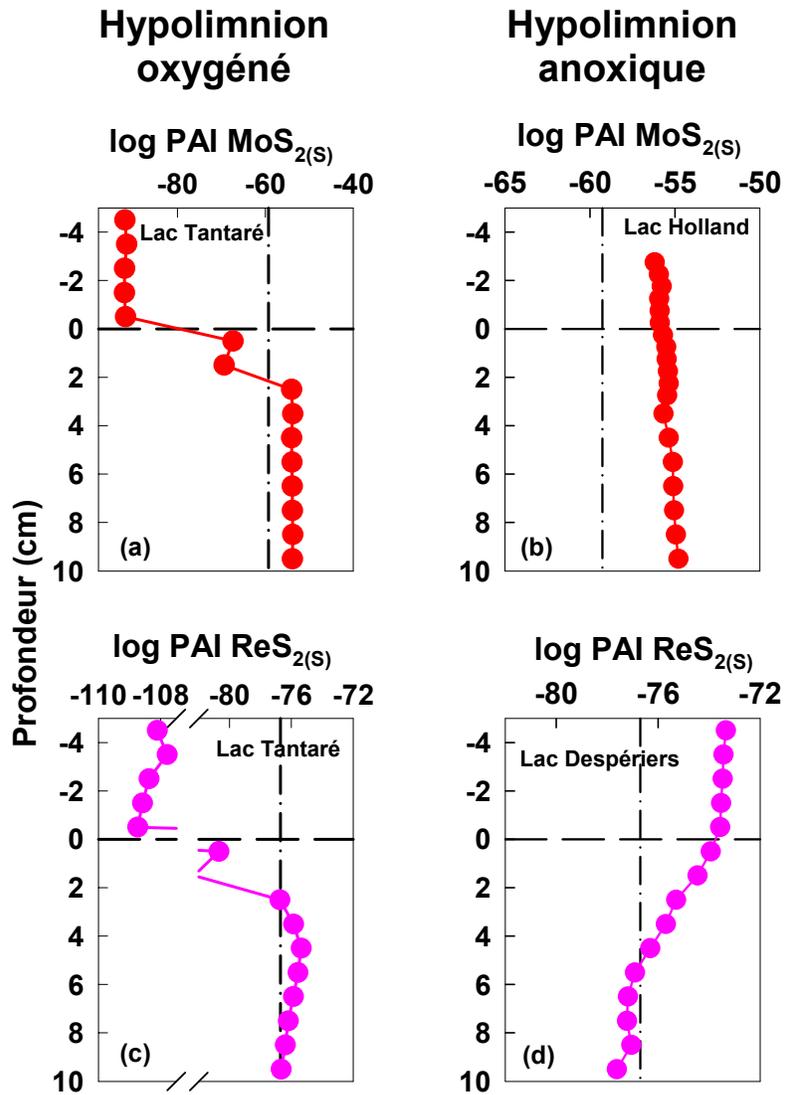


Figure 10 : Produit d'activité ionique (PAI) et constante de solubilité (K_S ; ligne pointillée verticale) pour $\text{MoS}_{2(s)}$ aux lacs Tantaré (a) et Holland (b) et $\text{ReS}_{2(s)}$ aux lacs Tantaré (c) et Despériers (d). La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment.

Si nous acceptons que la précipitation de $\text{ReS}_{2(s)}$ est le principal mécanisme de fixation effectif du Re authigène dans les sédiments anoxiques, la constante de vitesse apparente de la réaction de formation, soit k_{ppt}^{Re} , peut être estimée à partir des valeurs de R_{net}^{Re} . Dans les zones où le Re dissous est consommé dans les eaux interstitielles et où ces dernières sont saturées en $\text{ReS}_{2(s)}$, nous pouvons écrire (Meysman *et al.*, 2003) :

$$R_{ppt}^{Re} = -\phi k_{ppt}^{Re} \left(\frac{PAI_{av}}{K_S} - 1 \right) = R_{net}^{Re} \quad (11)$$

où R_{ppt}^{Re} représente le taux d'enlèvement par précipitation du Re dans l'eau interstitielle. Les valeurs de R_{net}^{Re} , de PAI et de K_S étant connues, k_{ppt}^{Re} peut alors être déterminé. Nos résultats montrent que k_{ppt}^{Re} varie de $0,03 \times 10^{-21}$ à $1,3 \times 10^{-21}$ mol cm⁻³ s⁻¹. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette grande variabilité. Le terme k_{ppt}^{Re} englobe des caractéristiques propres à chaque surface réactive. Par exemple, les réactions de catalyse à la surface des solides et l'inhibition de ces réactions par divers composés dissous peuvent modifier k_{ppt}^{Re} (Van Cappellen *et al.*, 1993; Meysman *et al.*, 2003). De plus, la réduction de ReO_4^- en $\text{Re}(\text{OH})_4^0$, laquelle doit être préalable à la précipitation de $\text{ReS}_{2(s)}$, pourrait être l'étape qui limite ultimement la réaction.

4.5.3 Uranium

La réduction et la précipitation de trois phases distinctes d'U, soit $\text{UO}_{2(s)}$, $\text{U}_3\text{O}_{7(s)}$ et $\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$ ont été proposées pour expliquer la fixation de l'U dans les sédiments dépourvus en O_2 (Klinkhammer et Palmer 1991; Morford *et al.*, 2001; McManus *et al.*, 2005). Nous avons donc vérifié l'état de saturation des eaux porales vis-à-vis de ces trois phases et aussi vis-à-vis de $\text{US}_{(s)}$, $\text{US}_{2(s)}$ et $\text{US}_{3(s)}$. Je souligne que les PAI ont été déterminés après l'estimation, avec le programme WHAM 6, des constantes conditionnelles relatives à la complexation de l'U(VI) avec les acides humiques (K_{U-AH}^{cond}) et fulviques (K_{U-AF}^{cond}) suivant les conditions prévalentes à chaque profondeur, et *a posteriori* incorporées dans MINEQL+ à force ionique réelle. Les expressions des constantes conditionnelles sont les suivantes :

$$K_{U-AH}^{cond} = \frac{[UO_2-AH]}{[UO_2^{2+}][AH]_F} \quad (12)$$

et

$$K_{U-AF}^{cond} = \frac{[UO_2-AF]}{[UO_2^{2+}][AF]_F} \quad (13)$$

où $[UO_2-AH]$ et $[UO_2-AF]$ représentent respectivement les concentrations des complexes UO_2^{2+} - acides humiques ou UO_2^{2+} - acides fulviques (mol L^{-1}), $[UO_2^{2+}]$ l'activité de l'ion libre UO_2^{2+} (mol L^{-1}) et $[AH]_F$ et $[AF]_F$ les concentrations libres en acides humiques ou fulviques (g L^{-1}). Si nous présumons que les acides humiques et fulviques qui sont complexés avec UO_2^{2+} représentent une fraction négligeable des concentrations totales de ces substances, nous pouvons alors supposer que $[AH]_F$ et $[AF]_F$ sont respectivement égales à $[AH]$ et $[AF]$.

Nos calculs de PAI révèlent que les eaux interstitielles sont largement insaturées (4 – 58 ordres de grandeur) vis-à-vis des solides $U_3O_8(s)$, $U_5(s)$, $US_2(s)$ et $US_3(s)$. Par contre, elles sont sursaturées dans tous les lacs vis-à-vis de $UO_2(s)$ et de $U_3O_7(s)$ (figure 11). Cependant, bien que thermodynamiquement possible, l'ensemble de nos résultats ne nous permet pas de conclure que la précipitation de ces solides est effective. D'une part, en dépit d'une consommation évidente d'U dissous au voisinage de l'interface eau-sédiment au lac Holland, nous ne constatons pas une diminution marquée de la sursaturation de $UO_2(s)$, de quatre ordres de grandeur supérieur, à la même profondeur. D'autre part, bien qu'une diminution assez prononcée de la sursaturation vis-à-vis de $U_3O_7(s)$ soit observée simultanément à la consommation en U dissous au niveau de l'interface eau-sédiment du lac Holland, il n'y a pas de consommation importante d'U dissous dans les sédiments des autres lacs malgré une sursaturation encore plus importante vis-à-vis de $U_3O_7(s)$. Les autres mécanismes pouvant expliquer la forte consommation en U dissous au lac Holland sont (i) l'association de l'U avec la matière organique, que nous avons proposée pour les sédiments sub-oxiques et supportée par la corrélation observée entre les teneurs en U et en C_{org} dans les sédiments (figure 3, page 134) et (ii) l'adsorption de l'U(VI) sur des minerais sulfurés (Wersin *et al.*, 1994; Moyes *et al.*, 2000; Scott *et al.*, 2007).

Le calcul des indices de saturation des eaux interstitielles vis-à-vis de phases solides spécifiques nous a donc permis de proposer la réaction impliquée dans l'incorporation du Re authigène dans les sédiments, à savoir la réduction de Re(VII) en Re(IV) suivie de sa précipitation sous la forme de $\text{ReS}_{2(s)}$. Nous avons en outre pu estimer la constante de vitesse apparente de cette réaction ($k_{ppt}^{\text{Re}} = 0,03 \times 10^{-21} - 1,3 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Enfin, nous avons pu conclure à l'infaisabilité dans les conditions de nos lacs de plusieurs réactions de précipitation de solides purs de Mo, de Re et d'U qui avaient été évoquées dans la littérature (Anderson *et al.*, 1989; McManus *et al.*, 2005; Morford *et al.*, 2005, 2007).

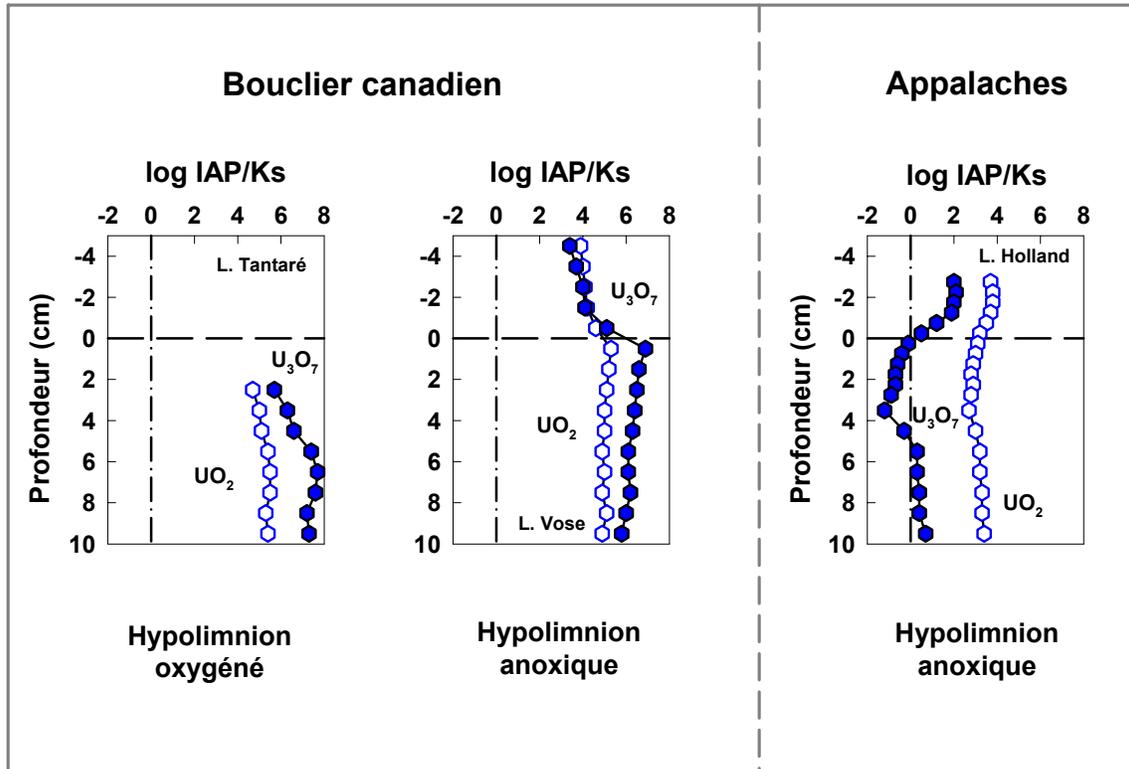


Figure 11 : Rapport produit d'activité ionique/constante de solubilité pour $UO_{2(s)}$ et $U_3O_{7(s)}$ aux lacs Tantaré, Vose et Holland. La ligne pointillée verticale indique la saturation (rapport = 0). La ligne pointillée horizontale représente l'interface eau-sédiment.

5. CONCLUSION

Nous avons démontré que les teneurs en Mo et Re dans les sédiments de tous les lacs sont élevées comparativement aux teneurs moyennes de ces éléments dans la lithosphère. Les rapports Mo:Al et Re:Al dans les sédiments sont respectivement jusqu'à 16 et 285 fois supérieures aux valeurs de ces rapports dans la croûte terrestre. Pour l'U, un tel enrichissement dans les sédiments par rapport à la composition moyenne de la lithosphère n'a pas été constaté dans les lacs du Bouclier canadien. Il n'apparaît que dans les sédiments du lac Holland.

La modélisation du transport-réactif du Mo dans les eaux porales nous a conduit à la conclusion que le Mo authigène représente environ un tiers du Mo total mesuré dans les sédiments de surface du lac Tantaré mais est toujours beaucoup moins important, voire négligeable, dans ceux des autres lacs. Par contre, en raison de la fixation dans les sédiments du Re dissous qui diffuse à travers l'interface eau-sédiment, les teneurs en Re authigène dans les sédiments sont considérables à tous les sites d'études, représentant dans certains cas jusqu'à 50% et plus du Re total des sédiments. Cette observation suggère qu'en milieu lacustre, comme en milieu marin, le Re pourrait constituer un bon traceur des variations au cours du temps de l'état d'oxydoréduction et, indirectement, des facteurs qui déterminent cet état. Par contre, les teneurs en U authigène déterminées par modélisation diagénétique représentent toujours moins de 3% de l'U total mesuré dans les sédiments.

Les enrichissements en Mo et Re ne peuvent s'expliquer entièrement par la formation de phases authigènes dans lesquelles ces éléments sont concentrés. Nous avons démontré qu'ils doivent être attribués dans une large mesure à une augmentation, liée à l'activité humaine, des retombées atmosphériques de ces éléments au cours du 20^{ième} siècle. Les sources de contamination les plus plausibles apparaissent être la combustion du charbon et les émissions dans l'atmosphère de fonderies situées à l'intérieur des frontières du Québec. Une part de la contamination pourrait aussi être issue de sources éloignées, comme par exemple les centrales de production d'électricité fonctionnant au charbon en Ontario et dans le nord des États-Unis. Nous ne croyons pas cependant que l'activité anthropique explique l'enrichissement en U dans les sédiments du lac Holland. La corrélation significative entre l'U et le C_{org} en phase solide dans les

sédiments de ce lac des Appalaches suggère plutôt qu'une grande proportion de l'U contenu dans les sédiments est déposée avec la matière organique issue du bassin versant. Cette association de l'U avec la matière organique est aussi appuyée par la similitude des rapports molaires $U:C_{org}$ dans le matériel diagénétique prélevé avec les plaques de Teflon et dans les sédiments de surface du lac Tantaré.

Les résultats de cette recherche font aussi ressortir que l'adsorption du Mo sur les oxyhydroxydes de Fe est un processus qui peut influencer fortement la distribution du Mo dans les sédiments où ces oxydes sont présents. Nous avons estimé que la constante de vitesse apparente de l'adsorption du Mo sur les oxyhydroxydes de Fe est de $36 \pm 45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bien que les réactions diagénétiques impliquant l'U soient quantitativement peu importantes, des similitudes évidentes entre les profils d'U et de Fe dans les eaux interstitielles suggèrent que l'U est aussi impliqué dans le cycle des oxyhydroxydes de Fe.

Enfin, nous avons démontré que les eaux interstitielles des sédiments de tous les lacs que nous avons étudiés étaient sursaturées en $ReS_{2(s)}$ lorsque les concentrations en $\Sigma(S-II)$ dépassaient le niveau micro-molaire. Nous avons en outre proposé que la fixation du Re authigène dans les sédiments s'effectue via la précipitation de cette forme minérale spécifique. Une constante de vitesse de formation de l'ordre de $0,5 \pm 0,6 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ a même pu être estimée. Nos résultats nous ont finalement permis de conclure que, contrairement à ce qui est suggéré dans la littérature, la précipitation dans les sédiments de solides tels que $MoS_{2(s)}$, $ReO_{2(s)}$, $UO_{2(s)}$, $U_3O_{7(s)}$ et $U_3O_{8(s)}$ est improbable.

PARTIE 2

ARTICLES

ARTICLE 1

Geochemical and anthropogenic enrichments of Mo in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada

Publié en 2008 dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** :170-174.

Anthony Chappaz, Charles Gobeil et André Tessier

Institut national de la recherche scientifique, Centre eau, terre et environnement, Université du
Québec, 490 de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

RÉSUMÉ

Les distributions verticales de Mo, de Fe, de Mn, de sulfure, de sulfate, de carbone organique, des ions majeurs et du pH dans l'eau interstitielle, ainsi que celles de Mo, de S réduit volatilisé par acidification, de Fe, de Mn, d'Al, de carbone organique, de ^{210}Pb et de ^{137}Cs dans des carottes de sédiment prélevées aux mêmes sites, ont été mesurées dans des bassins lacustres situés dans l'est du Canada, un dont l'hypolimnion est continuellement oxygéné et trois dont les hypolimnions sont saisonnièrement anoxiques. Le seul apport de Mo anthropique dans ces lacs provient de la déposition atmosphérique.

Le Mo n'est pas redistribué dans les sédiments des trois bassins saisonnièrement anoxiques comme suggéré par la distribution monotone du Mo dans les eaux porales. Au contraire, les profils du Mo dans l'eau interstitielle des sédiments du bassin oxygéné montrent des pics prononcés de Mo sous l'interface eau-sédiment, ce qui indique une redistribution du Mo suite à sa déposition. La modélisation des profils du Mo dans l'eau porale avec une équation de conservation de masse à une dimension révèle que le Mo est libéré entre 1 et 2 cm conséquemment à la dissolution réductive des oxyhydroxydes de Fe. Par contre, il est fixé à proximité de l'interface eau-sédiment, par adsorption sur les oxyhydroxydes de Fe authigènes, et plus en profondeur lorsque les concentrations de sulfure sont plus élevées. Le taux net de réaction estimé pour l'adsorption du Mo sur oxyhydroxydes de Fe est $36 \pm 45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Nos calculs indiquent que le Mo authigène dans les sédiments du bassin oxygéné représente approximativement un tiers du Mo total de la phase solide dans le premier cm sous l'interface eau-sédiment et seulement un dixième du Mo total en dessous de cet horizon. En présumant que le Mo authigène n'est pas accumulé dans les sédiments des lacs saisonnièrement anoxiques, nous concluons que les teneurs de Mo, qui sont de 3 à 16 fois plus élevées que l'abondance du Mo dans la croûte terrestre, sont principalement dues à la déposition atmosphérique de Mo, et non à la formation de Mo authigène. La reconstruction historique de la déposition atmosphérique de Mo indique des valeurs maximales dans les années 1970 et 1980. Les émissions dans l'atmosphère associées aux rejets des fonderies de minerais non-ferreux et de la combustion de charbon apparaissent être des sources importantes de Mo.

ABSTRACT

We measured the vertical distributions of Mo, Fe, Mn, sulfide, sulfate, organic carbon, major ions, and pH in sediment porewater from one perennially oxic and three seasonally anoxic lacustrine basins in Eastern Canada, as well as those of Mo, acid volatile sulfide, Fe, Mn, Al, organic C, ^{210}Pb and ^{137}Cs in sediment cores from the same sites. The only input of anthropogenic Mo to these lakes comes from atmospheric deposition.

The relatively monotonous distribution of Mo in the porewater of three seasonally anoxic basins suggests that Mo is not redistributed in the sedimentary column during periods of anoxia. In contrast, porewater Mo profiles obtained at three sampling dates in a perennially oxic basin display sharp Mo peaks below the sediment water interface, indicating redistribution subsequent to deposition. Modeling of these latter porewater Mo profiles with a diagenetic reaction-transport equation coupled to comparisons among the various porewater and solid phase profiles reveal that Mo is released at 1-2 cm depth as a consequence of the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides and scavenged both at the vicinity of the sediment-water interface, by re-adsorption onto authigenic Fe oxyhydroxides, and deeper in the sediments where dissolved sulfide concentrations are higher. The estimated rate constant for the adsorption of Mo onto Fe oxyhydroxides is $36\pm 45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Diagenetic modeling indicates that authigenic Mo in sediments of the perennially oxic basin represents about one-third of the total solid phase Mo in the first cm below the sediment-water interface and only one tenth below this horizon. If we assume that no authigenic Mo is accumulated in the seasonally anoxic lake sediments we conclude that the sediment Mo concentrations, which are up to 3-16 times higher than the average lithogenic composition, depending on the lake, are mainly due to atmospheric deposition of anthropogenic Mo and not to the formation of authigenic Mo phases. Reconstructed historical records of the atmospheric Mo deposition indicate maximum values in the 1970s and 1980s and significant decreases since then. Emissions to the atmosphere associated with the smelting of non-ferrous ores and coal combustion appear to be the most important sources of anthropogenic Mo.

1. INTRODUCTION

Sediments from marine and lacustrine environments are typically enriched in Mo compared to the average crustal rock (e.g. Crusius *et al.*, 1996; Schaller *et al.*, 1997; Lyons *et al.*, 2003; McManus *et al.*, 2006). These enrichments have generally been attributed to Mo adsorption on manganese oxyhydroxides under oxic conditions and to Mo scavenging by sulfide minerals or sulfidized organic matter under sub-oxic and anoxic conditions (e.g. Bertine, 1972; Zheng *et al.*, 2000; Tribovillard *et al.*, 2004; Vorlicek *et al.*, 2004). The low solubility of Mo in sulfide-containing natural waters should allow reconstruction, from the vertical profiles of sedimentary Mo, of the history of sulfide production and, indirectly, of the rate of organic matter mineralization by sulfate in the aquatic environment (e.g. Schaller *et al.*, 1997; Zheng *et al.*, 2000; Adelson *et al.*, 2001; Meyers *et al.*, 2005; Algeo *et al.*, 2006; Tribovillard *et al.*, 2006).

The potential of Mo as a paleoredox tracer cannot, however, be fully exploited, particularly in coastal areas, due to our limited knowledge of the impact of human activities on the sedimentary record of Mo. Recent study of a core from an ombrotrophic peat bog located in the Jura Mountains, Switzerland, demonstrated that a 50-fold increase in the atmospheric deposition of Mo occurred over the last century due to human activities (Krachler and Shotyk, 2004). To the best of our knowledge, the contribution of atmospheric deposition to the accumulation of Mo in aquatic sediments has yet to be documented. In addition, fixation mechanisms of Mo under various redox conditions are not well understood.

We carried out detailed analyses of sediment cores and sediment porewater from four lakes characterized by different geochemical conditions. Our objectives were to quantify anthropogenic contributions to sedimentary Mo enrichment at the study sites and to clarify reactions involving Mo during the early stages of sediment diagenesis.

2. METHODS

2.1. Sampling

Four lakes located in the Province of Québec, Eastern Canada, were sampled between June 2001 and August 2005 (Fig. 1). Lakes Tantaré, Vose and Despériers, hereafter referred to as Lakes 1 to 3, respectively, lie on the Canadian Shield and have acidic waters, whereas Lake

Holland, hereafter identified as Lake 4, is part of the Appalachian Region and is slightly alkaline (Table 1). Lake 1 is 40 km from Québec City (~520,000 inhabitants), Lakes 2 and 3 are within 25 km from Rouyn-Noranda (~40,000 inhabitants), where a large copper smelter has operated since 1927, and Lake 4 is 8 km from Murdochville (~3,000 inhabitants), where another non-ferrous metal smelter was in operation from 1951 to 2002. The uninhabited watersheds of all lakes have been affected by neither lumbering nor wildfires, with the possible exception of that of Lake 4. Oxygen concentrations in the perennially oxic hypolimnion of the study basin in Lake 1 were higher than 120 μM on the sampling dates (July and September 2003 and August 2004). The hypolimnia of the seasonally anoxic basins of Lakes 2, 3 and 4 were anoxic at the time of sampling.

Porewater was collected by *in situ* dialysis using acrylic peepers deployed by divers at the deepest site of each basin. The peepers were designed to collect samples at 1-cm intervals from 5 cm above the sediment-water interface to 10 cm below, or at 0.5-cm intervals from 2.5 cm above the sediment-water interface to 2.5 cm below, and then at 1-cm intervals down to 10 cm depth. Preparation of peepers is described in detail in Carignan *et al.* (1985) and Alfaro-De la Torre and Tessier (2002). Briefly, peepers were immersed in an acidic solution for ≥ 7 d, rinsed thoroughly with ultrapure water ($>18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and stored for 14 d under a nitrogen atmosphere that was renewed daily. Peeper cells were then filled with ultrapure water and tightly covered with a Gelman HT-200 polysulfone membrane (0.2 μm nominal pore size). The assembled peepers were stored again for 7 d under a nitrogen atmosphere (renewed daily) to ensure complete removal of oxygen (Carignan *et al.*, 1994). Six peepers were deployed for 21 d at each site and for each sampling period in order to obtain three independent profiles of pH as well as the concentrations of Mo, Fe, Mn, Ca, K, Mg, Na, sulfide ($\Sigma\text{S}(-\text{II})$), SO_4^{2-} , dissolved organic carbon and dissolved inorganic carbon. The methods used to withdraw water from peeper cells and to preserve it prior to analysis are given in Alfaro-De la Torre and Tessier (2002).

Sediment cores were collected by divers at the porewater sampling site in each lake using 9.5 cm internal diameter butyrate tubes; cores were extruded within 2 h and sectioned at 0.5-cm intervals to 10 or 15 cm depth and then at 1-cm intervals to the bottom of the cores. These sediment samples were stored in polyethylene containers and kept at 4°C until they were returned

to the laboratory, where they were freeze-dried. An additional core was collected in Lakes 1 and 4 to measure acid volatile sulfides (AVS). These cores were extruded and sectioned as above, but the samples were sealed individually in plastic bags that were immediately placed in a larger plastic bag filled with anoxic mud to prevent oxidation of the sediment samples.

Teflon sheets (7.5 cm x 15 cm) that had been inserted vertically in the sediments of Lake 1 (sheets penetrating 10 cm below the sediment-water interface and extending about 5 cm above) in October 1993 and left in place for 12 years were retrieved in August 2006 by divers. During this time period, the Teflon sheets collected Fe oxyhydroxides that were precipitating at depths close to the sediment-water interface following upward migration of Fe(II) and its oxidation (Belzile *et al.*, 1989). Iron oxyhydroxide particles collected previously in this lake using the same approach were identified as poorly crystallized ferrihydrite and lepidocrocite (Fortin *et al.*, 1993). Following their retrieval, the Teflon sheets and their diagenetic Fe oxyhydroxide deposits were rinsed with lake water and transported in polyethylene containers.

2.2. Analyses

Porewater Mo concentrations were measured using an inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometer (ICP-MS; Thermo Instrument X7) using external calibration. Analytical precision and accuracy, determined from replicate analyses ($n = 9$) of the certified solution TM-DWS from Environment Canada (National Laboratory for Environmental Testing), were 1.7% and 3.0%, respectively. Porewater Fe, Mn, Ca, K, Mg and Na concentrations were obtained with an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; VISTA AX CCD) using external calibration. Analytical precision and accuracy for these measurements ranged from 2 to 10%. Sulfide concentrations were measured by colorimetry (Cline, 1969) within 48 h of sample collection, dissolved inorganic carbon by gas chromatography (Carignan, 1984), dissolved organic carbon with a Shimadzu carbon analyzer, and sulfate by ion chromatography (Subosa *et al.*, 1989); precision and accuracy ranged from 0.3% to 4%.

Areas of the Teflon sheets comprising diagenetic Fe oxyhydroxide deposits were cut and extracted with 5 mL of 50% HCl for 48 h at room temperature. The extracts were diluted to

50 mL, filtered through 0.4 μm Teflon filters and analyzed for Fe, Mo and organic carbon as described above for porewater samples.

Sediments were ground, homogenized and totally digested with HNO_3 , HClO_4 and HF. Acids were evaporated to near dryness and residues redissolved in a 0.2 N HNO_3 solution (McLaren *et al.*, 1995). Sediment Mo concentrations were determined by ICP-MS and those of Fe, Mn and Al by ICP-OES. Certified materials MESS-3 and PACS-2 from the National Research Council of Canada (NRCC) were used to determine precision (0.7% for Mo; $n = 10$) and accuracy (7.1% for Mo). AVS concentrations were determined in Lakes 1 and 4 by acidification of wet sediments with 6 N HCl, as described in Allen *et al.* (1993), and sulfide released was trapped in a NaOH solution and measured by colorimetry (Cline, 1969). Organic carbon (C_{org}) concentration was determined using a NCS Carbo Erba analyser.

For sediment dating, dried sediment aliquots were placed in sealed vials for at least 1 month to achieve secular equilibration of ^{222}Rn and ^{214}Pb with ^{226}Ra . The activities of ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^{214}Pb were measured by gamma spectrometry (Appleby *et al.*, 1986; Schelske *et al.*, 1994) and corrected for sample geometry and self-absorption (Appleby *et al.*, 1992; Appleby and Piliposian, 2004). Unsupported ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$) activity was obtained by subtracting ^{214}Pb activity from that of ^{210}Pb .

2.3. Thermodynamic calculations

Speciation of porewater Mo was calculated with the computer program MINEQL+ (Schecher and McAvoy, 1998) using pH and total concentrations of dissolved Mo, Fe, Mn, K, Mg, Ca, Na, inorganic carbon, SO_4^{2-} , Cl^- and $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ as inputs. In the calculation where the redox state of Mo was allowed to vary, we assumed that the redox potential was determined by the couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ in the overlying water of Lake 1, $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ in porewater samples with sulfide values lower than $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$, and $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ in all samples with sulfide concentrations greater than $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$. The thermodynamic database of MINEQL+ was updated for the reactions given in Table 2.

3. RESULTS

The porewater concentration profiles of Mo, Fe, Mn, and sulfide for the perennially oxic and seasonally anoxic lake basins are displayed in Figs. 2 and 3, respectively, whereas the solid phase concentration profiles of Mo, Fe, Mn, Al, AVS and C_{org} for all basins appear in Fig. 4. Hereafter, [X] and {X} correspond to the concentration of species X in the aqueous and solid phases, respectively. Tables of all the primary data on dissolved and solid phases are given in the electronic annexes EA-1 and EA-2, respectively.

3.1. Perennially oxic basin (Lake 1)

Dissolved Mo concentrations in Lake 1 (Fig. 2a-c) ranged between 0.1 and 3.4 nM, which is about two orders of magnitude lower than Mo concentrations in seawater but in agreement with values commonly found in freshwater environments (Morford and Emerson, 1999). Maximum values of [Mo] at each of the three sampling dates were always found within 1-2 cm below the sediment-water interface and coincided with high [Fe] values (Fig. 2d-f); below this depth, porewater Mo decreased to a nearly constant value while dissolved sulfide ($\Sigma S(-II)$) tended to increase (Fig. 2 g-i). Very similar porewater Mo profiles have been reported for coastal marine sediments where the overlying water was oxic (Morford *et al.*, 2007). Strong dissolved Mo and Fe concentration gradients extend about 1.5 cm above the sediment-water interface in September 2003; this layer, in which diffusive transport was predominant, is much thicker than the benthic boundary layer (~ 1 mm; Boudreau and Jørgensen, 2001). We thus assumed the presence of a thin nepheloid layer above the sediment surface.

The mean (\pm SD) Mo:Fe and organic C:Fe molar ratios for the Fe-rich deposits collected by the Teflon sheets were $6.3 \pm 0.2 \times 10^{-5}$ and 2.6 ± 0.3 , respectively. The surface sediments of Lake 1 were enriched in Mo, and the thickness of the enriched layer (~2 cm) was approximately identical to that of Fe (Fig. 4a and 4e). The Mo:Fe molar ratio in the top sediment layer was 7×10^{-5} . The concentration of Mo in the solid phase increased slightly below the enriched surface layer, reached a maximum at 5.5 cm depth, and then decreased to a low and nearly constant background value of $24 \pm 1 \text{ nmol g}^{-1}$ with a Mo:Al molar ratio of 9×10^{-6} typical to that found in earth crust ($6\text{-}19 \times 10^{-6}$; Turekian and Wedepohl, 1961). The depth variations in {Mo} cannot be explained by a change in mineralogy or in the organic matter content since the concentrations of

Al and organic C remained relatively constant with sediment depth (Fig. 4m). The AVS profile in Lake 1 sediments displays a subsurface maximum at 5 cm depth (Fig. 4e). It should be noted that low pH values (pH ~ 5.7) preclude the formation of authigenic Mn oxyhydroxides in the sediments of this lake (Laforte *et al.*, 2005).

3.2. Seasonally anoxic basins (Lakes 2, 3 and 4)

In contrast to those in Lake 1, the [Mo] profiles in the three lakes having an anoxic hypolimnion did not display sharp concentration gradients (Fig. 3a-c). In the same lakes, dissolved sulfide was measurable above the sediment-water interface (Fig 3g-i), consistent with anoxic bottom water. Dissolved Fe concentrations were lower than 3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in the highly sulfidic porewater of Lake 4 (Fig. 3f,i) but reached much higher values in Lakes 2 and 3 (Fig. 3d,e). The [Fe] and [Mn] profiles in Lakes 3 and 4 did not show any significant recycling of these elements at the vicinity of the sediment-water interface (Fig. 3e,f). The {Mo} profiles in the three seasonally anoxic lakes displayed no sharp enrichment at the sediment-water interface, again in contrast with that of Lake 1 (Fig. 4a-d). Solid phase Mo increased with depth below the sediment-water interface, reached a maximum between 2 and 7 cm, and then decreased and remained nearly constant below 10-15 cm depth. The {Fe} profiles in Lakes 3 and 4, as well as that of AVS in Lake 4, revealed maximum values between 5 and 10 cm depth (Fig. 4g-h). Organic C and Al concentrations in the sediments varied little with depth, except in Lake 4 where the organic C increased sharply below 15 cm depth as Al concentrations decreased (Fig. 4n-p).

3.3. Speciation of dissolved molybdenum

Our calculations with the code MINEQL+ predict that $\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{-2}$ were the prevalent species (85-95% of total dissolved Mo) only in the overlying water of Lake 3 where $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ was greater than 10 μM (Fig. 3h). In contrast, in the porewater and overlying water of Lakes 1 and 2, as well as in the porewater of Lake 3 where $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ was lower (Figs. 2g-i and 3g-h), MoO_4^{2-} was predicted to be a major species (40-90% of total dissolved Mo). As for Lake 4, where $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ showed the highest values (Fig. 3i), Mo speciation was dominated by molybdates ($[\text{MoO}_4^{2-}] \approx 40\%$ and $[\text{CaMoO}_4] + [\text{MgMoO}_4] \approx 60\%$), with the $\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{-2}$ species being less than 1%. These results can be rationalized if one considers that the $\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{-2}:\text{MoO}_4^{2-}$ molar ratio increases with $[\text{HS}^-]^x$ and $[\text{H}^+]^x$. It should be noted that the abundances of Mo(VI) species changed little,

whether or not the reduction of Mo(VI) to Mo (IV) was allowed to occur, since the code predicts that if Mo(VI) reduction is allowed, $[\text{Mo(VI)}] \gg [\text{Mo(IV)}]$ in all cases.

3.4. Sediment dating

Profiles of $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ and ^{137}Cs (Fig. 4q-t) were used as described below to determine sediment mass accumulation rates (ω ; Table 1) and sediment age. The $^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ profiles of Lakes 1, 2 and 4 were interpreted with the constant rate of supply model (Robbins, 1978), assuming that sediment mixing was negligible, and precision on dates was calculated by propagation of errors (Binford, 1990). The assumption of negligible mixing in sediments of Lakes 1 and 2 has been discussed in Gallon *et al.* (2005, 2006); this assumption is also coherent with the seasonal development of an anoxic hypolimnion in Lake 4. The sedimentary record of ^{137}Cs in Lake 2 displays a sharp subsurface peak whose position, according to the ^{210}Pb geochronology, is consistent (± 1 yr) with the maximum fallout of ^{137}Cs from nuclear weapons in 1963. As reported in Gallon *et al.* (2006), however, ^{210}Pb geochronology is not applicable to the upper 9 cm of the sedimentary column in Lake 3, presumably due to temporal variation in ^{210}Pb sedimentation caused by recent anthropogenic acidification of the water column. We therefore assumed for this lake that ω remained constant and we calculated its value from the position of the sharp ^{137}Cs peak (Fig. 4s). The ω value thus determined ($3.71 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; Table 1) is very similar to that ($3.88 \text{ mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) obtained from a least-squares fit of the $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ as a function of cumulative mass of sediments (m_c) below 9 cm depth (Fig. 4s).

4. DISCUSSION

4.1. Modeling porewater Mo profiles

Porewater $[\text{Mo}]$ profiles such as those shown in Fig. 2 are the net result of transport of dissolved Mo in the porewater as well as of reactions that release Mo from the solid phase to the porewater or that remove it from the porewater. Modeling these $[\text{Mo}]$ profiles, which are sensitive indicators of reactions that occur in the solid phase, can reveal several aspects of these reactions and improve our understanding of Mo diagenesis. Our modeling effort was limited to the profiles measured in Lake 1 (Fig. 2a-c) since those obtained for the seasonally anoxic Lakes 2, 3 and 4 (Fig. 3a-c) do not show any steep Mo concentration gradients. Assuming that the $[\text{Mo}]$ profiles were at steady state, and neglecting advective fluxes due to sediment compaction and

groundwater flow (Gallon *et al.*, 2004), the vertical distribution of dissolved Mo in the sediments can be described by the following one-dimensional mass conservation equation (Boudreau, 1997):

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

where x is depth (cm; positive downward from the sediment water interface), ϕ is sediment porosity, t is time (s), D_s is the effective diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), D_B is the biodiffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $[\text{Mo}]_{\text{burrow}}$ is the concentration of dissolved Mo in the burrows of benthic animals (mol cm^{-3} of porewater), which we assume to be identical to that in the water overlying the sediments, $[\text{Mo}]$ is the concentration of porewater Mo (mol cm^{-3}), α is the bioirrigation coefficient (s^{-1}), and $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$ is the net reaction rate (mol cm^{-3} of whole sediment s^{-1}) of porewater Mo production ($R_{\text{net}}^{\text{Mo}} > 0$) or consumption ($R_{\text{net}}^{\text{Mo}} < 0$). We assumed that the time scale of temporal changes in the $[\text{Mo}]$ profiles is long relative to Mo reaction rates (Morford *et al.*, 2007).

Equation 1 has been solved numerically for $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$ using the computer code PROFILE (Berg *et al.*, 1998) for the average ($n=3$) $[\text{Mo}]$ profile obtained in sediments of Lake 1 for each of the sampling periods. PROFILE determines the minimum number of equally spaced depth intervals needed to fit a measured $[\text{Mo}]$ profile with parabola sections, based on the least squares criterion. Assuming piecewise-constant functions, PROFILE defines a limited number of sediment layers with uniform values of $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$. The option to combine adjacent layers with proximal $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$ values is determined statistically with the constraint that the quality of the fit should not be reduced. This procedure allows an objective selection, among several possible solutions, of the one that gives the simplest $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$ profile.

In this calculation, we assumed (based on speciation calculations) that MoO_4^{-2} was the dominant Mo species in the porewater of Lake 1 and that D_s is given by $\phi^2 D_w$ (Berner, 1980),

where D_w is the tracer diffusion coefficient of MoO_4^{2-} at 4°C ($5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) corrected for *in situ* temperature with the Stokes-Einstein equation (Li and Gregory, 1974). The value used for the biodiffusion coefficient ($D_B = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; Gallon *et al.*, 2004) was estimated by considering the sparse benthic community of 1690 ± 180 animals m^{-2} in Lake 1, the major taxon being the chironomid *Sergentia coracina* (1080 ± 140 individuals per m^2 ; Hare *et al.*, 1994), and biodiffusion coefficients determined by Matisoff and Wang (2000) for chironomids. We also assumed (as in Gallon *et al.*, 2004), that the bioirrigation coefficient decreased linearly from α^0 at the sediment water interface to zero at 10 cm depth, since chironomids are generally not found below this sediment depth (Matisoff and Wang, 1998). Equation 2 was used to estimate α^0 (Boudreau, 1984):

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

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

Fitting of measured data by PROFILE is very good ($r^2 = 0.90-0.97$) (Fig. 2m-o). The model consistently defined three zones: an intermediate zone where porewater Mo is produced (zone No 2) positioned between two zones where porewater Mo is consumed, one (zone No 1) located close to the sediment water interface, and the other one (zone No 3) located below 2 cm depth. The net reaction rate values ($R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$) obtained for each zone and time period are given in Table 3 for Lake 1. No $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$ were obtained for the seasonally anoxic Lakes 2-4 because their [Mo] profiles did not show any significant [Mo] gradients.

4.2. Effect of Mo authigenesis on the sedimentary record

Since sediment bioturbation was negligible in our lakes, the {Mo} that we measured ($\{\text{Mo}\}_{\text{measured}}$) can be considered as the sum of the Mo concentration in the settling particles deposited at the sediment surface ($\{\text{Mo}\}_{\text{deposited}}$) and that contributed by diagenetic reactions that

add Mo to or remove it from the solid phase during sediment burial ($\{\text{Mo}\}_{\text{diagenetic}}$). The contribution of diagenesis can be calculated as follows (Laforte *et al.*, 2005):

$$R_{\text{net}}^{\text{Mo}} = \phi \left(\frac{d[\text{Mo}]}{dt} \right)_{\text{reaction}} = -m \left(\frac{d\{\text{Mo}\}}{dt} \right)_{\text{reaction}} \quad (3)$$

where the subscript "reaction" indicates reaction rates in solution and solid phases. From Eqn. 3:

$$d\{\text{Mo}\} = - \frac{R_{\text{net}}^{\text{Mo}}}{m} dt = - \frac{R_{\text{net}}^{\text{Mo}}}{m v_s} dx \quad (4)$$

and:

$$\{\text{Mo}\}_{\text{diagenetic}} = - \int_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{\text{net}}^{\text{Mo}}}{m v_s} dx \approx - \sum_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{\text{net}}^{\text{Mo}}}{m v_s} \Delta x \quad (5)$$

where x_i is the depth of a sediment layer and v_s is the sedimentation rate (cm yr^{-1}). $\{\text{Mo}\}_{\text{diagenetic}}$ can be viewed as the solid Mo concentration gained or lost by a layer of sediment during its burial. In calculating $\{\text{Mo}\}_{\text{diagenetic}}$ with Eqn. 5, we used average values of $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$ obtained for the three sampling dates. Subtracting $\{\text{Mo}\}_{\text{diagenetic}}$ from $\{\text{Mo}\}_{\text{measured}}$, we obtained the Mo concentration in the settling particles at the time of deposition ($\{\text{Mo}\}_{\text{deposited}}$); the reconstructed profile of $\{\text{Mo}\}_{\text{deposited}}$ is shown in Fig. 4a (grey circles).

The contribution of $\{\text{Mo}\}_{\text{diagenetic}}$ represents 22, 43 and 24% of $\{\text{Mo}\}_{\text{measured}}$ at 0.25, 0.75 and 1.25 cm, respectively, and less than 14% below this horizon (Fig. 4a). For the seasonally anoxic lakes, we assumed that $\{\text{Mo}\}_{\text{diagenetic}}$ is negligible. The validity of this assumption is supported by the absence of steep concentration gradients of porewater Mo during the anoxic period (Fig. 3a-c) and by the results for Lake 1 which suggest that the effect of diagenesis should be small during the intermittent period between two anoxic events. As a result, we consider that the excess $\{\text{Mo}\}$ above a background value given by the constant $\{\text{Mo}\}$ at the bottom of the cores (Fig. 4a-d) is not an enrichment due to diagenesis but, rather, an anthropogenic contribution.

4.3 Inputs of Mo to the sediment

The present-day total flux responsible for Mo accumulation in the sediments (J_{acc}^{Mo}) of Lake 1 is the sum of the fluxes of Mo deposited at the sediment surface with settling particles (J_{dep}^{Mo}) and those of dissolved Mo across the sediment water interface by molecular diffusion (J_D^{Mo}), bioirrigation (J_I^{Mo}) and bioturbation (J_B^{Mo}):

$$J_{acc}^{Mo} = J_{dep}^{Mo} + J_D^{Mo} + J_I^{Mo} + J_B^{Mo} \quad (6)$$

The values of J_D^{Mo} , J_I^{Mo} and J_B^{Mo} obtained as output of the code PROFILE when modeling the [Mo] profiles of Lake 1 are shown in Table 3. The present-day value of $J_{dep}^{Mo} = 1.63 \times 10^{-17}$ mol $cm^{-2} s^{-1}$ for this lake was obtained by multiplying the sediment mass accumulation rate (ω) obtained from the ^{210}Pb geochronology for the top 0.5 cm sediment layer by the value of $\{Mo\}_{deposited}$ in this sediment layer. Comparison of the various flux values indicates that the contribution of J_D^{Mo} , J_I^{Mo} and J_B^{Mo} to the present-day J_{acc}^{Mo} is either small or negligible (Table 3). The various flux values and their signs demonstrate that Mo is delivered to sediments only in particulate forms in Lake 1 and that a small proportion (about 10%) is returned to the overlying water after deposition. The absence of [Mo] gradients at the sediment-water interface in Lakes 2, 3 and 4 (Fig. 3a-c) indicates that Mo is also delivered in particulate forms to the sediments of these lakes.

4.4. Chronology of Mo depositional fluxes and sources of anthropogenic Mo

The flux of anthropogenic Mo (J_{anth}^{Mo}) delivered at the sediment surface can be calculated with Eqn. 7, which includes a term to remove the lithogenic component from $\{Mo\}_{deposited}$:

$$J_{anth}^{Mo} = \left[\{Mo\}_{deposited} - \{Al\}_{measured} \left(\frac{\{Mo\}}{\{Al\}} \right)_{crust} \right] \omega \quad (7)$$

where $\{Al\}_{\text{measured}}$ is the measured concentration of sedimentary Al and $(\{Mo\}/\{Al\})_{\text{crust}}$ is the Mo/Al molar ratio in the earth's crust. In the calculation of $J_{\text{anth}}^{\text{Mo}}$ with Eqn. 7, we assumed that $(\{Mo\}/\{Al\})_{\text{crust}}$ is 9×10^{-6} (Turekian and Wedepohl, 1961; Morford and Emerson, 1999) and that, for Lakes 2, 3 and 4, $\{Mo\}_{\text{deposited}} = \{Mo\}_{\text{measured}}$.

The amount of anthropogenic Mo per unit area and unit time ($J_{\text{anth}}^{\text{Mo}}$) at the sampling site comprises Mo delivered to the lake surface by atmospheric deposition as well as Mo delivered to the site by processes specific to a lake basin (e.g., sediment focusing, erosive inputs from drainage basin, loss of material via lake outflow). To correct for these processes and allow comparison among lakes or basins, we estimated the Mo atmospheric deposition flux ($J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$) with the following equation (Kada and Heit, 1992):

$$J_{\text{atm}}^{\text{Mo}} = J_{\text{anth}}^{\text{Mo}} \frac{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{atm}}}{{}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}} \quad (8)$$

where ${}^{210}\text{Pb} I_{\text{atm}}$ is the cumulative atmospheric input of ${}^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ in the area of study, which is assumed to be identical to the ${}^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ inventory (0.44 Bq cm^{-2}) in soils of the Precambrian Shield in Eastern Ontario (Cornett *et al.*, 1984), and ${}^{210}\text{Pb} I_{\text{sed}}$ is the inventory of ${}^{210}\text{Pb}_{\text{un}}$ measured in the sedimentary column at the sampling site. Such a correction implies that the processes that control Mo and ${}^{210}\text{Pb}$ deposition to the sediments act similarly.

The chronology of $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ in Lake 1 indicates that atmospheric deposition of Mo progressively increased from the beginning of the 20th century to the early 1970s and then decreased for the next two decades (Fig. 5a). The $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ value at the top of the core suggests that Mo deposition increased again sharply after 1995. Combustion of coal and oil in electric power plants and industries and for home heating are known to be major sources of atmospheric Mo emission in various parts of the world (Straughan *et al.*, 1978; Nriagu and Pacyna, 1988; Pacyna and Pacyna, 2001). In the Province of Québec, coal was used extensively for house heating and for industrial purposes until the 1950s, after which time a shift occurred to oil and natural gas.

Given that Lake 1 is only 40 km from a city, the observed trend from the beginning of the 20th century to the 1970s is partly related to increased fuel combustion for domestic and industrial purposes in the greater Quebec City area during this time period. Lake 1 is also likely affected by Mo emissions from coal-fired power plants located in Southern Ontario and in the Eastern/Midwest USA since measurements of stable Pb isotopes indicated that Lake 1 is strongly affected by long-range transport of lead from these areas; up to 50% of the anthropogenic Pb deposited in Lake 1 sediments originated from the Eastern/Midwest USA (Gallon *et al.*, 2005). The decrease in $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ values from the 1970s to about 1995 is likely the result of a decrease in coal combustion and in industrial emissions in Canada and the USA as a result of more stringent regulations and improved technology. The high depositional flux of Mo recorded in the sediment deposited after 1995 may be due to coal burning, which significantly increased again in recent years to satisfy energy demands in Ontario and the USA. (Energy Statistics Handbooks, 2006; Freme 2005).

In Lakes 2 and 3, located within 25 km from Rouyn-Noranda, $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ increased substantially during the 20th century to reach maximum values in the early 1980s, and then decreased by approximately 70% (Fig. 5b). These temporal variations are consistent with the history of operation of the Rouyn-Noranda smelter implemented in 1927, which increased progressively its production since then, while reducing its emissions of trace elements after the early 1980s. As an example, the record of estimated atmospheric emissions of Pb (those of Mo are not documented) from the smelter (inset in Fig. 5b) shows a sharp decrease in Pb emissions by more than 90% starting around 1980. Our conclusion that this smelter was a significant source of Mo contamination is in agreement with the study of Telmer *et al.* (2004), which demonstrated that the concentration of Mo deposited in the snowpack decreases exponentially with distance from the smelter.

The highest depositional flux of atmospheric Mo was recorded in Lake 4 (Fig. 5c). In this lake, located only 8 km from Murdochville, the temporal variation in $J_{\text{atm}}^{\text{Mo}}$ also appears closely interrelated to the history of the local smelter; production began in 1955 and increased progressively until the smelter was shut down between 1982 and 1983 and between 1987 and

1989. When the smelter restarted production in 1989, atmospheric emissions of metals were reduced as a result of technological improvements; the smelter closed down in April 2002. Consistently, the depositional flux of atmospheric Mo in Lake 4 increased significantly in the mid-20th century, reached a maximum during the 1980s and then decreased in recent years.

4.5. Reactions controlling porewater Mo distribution

To constrain the reactions involving Mo in lake sediments, we use our porewater and sediment concentration profiles, the Mo concentration in the Fe-rich diagenetic material collected on Teflon sheets, as well as thermodynamic calculations.

4.5.1 Oxidic environments

The porewater results for the perennially oxic Lake 1 indicate that Mo was removed from porewater either just below the sediment-water interface (Fig. 2a and 2c) or in the nepheloid layer (Fig. 2b). At all sampling dates, the depth of Mo removal coincided with that of Fe removal following Fe(II) oxidation and its precipitation as authigenic Fe oxyhydroxides. An intense Fe recycling in the sediment of this lake is revealed by a sharp subsurface {Fe} peak (Fig. 4e). It is interesting to note that the Mo:Fe molar ratio in the top 1 cm of sediment (7×10^{-5}) is very similar to the mean Mo:Fe molar ratio found in the Fe-rich diagenetic material deposited on Teflon sheets ($6.3 \pm 0.2 \times 10^{-5}$).

To investigate if adsorption of Mo to authigenic Fe oxyhydroxides could be responsible for Mo removal from porewater and for the subsurface {Mo} maximum, we used the two-layer version of the surface complexation model (DLM; Dzombak and Morel, 1990) to compute the {Mo}:{Fe} molar ratio predicted under Lake 1 geochemical conditions at the depths where dissolved Mo removal occurred (i.e., at -0.5 cm, 1.5 cm and -0.5 cm in July 03, September 03 and August 04, respectively; see Fig. 2). This calculation was carried out using the code MINEQL+, which includes in its thermodynamic database the intrinsic adsorption constants for H⁺ adsorption (Table 2) along with the specific surface area ($600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the concentration of adsorption sites ($0.205 \text{ mol mol}^{-1}$ of ferrihydrite) suggested by Dzombak and Morel (1990) for ferrihydrite. We updated the MINEQL+ database with the intrinsic constants determined recently by Gustafsson (2003) for the adsorption of molybdate on ferrihydrite (Table 2); this author used the

same characteristics of ferrihydrite (density of sites, specific surface area and intrinsic acidity constants) as Dzombak and Morel (1990) for extracting his Mo intrinsic adsorption constants.

This thermodynamic exercise, performed individually for each replicate porewater pH value, predicts a mean (\pm SD) Mo:Fe molar ratio of $1.5 \pm 0.8 \times 10^{-4}$. The 2-fold difference between predicted and measured Mo:Fe molar ratios can be due to small differences in surface characteristics (e.g., density of sites, specific surface area, intrinsic adsorption constants) between laboratory-derived ferrihydrite and the natural Fe oxyhydroxides of Lake 1. Alternatively, the difference could be due to the fact that the kinetics are too slow to reach equilibrium for Mo adsorption on natural Fe oxyhydroxides. This could occur if, for example, large amounts of organic matter associated with the natural Fe oxyhydroxides (e.g., the organic C:Fe mean molar ratio observed on the Teflon sheets was 2.6 ± 0.3) would inhibit Mo from reaching adsorption sites on ferrihydrite. Collectively, however, our observations strongly indicate that the adsorption of Mo on ferrihydrite was responsible for porewater Mo removal and for the {Mo} maximum in the surface sediment (Fig. 4a) of Lake 1. Moreover, the positions of the [Mo] peaks, corresponding to depths where Fe was reduced and $\sum S(-II)$ was either undetectable or close to detection limit (Fig. 2), consistently suggest that Mo was released to porewater by the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides. Thus, Mo and Fe cycling were closely coupled in this lake.

If we assume that equilibrium was not attained for the adsorption of Mo to Fe oxyhydroxides, the values of $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$ in zone 1 can provide information on the rate constant for this reaction. Since $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$ in this zone is the net result of Mo production and consumption, it can be written:

$$R_{\text{net}}^{\text{Mo}} = \left[N_{\text{av,Fe}} R_{\text{red}}^{\text{Fe}} \right] - \left[k_{\text{ads}}^{\text{Mo}} \left([\text{MoO}_4^{2-}] m\{\text{Fe-ox}\} \right)_{\text{av}} \right] \quad (9)$$

where the two terms on the right-hand side represent the rate expressions for Mo release from Fe oxyhydroxide reductive dissolution and Mo adsorption to Fe oxyhydroxides, respectively. The subscript "av" indicates that average values over the depth of the zone considered are used, since $R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$ are piece-wise constants. In Eqn. 9, $R_{\text{red}}^{\text{Fe}}$ (mol cm^{-3} of whole sediment s^{-1}) is the rate of

reductive dissolution of Fe oxyhydroxides, $k_{\text{ads}}^{\text{Mo}}$ (cm^3 of porewater $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) is the apparent rate constant for the adsorption of Mo on Fe oxyhydroxides, $\{\text{Fe-ox}\}$ (mol g^{-1}) is the concentration of authigenic Fe oxyhydroxides, N_{Fe} is the Mo:Fe molar ratio in the authigenic Fe oxyhydroxides and m (g cm^{-3} of whole sediment) is the dry bulk density.

The rate constant $k_{\text{ads}}^{\text{Mo}}$ was estimated for Lake 1 at each sampling date as follows. Both $\{\text{Fe-ox}\}$ and the adsorbed Mo were estimated as the excess concentration over the constant background values measured below 15.5 cm depth. The computer code PROFILE was used to estimate $R_{\text{net}}^{\text{Fe}}$, the net reaction rate of porewater Fe production or consumption, by fitting the [Fe] profiles shown in Fig. 2 (see the electronic annex EA-3 for a display of the fitting). We further assumed that $R_{\text{net}}^{\text{Fe}}$ at depths corresponding to zone 1 for Mo was identical to $R_{\text{red}}^{\text{Fe}}$, i.e., that there was no loss of Fe(II) from the porewater by adsorption or precipitation, an assumption supported by undersaturation of the porewater with respect to $\text{FeS}_{(\text{s})}$, $\text{FeCO}_{3(\text{s})}$ and $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. The values of m were obtained by weighting dry sediments from a known whole sediment volume and those of $[\text{MoO}_4^{2-}]$ were provided by the code MINEQL+. The values of $k_{\text{ads}}^{\text{Mo}}$ obtained for July and September 2003 and August 2004 range between 8 and 90 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, with an average of 36 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Table 3). To our knowledge, no other studies reported values of $k_{\text{ads}}^{\text{Mo}}$ for Mo adsorption on Fe oxyhydroxides in sediments. However, Zhang and Sparks (1989) determined in pressure-jump laboratory experiments that the rate constant for the rate-controlling process in the adsorption of MoO_4^{2-} on goethite is $1.9 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, a value that is 1 to 2 orders of magnitude larger than our field-derived values. The range of values that we obtain for $k_{\text{ads}}^{\text{Mo}}$ is similar to that obtained for the rate constant for the adsorption of Pb on Fe oxyhydroxides ($k_{\text{ads}}^{\text{Pb}} = 10\text{-}160 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) reported by Gallon *et al.* (2004).

Association of Mo with Mn oxyhydroxides, generally inferred from similarities between $\{\text{Mo}\}$ and $\{\text{Mn}\}$ profiles, is well documented (e.g., Bertine and Turekian, 1973; Crusius *et al.*, 1996; Sundby *et al.*, 2004), whereas that of Mo with Fe oxyhydroxides is rarely assumed. In an attempt to clarify the relative importance of Fe and Mn oxyhydroxides for binding Mo, we

assumed adsorptive equilibrium of ferrihydrite and poorly crystallized Mn oxyhydroxides with free molybdate concentrations and we calculated the Mo:Fe and Mo:Mn molar ratios predicted by the surface complexation model (SCM) as a function of pH. These calculations were carried out with the code HYDRAQL (Papelis *et al.*, 1988) at an ionic strength of 0.1M (using KCl 0.1 M as the inert electrolyte) and at two MoO_4^{2-} concentrations: 0.26 nM (average value at the sediment-water interface of Lake 1) and 100 nM (a value typical of seawater; Morford *et al.*, 2007). To calculate the Mo:Fe molar ratios, we used, as above, the DLM (Dzombak and Morel, 1990) and the intrinsic adsorption constants derived by Gustafsson (2003) (see Table 2). To calculate the Mo:Mn molar ratios, we used the consistent dataset of intrinsic acidity and adsorption (for K^+ and MoO_4^{2-}) constants derived by Balistrieri and Chao (1990) for use with the Triple Layer Model (TLM); we also adopted the values of specific surface area ($290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and anion site density (2.9 mol kg^{-1}), as well as the inner ($240 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$) and outer ($20 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2}$) capacitance used by Balistrieri and Chao (1990) to extract their intrinsic adsorption constants.

Figure 6 shows that the predicted Mo:Mn and Mo:Fe molar ratios depend strongly on pH. The stronger association of Mo with the Fe and Mn oxyhydroxides at low pH could partly explain the fact that dissolved Mo concentrations in freshwater environments are lower than in marine systems. Given its strong association with Fe and Mn oxyhydroxides at low pH, Mo cannot be considered a conservative element in freshwater, as it is usually the case in seawater. As a last point, Fig. 6 indicates that at the pH of seawater, Mo could be adsorbed more strongly by ferrihydrite than by manganese oxides. The predicted Mo:Mn molar ratio at pH 7.8 and $[\text{MoO}_4^{2-}]$ of 100 nM, typical of seawater, is 1×10^{-4} ; this value is of the same order of magnitude, but lower than those reported for marine sediments and ferromanganese nodules (3.7×10^{-4} to 25×10^{-4} ; Shimmield and Price, 1986; Sundby *et al.*, 2004). It could be explained if a part of the Mo was associated with Fe oxyhydroxides in marine systems.

4.5.2. Anoxic environments

Several mechanisms have been invoked to explain the removal of porewater Mo under anoxic conditions. One possibility is the formation of discrete solids, e.g., $\text{MoS}_{2(s)}$ (Amrhein *et al.*, 1993; van der Weijden *et al.*, 1990). Figures 2j-1 and 3j-1 show the ion activity product (IAP) profile for the formation of $\text{MoS}_{2(s)}$ (Table 2) defined as:

$$\text{IAP} = (\text{MoO}_4^{2-}) (e)^2 (\text{H}^+)^6 (\text{HS}^-)^2 \quad (10)$$

where e denotes the electron and (X) the activity of species X . Comparison of these IAP profiles with the formation constant of $\text{MoS}_{2(s)}$ (Table 2; vertical lines in Figs. 2j-l and 3j-l) indicates that the porewater are in all cases oversaturated by 3-6 orders of magnitude with respect to the formation of this solid when sulfide concentrations are measurable. Similar comparisons between IAP and formation constants (Table 2) of other minerals, such as $\text{MoS}_{3(s)}$, $\text{MoO}_{3(s)}$, $\text{H}_2\text{MoO}_{4(s)}$, $\text{K}_2\text{MoO}_{4(s)}$, $\text{MgMoO}_{4(s)}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_{4(s)}$, $\text{Na}_2\text{Mo}_7\text{O}_{2(s)}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})_{2(s)}$, $\text{CaMoO}_{4(s)}$ and $\text{FeMoO}_{4(s)}$ indicate that the porewater of all lakes are largely (4 to 10 orders of magnitude) undersaturated with respect to these solids, and thus that these solids cannot be formed. It should be noted that to test the saturation state of porewater with respect to Mo(VI) solids, we assumed in the speciation calculations that all Mo remained as Mo(VI), i.e., we did not allow any reduction of Mo(VI) in MINEQL+. Thus, these results taken together indicate that formation of $\text{MoS}_{2(s)}$ is thermodynamically possible and that it is the only discrete Mo solid that could have been formed.

Figure 2a-c indicate consistently that Mo is progressively removed from porewater of Lake 1 below 1-2 cm depth and that the depth intervals where Mo consumption occurs coincide grossly with increases in $\sum\text{S}(-\text{II})$ and supersaturation of porewater with respect to $\text{MoS}_{2(s)}$. It would be tempting to conclude from these data that precipitation of $\text{MoS}_{2(s)}$ is occurring. However, Fig. 3j-l show that, even if the degree of supersaturation of the porewater with respect to $\text{MoS}_{2(s)}$ is of the same order of magnitude in the seasonally anoxic lakes as in Lake 1 and the sulfide concentrations are of the same order of magnitude and sometimes higher than in Lake 1, Mo is not removed from the porewater (Fig. 3a-3c) of Lakes 2, 3 and 4. Furthermore, the degree of supersaturation with respect to $\text{MoS}_{2(s)}$ is large (3-6 orders of magnitude) in all lakes, an unexpected result if precipitation of this solid was occurring. Thus, the results from the perennially oxic and seasonally anoxic lakes, taken together, indicate that the consumption of porewater Mo, when observed, does not result in the precipitation of the discrete solid phase $\text{MoS}_{2(s)}$. Such a conclusion is in agreement with Vorlicek *et al.* (2004) who showed that solution supersaturated with respect to $\text{MoS}_{2(s)}$, produces no precipitate after 40 days.

Several other mechanisms have been proposed to explain Mo retention in sulfidic environments; they include adsorption or coprecipitation with iron sulfide ($\text{FeS}_{(s)}$) or pyrite (Helz *et al.*, 1996; Bostik *et al.*, 2003; Helz *et al.*, 2004; Vorlicek *et al.*, 2004) and covalent bonding with O-S groups of organic matter (Tribovillard *et al.* 2004; 2006). The presence of {Mo} peaks (Fig. 4a and 4d) at approximately the same depths as AVS peaks (Fig. 4e and 4h) in Lakes 1 and 4 (the only two lakes for which AVS measurements are available) would support a mechanism involving Mo fixation to $\text{FeS}_{(s)}$. There is no evidence of such a fixation in the Mo porewater profiles of Lake 4 at the sampling time but this can be due to the fact that porewater and solid phase profiles are recording processes occurring at different time scales. In any case, our data are too limited to be conclusive on this mechanism of fixation.

5. CONCLUSIONS

Sediments from the four lakes studied are enriched in Mo relative to crustal abundance. Mo is essentially delivered with settling particles to the sediments of all lakes and not through diffusion across the sediment-water interface. In the lake having a perennially oxic hypolimnion, Mo is remobilized from the sediment by reductive dissolution of Fe oxyhydroxides and a small proportion is released to the overlying water. According to the porewater profiles, no such loss to the overlying water occurred in the other lakes which had an anoxic hypolimnion at sampling time. The proportion of total solid phase Mo due to authigenesis was small in all lakes, as demonstrated by the application of a reaction-transport diagenetic model to the Mo porewater profiles of the perennially oxic lake and by the absence of sharp [Mo] gradients in the porewater of the other lakes. Most of the observed Mo enrichments in the sediments are therefore due to anthropogenic inputs. The important sources of Mo contamination appear to be atmospheric emissions from non-ferrous metal smelters and coal burning. Thus the use of Mo as a paleoredox tracer in freshwater and coastal marine environments requires that the influence of human activities on the sedimentary record be considered.

Acknowledgements—We thank L. Rancourt, R. Rodrigue and P. Fournier for research assistance, L. Hare for his comments and the Canadian Natural Sciences and Engineering Research Council and the Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies for grants to C.G. and A.T.

Table 1. Locations and characteristics of the study sites.

Lake	1 (Tantaré)	2 (Vose)	3 (Despériers)	4 (Holland)
Location	47°04'N 71°32'W	48°28'N 78°50'W	48°11'N 79°09'W	48°56'N 65°25'W
Geological region	Can. Shield	Can. Shield	Can. Shield	Appalachian
Altitude (m)	450	350	418	475
Sampling depth (m)	15	17	14	11
Hypolimnion at sampling time	oxic	Anoxic	anoxic	anoxic
pH (water column)	5.3-5.6	6.4-6.7	5.9	8.5
Sediment mass accumulation rate (ω ; mg cm ⁻² yr ⁻¹)	3.5-6.7	7.8-16.4	3.8	4.5-15.7

Table 2. Equilibrium constants and corresponding reactions relevant to this study.

Reaction	Log K	Ref.
$1 \text{ H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{HMoO}_4^-$	4.299	Schecher and McAvoy, 1998
$2 \text{ H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{MoO}_4$	8.164	Schecher and McAvoy, 1998
$8 \text{ H}^+ + 7 \text{ MoO}_4^{2-} = 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	52.990	Schecher and McAvoy, 1998
$9 \text{ H}^+ + 7 \text{ MoO}_4^{2-} = 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	59.377	Schecher and McAvoy, 1998
$10 \text{ H}^+ + 7 \text{ MoO}_4^{2-} = 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	64.169	Schecher and McAvoy, 1998
$11 \text{ H}^+ + 7 \text{ MoO}_4^{2-} = 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$	67.405	Schecher and McAvoy, 1998
$12 \text{ H}^+ + 8 \text{ MoO}_4^{2-} = 6 \text{ H}_2\text{O} + \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	71.62	Yagasaki <i>et al.</i> , 1987
$13 \text{ H}^+ + 8 \text{ MoO}_4^{2-} = 6 \text{ H}_2\text{O} + \text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$	73.38	Yagasaki <i>et al.</i> , 1987
$15 \text{ H}^+ + 8 \text{ MoO}_4^{2-} = 6 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}^-$	76.34	Yagasaki <i>et al.</i> , 1987
$\text{Ca}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} = \text{CaMoO}_4$	2.570	Essington, 1992
$\text{Mg}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} = \text{MgMoO}_4$	2.958	Essington, 1992
$\text{K}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{KMoO}_4^-$	1.29	Essington, 1992
$\text{Na}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{NaMoO}_4^-$	1.66	Essington, 1992
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HS}^- = \text{MoO}_3\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	12.21*	Erickson and Helz, 2000
$\text{MoO}_4^{2-} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ HS}^- = \text{MoO}_2\text{S}_2^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	24.03*	Erickson and Helz, 2000
$\text{MoO}_4^{2-} + 3 \text{ H}^+ + 3 \text{ HS}^- = \text{MoOS}_3^{2-} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	36.05*	Erickson and Helz, 2000
$\text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ HS}^- = \text{MoS}_4^{2-} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	47.95*	Erickson and Helz, 2000
$2 \text{ H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_{3(s)}$	8.000	Schecher and McAvoy, 1998
$2 \text{ H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} + 2 \text{ Na}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Mo}_7\text{O}_{2(s)}$	16.597	Schecher and McAvoy, 1998
$2 \text{ H}_2\text{O} + \text{MoO}_4^{2-} + 2 \text{ Na}^+ = \text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})_{2(s)}$	-1.224	Schecher and McAvoy, 1998
$2 \text{ H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{MoO}_{4(s)}$	12.877	Schecher and McAvoy, 1998
$\text{Ca}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} = \text{CaMoO}_{4(s)}$	7.950	Schecher and McAvoy, 1998
$\text{Fe}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} = \text{FeMoO}_{4(s)}$	10.091	Schecher and McAvoy, 1998
$2 \text{ K}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{K}_2\text{MoO}_{4(s)}$	-3.262	Schecher and McAvoy, 1998
$\text{Mg}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} = \text{MgMoO}_{4(s)}$	1.850	Schecher and McAvoy, 1998
$2 \text{ Na}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{Na}_2\text{MoO}_{4(s)}$	-1.490	Schecher and McAvoy, 1998
$\text{MoO}_4^{2-} + 5 \text{ H}^+ + 3 \text{ HS}^- = \text{MoS}_{3(s)} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	50.55	Helz <i>et al.</i> , 1996
$\text{MoO}_4^{2-} + 2 \text{ e} + 6 \text{ H}^+ + 2 \text{ HS}^- = \text{MoS}_{2(s)} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	59.27	Bostick <i>et al.</i> , 2003
$\equiv\text{FeOH}_2^+ = \equiv\text{FeOH} + \text{H}^+$	-7.29	Dzombak and Morel, 1990
$\equiv\text{FeOH} = \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93	Dzombak and Morel, 1990
$\equiv\text{FeOH} + \text{MoO}_4^{2-} = \equiv\text{FeOHMoO}_4^{2-}$	3.14	Gustafsson, 2003
$\equiv\text{FeOH} + \text{MoO}_4^{2-} + 2 \text{ H}^+ = \equiv\text{FeOMo}(\text{OH})_5 + \text{H}_2\text{O}$	17.96	Gustafsson, 2003
$\equiv\text{MnOH}_2^+ = \equiv\text{MnOH} + \text{H}^+$	0.8	Balistreri and Chao, 1990
$\equiv\text{MnOH} = \equiv\text{MnO}^- + \text{H}^+$	-3.8	Balistreri and Chao, 1990
$\equiv\text{MnOH} + \text{K}^+ = \equiv\text{MnO}^- + \text{K}^+ + \text{H}^+$	-2.7	Balistreri and Chao, 1990
$\equiv\text{MnOH} + \text{MoO}_4^{2-} + 2 \text{ H}^+ = \equiv\text{MnHMoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	18.7	Balistreri and Chao, 1990

§ For the adsorption reactions, "≡" refers to adsorption sites, and the equilibrium constants are intrinsic constants.

* Recalculated from Erickson and Helz (2000) using $\text{H}_2\text{S} = \text{HS}^- + \text{H}^+$; $\log K = -7.0$.

Table 3. Modeling results for Lake 1: net rates of porewater Mo production or consumption as a function of depth in the sediments, rate constant for the adsorption of Mo on Fe oxyhydroxides, as well as fluxes of Mo deposited with settling particles ($J_{\text{dep}}^{\text{Mo}}$) and fluxes of dissolved Mo across the sediment water interface due to diffusion (J_{D}^{Mo}), bioirrigation (J_{I}^{Mo}) and biodiffusion (J_{B}^{Mo}).

Sampling date	Zone	Depth interval	$R_{\text{net}}^{\text{Mo}}$	$k_{\text{ads}}^{\text{Mo}}$	$J_{\text{dep}}^{\text{Mo}}$	J_{D}^{Mo}	J_{I}^{Mo}	J_{B}^{Mo}
			(+) production (-) consumption					
		cm	$10^{-18} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\text{cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^{-18} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$			
July 03	1	0 to 1.19	-3.95	12	16.3	-0.61	-1.73	-2.61×10^{-4}
	2	1.19 to 2.38	6.73					
	3	2.38 to 9.5	-0.06					
September 03	1	-2.0 to 0.56	-7.75	87	16.3	-2.47	-0.74	-1.05×10^{-3}
	2	0.5 to 0.88	12.14					
	3	0.88 to 2.31	-4.01					
August 04	1	0 to 1.06	-3.38	8	16.3	-1.37	-0.11	-5.85×10^{-4}
	2	1.06 to 2.11	6.57					
	3	2.11 to 9.5	-0.13					

Figure captions

Figure 1. Map showing the location of Lakes Tantaré, Vose, Despériers and Holland (numbered 1 to 4, respectively).

Figure 2. Triplicate porewater profiles of Mo (a-c), Fe and Mn (d-f), $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ and pH (g-i), as well as ion activity products (IAP) for $\text{MoS}_{2(\text{s})}$ (j-l) and comparison of modeled and measured average ($n = 3$) porewater Mo concentrations (m-o) for Lake 1 in July and September 2003 and August 2004. The horizontal broken line indicates the sediment-water interface. In panels j-l, the vertical dashed line indicates the solubility product of $\text{MoS}_{2(\text{s})}$ (see Table 2). In panels m-o, the thin solid line following the experimental points (open circles) is PROFILE model fitting (r^2 values indicated) and the thick solid line is the net Mo consumption/production rate. Empty squares in panel (g) represent concentrations below detection limit.

Figure 3. Triplicate porewater profiles of Mo (a-c), Fe and Mn (d-f), $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ and pH (g-i), as well as ion activity products (IAP) for $\text{MoS}_{2(\text{s})}$ (j-l) for Lake 2 in September 2003, Lake 3 in June 2001 and Lake 4 in August 2005. The horizontal broken line indicates the sediment-water interface. In panels j-l, the vertical dashed line indicates the solubility product of $\text{MoS}_{2(\text{s})}$ (see Table 2).

Figure 4. Depth concentration profiles of Mo (a-d), Fe and AVS (e-h), Mn (i-l), and Al and C_{org} (m-p) as well as unsupported ^{210}Pb and ^{137}Cs activities as a function of cumulative mass (q-t) in sediment cores (q-t) for all lakes. Panel (a) shows the measured Mo concentrations (open circle) and reconstructed Mo concentrations at the time of deposition (filled circle) in the sediments of Lake 1.

Figure 5. Historical records of atmospheric Mo fluxes in all lakes (a-c). The inset in panel (b) represents Pb emissions from the Rouyn-Noranda smelter since 1965.

Figure 6. Mo:Fe (grey lines) and Mo:Mn (dark lines) molar ratios as a function of pH predicted by the surface complexation model for the adsorption of molybdate on ferrihydrite and on poorly crystallized Mn oxyhydroxide. Solid and dashed lines are for MoO_4^{2-} equilibrium concentrations of 0.26 nM and 100 nM, respectively.

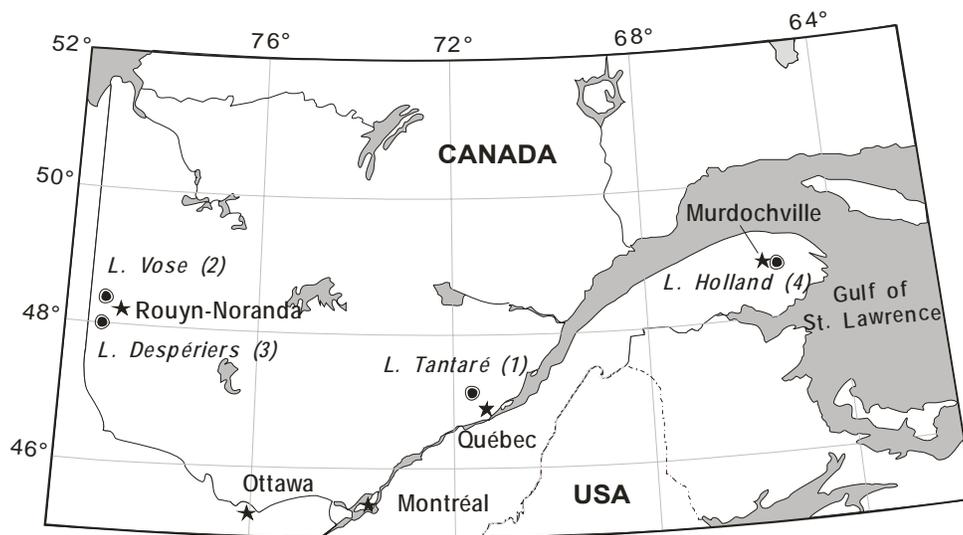


Fig. 1.

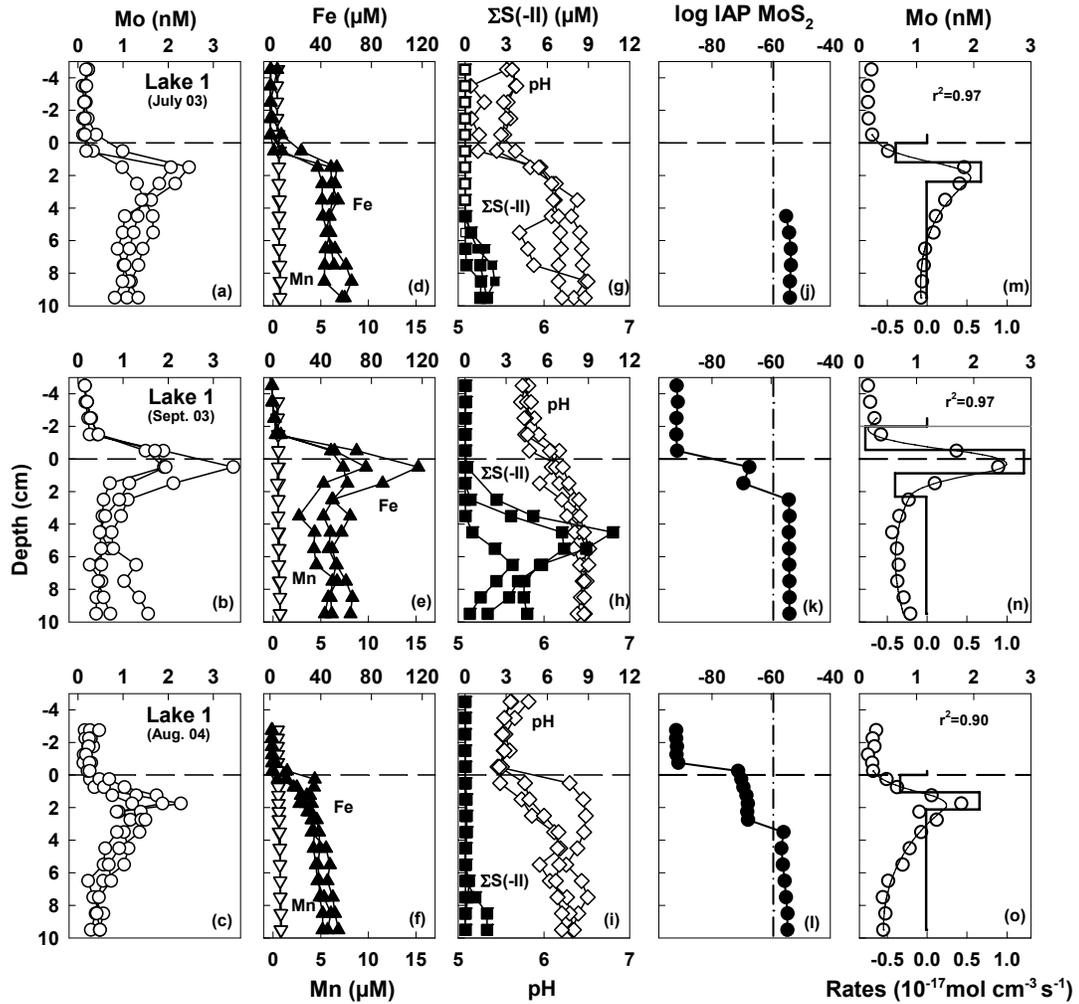


Fig. 2.

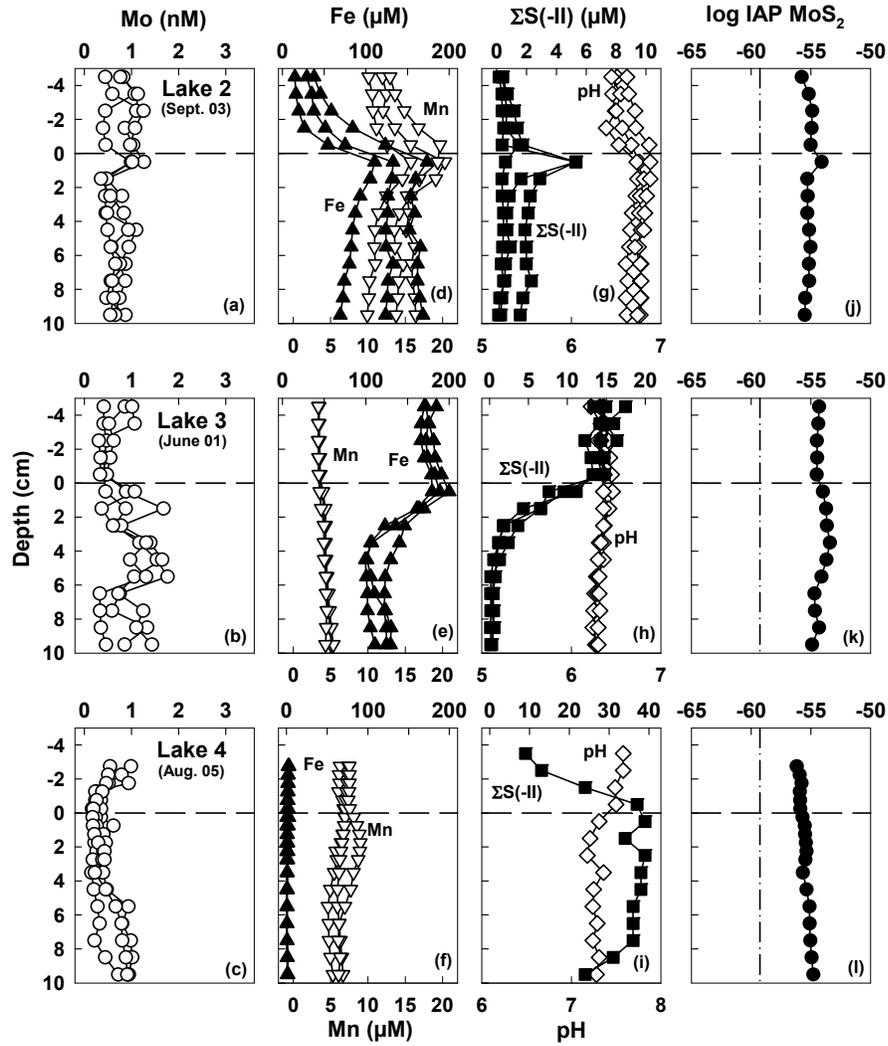


Fig. 3.

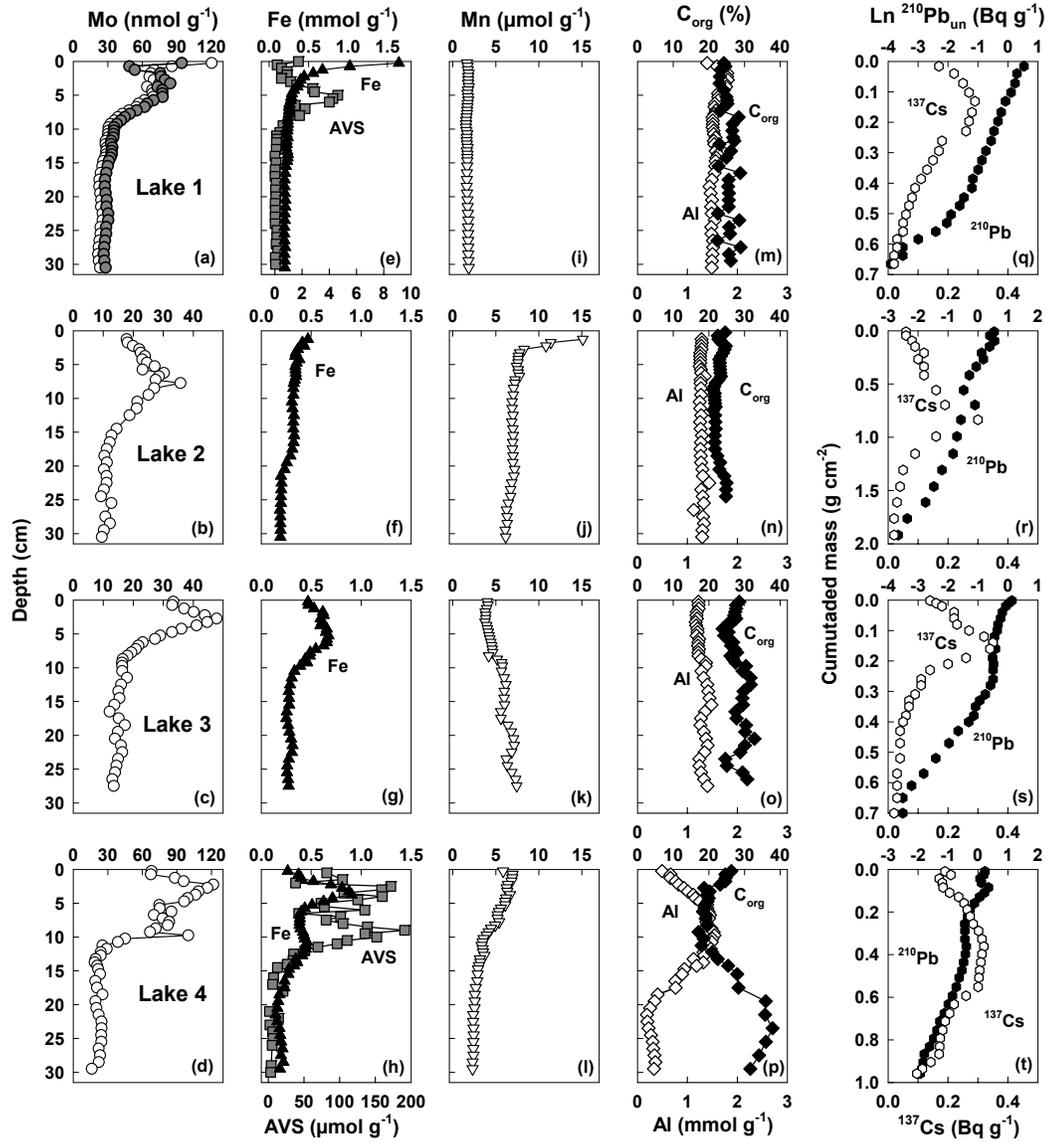


Fig. 4.

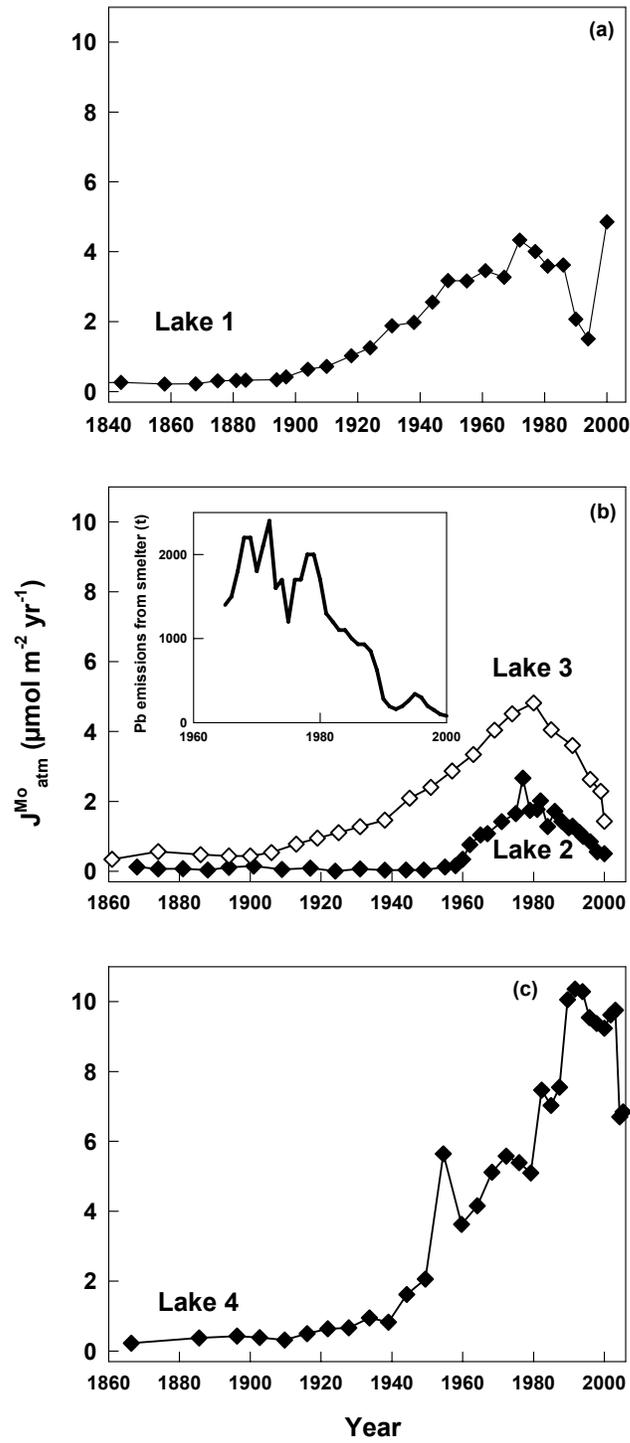


Fig. 5.

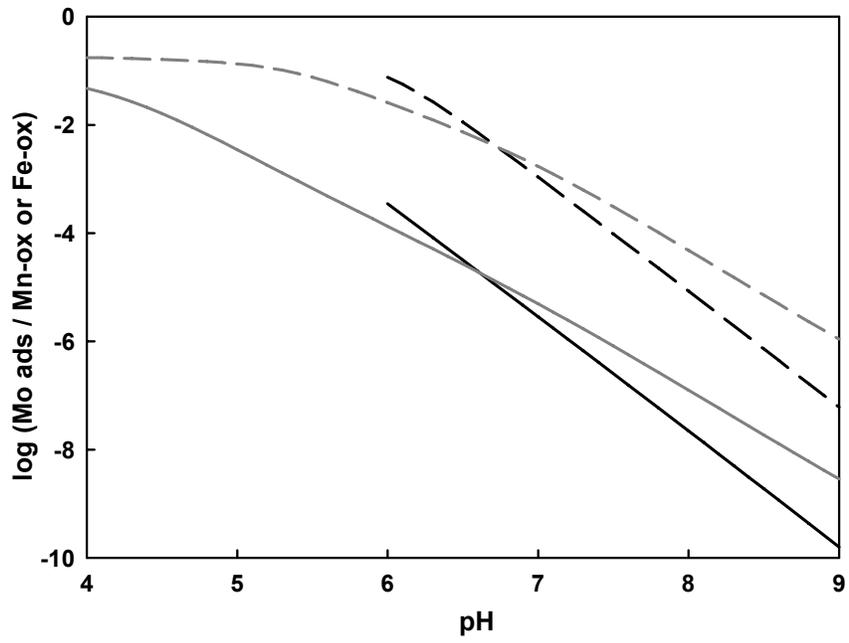


Fig. 6.

ARTICLE 2

Sequestration mechanisms and anthropogenic inputs of rhenium in sediments from Eastern Canada lakes

Soumis le 18/02/2008 dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Anthony Chappaz, Charles Gobeil et André Tessier

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

RÉSUMÉ

Les concentrations de Re, ainsi que celles de plusieurs paramètres géochimiques, ont été mesurées dans des carottes de sédiment datées et dans des échantillons d'eau interstitielle de quatre bassins lacustres de l'est du Canada : un, oxygéné en permanence, est situé à 40 km de la ville de Québec et trois, saisonnièrement anoxiques, sont situés dans un rayon de 25 km de fonderies de métaux non-ferreux. Les bassins de drainage de ces lacs sont inhabités et n'ont pas été affectés par l'activité humaine ou les feux de forêts. Tous les profils de Re dissous affichent des concentrations de Re plus élevées dans les eaux sus-jacentes aux sédiments que dans les eaux porales, une diminution progressive des concentrations de Re avec la profondeur et une atteinte de valeurs minimales ($\sim 0,5$ pM) entre l'interface eau-sédiment et 10 cm de profondeur. La modélisation des profils de Re dans les eaux porales avec une équation de transport réaction unidimensionnelle indique que le Re est retiré de l'eau interstitielle dans cet intervalle de profondeur. Sur la base des prédictions thermodynamiques de la spéciation du Re dissous et de l'état de saturation de phases minérales distinctes et la comparaison de ces prédictions avec les profils de sulfure dans les eaux porales, nous proposons que le Re précipite dans les sédiments sous forme de reniite ($\text{ReS}_{2(s)}$). La constante de vitesse, estimée par modélisation, pour la formation de $\text{ReS}_{2(s)}$ dans les sédiments est de $0,51 \pm 0,64 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Comme dans les sédiments anoxiques marins, le Re qui s'accumule comprend une forte composante authigène. Toutefois, l'augmentation prononcée de Re, au cours du siècle dernier, dans la phase solide est attribuée à la déposition atmosphérique de Re d'origine anthropique provenant de la combustion du charbon et des émissions des fonderies environnantes.

ABSTRACT

The concentrations of Re, as well as those of several other geochemical variables, were measured in dated sediment cores and in porewater samples from four lacustrine basins in Eastern Canada: one, perennially oxic, located 40 km from Québec City and three, seasonally anoxic, located within 25 km of non-ferrous metal smelters. The drainage basins of these lakes are uninhabited and have not been affected by human activity or wildfires. All of the depth profiles of dissolved Re indicate: higher Re concentrations in the water overlying the sediment than in the porewater; diffusion of Re across the sediment-water interface; a progressive decrease in porewater Re concentrations to reach minimum values of ~ 0.5 pM within a 10-cm sediment depth interval. Modeling of these Re porewater profiles with a one-dimensional transport-reaction equation indicates that Re is removed from porewater within this depth interval. Based on thermodynamic predictions of Re speciation and of saturation states and on comparison of these predictions with sulfide porewater profiles, we infer that Re is removed from porewater by precipitation of rheniite ($\text{ReS}_{2(s)}$). The rate constant for the formation of $\text{ReS}_{2(s)}$ in sediments is estimated from the modeling exercise to be $0.51 \pm 0.64 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Accumulation of sedimentary Re shows a strong authigenic component, as in anoxic marine sediments. Sharp increases in solid-phase Re during the last century are attributed to atmospheric deposition of anthropogenic Re deriving from coal burning and nearby smelter emissions.

1. INTRODUCTION

Studies in marine environments show a high degree of rhenium (Re) enrichment in reducing sediments compared both to oxic sediments and to crustal abundance (Koide *et al.*, 1986; Ravizza *et al.*, 1991; Crusius *et al.*, 1996). In oxic seawater, this metal is present largely as ReO_4^- , has little affinity for settling particles, remains in solution, and is considered to be a conservative element (Anbar *et al.*, 1992). In contrast, its solubility is low in reduced sediments. The Re concentration gradient thus generated across the sediment-water interface drives a flux of dissolved Re into the sediments, the importance of which should depend on the flux of organic matter to the sediment surface and/or the bottom water oxygen content (Colodner *et al.*, 1993; Morford *et al.*, 2007). Thus Re accumulation in anoxic marine sediments proceeds essentially via the transport of dissolved Re across the sediment-water interface. Given these particularities, it has been proposed that authigenic Re has the potential to be a tracer of paleoredox conditions existing in the sediment and in the water column when sediments were deposited and/or to infer past variations in organic carbon flux at the seafloor (Calvert and Pedersen, 1993; Russell and Morford, 2001; Nameroff *et al.*, 2002, 2004).

Adequate knowledge of Re geochemistry is a requirement for correctly reconstructing, from sedimentary records, the past conditions prevailing when sediments were deposited. However, because many uncertainties about the nature and kinetics of the reactions responsible for Re removal from porewater remain, the use of Re as a paleoredox tracer is not fully reliable (e.g. Morford and Emerson, 1999; Crusius and Thomson, 2000, 2003; Morford *et al.*, 2001; Sundby *et al.*, 2004; McKay *et al.*, 2007). Clarification of Re geochemistry is also of interest for using Re-Os as a geochronometer for dating ancient sediments (Ravizza and Turekian, 1989; Kendall *et al.*, 2004) as well as to obtain a better understanding, by analogy, of the geochemistry of ^{99}Tc , a soluble by product of ^{235}U fission (Kim and Boulègue, 2003). Furthermore, information on the importance of anthropogenic inputs to sedimentary Re enrichment is very limited (Colodner *et al.*, 1995).

Our study focuses on porewater and sediment geochemistry of Re in four lakes exhibiting different geochemical conditions. We determined concentration profiles of porewater and solid phase Re as well as those of complementary variables in these lakes. Our extensive dataset is

used to clarify reactions involving Re during the early stages of sediment diagenesis and to obtain information on atmospheric sources of Re to the lakes. These results should be useful to those working in marine geochemistry and paleoceanography.

2. METHODS

2.1. Study sites and sampling

This study took place in Lakes Tantaré, Despériers, Vose and Holland (Fig. 1). Lake Tantaré is located in an ecological reserve, 40 km northwest of Québec City, a medium-sized city having a population of approximately half a million. Lakes Despériers and Vose are located within 25 km of Rouyn-Noranda, where an important copper smelter (current production of 180,000 tons yr⁻¹ of anode copper and 600,000 tons yr⁻¹ of sulphuric acid; www.noranda.com) has operated since 1927, whereas Lake Holland is situated 8 km southeast of Murdochville, where a smaller non-ferrous metal smelter (production of 102,700 tons yr⁻¹ of anode copper and 164,600 tons yr⁻¹ of sulphuric acid in 1995; www.ec.gc.ca/toxics/docs/sor/bms/FR/app614.cfm) was in operation from 1955 to 2002. The drainage basins of these four Eastern Canada oligotrophic lakes are uninhabited and have not been affected by lumbering or wildfires for at least 100 yr, and thus their only anthropogenic inputs are via the atmosphere. The hypolimnion of the studied basin in Lake Tantaré, whose maximum depth is 15 m, remains oxygenated throughout the year. The hypolimnia of Lakes Despériers, Vose and Holland, whose maximum depths are 14, 17 and 11 m, respectively, become seasonally anoxic in summer and were anoxic at the sampling time. Sediment cores and porewater samples were collected by divers between June 2001 and August 2005 at the deepest site in each lake. Furthermore, Teflon sheets that had been inserted vertically and left in Lake Tantaré sediments for 12 yr were retrieved along with the Fe-rich diagenetic material that they accumulated. Details on sampling procedures are given in Chappaz *et al.* (2008).

2.2. Analyses

Our measurements of Re concentrations described below were carried out on the cores, Fe-rich diagenetic material and porewater samples collected by Chappaz *et al.* (2008). The methods used for the other measurements carried out on the solid phase (Al, Fe, Mn, total N, total C, ¹³⁷Cs, ²¹⁰Pb, ²¹⁴Pb), on the diagenetic material collected on Teflon sheets (Fe, Mo, organic C)

and on the porewater samples (pH, Mo, Fe, Mn, Ca, K, Mg, Na, sulfide ($\Sigma S(-II)$), SO_4^{2-} , and organic and inorganic carbon) are reported in Chappaz *et al.* (2008). Porewater Re concentrations were determined using an inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometer (ICP-MS; Thermo Instrument X7) using an external calibration. Analytical precision, as determined from replicate analysis (n=11) of a natural freshwater sample was 5%. Detection limit, defined as 3 standard deviations of replicate measurements of a blank solution, was 0.15 pM. Fe-rich authigenic deposits were completely dissolved in 50% HCl for 48 h at room temperature, filtered (0.4 μm Teflon filters) and the resulting solutions were analysed by ICP-MS. Freeze-dried sediment samples were homogenized by grinding and totally digested with a mixture of HNO_3 , $HClO_4$ and HF. Acids were evaporated to near dryness and residues redissolved in a 0.2 N HNO_3 solution (McLaren *et al.*, 1995). Rhenium concentrations in these solutions were measured by ICP-MS. The detection limit, defined as 3 standard deviations of replicate measurements of blank solutions, was 0.1 pmol g^{-1} . Analytical precision, determined from replicate analyses (n=9) of the same sediment sample was 8%.

2.3. Chemical speciation and sediment dating

Speciation of porewater Re was calculated with the computer software MINEQL+ (Schecher and McAvooy, 1998), using our measured values of pH and total concentrations of dissolved Re, Fe, Mn, K, Mg, Ca, Na, inorganic carbon, SO_4^{2-} , Cl^- and $\Sigma S(-II)$ as inputs. We assumed that the redox potential was fixed by the couples: O_2/H_2O in the overlying water of Lake Tantaré, $Fe(II)/Fe(OH)_{3(s)}$ in porewater samples with sulfide values $< 0.1 \mu M$ and SO_4^{2-}/HS^- in samples with sulfide concentrations $> 0.1 \mu M$. For these calculations, the thermodynamic database of MINEQL+ was updated for the reactions given in Table 1.

Methods for the determination of sediment age and accumulation rate (ω) are described in Chappaz *et al.* (2008). Ranges found for ω were 3.5 - 6.7 $mg\ cm^{-2}\ yr^{-1}$, 4.5 - 15.7 $mg\ cm^{-2}\ yr^{-1}$, 3.8 $mg\ cm^{-2}\ yr^{-1}$ and 7.8 - 16.4 $mg\ cm^{-2}\ yr^{-1}$ for Lakes Tantaré, Holland, Despériers and Vose, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Porewater Re profiles

The triplicate porewater Re profiles obtained for a given lake and sampling date were similar (Fig. 2a-f), indicating that they were not artefacts associated with our sampling and handling procedures. The highest dissolved Re concentrations were found in water overlying the sediment, where they reached 6, 35, 38 and 7 pM in Lakes Tantaré, Despériers, Vose and Holland, respectively. While the highest values measured in Lakes Tantaré and Holland were typical of those reported for freshwater environments (~ 2.3 pM; Colodner, 1991), maximum values in Lakes Despériers and Vose were much higher. These high dissolved Re concentrations found in the bottom waters of Lakes Despériers and Vose can be attributed to atmospheric deposition from the nearby smelter at Rouyn-Noranda. The dissolved Re concentration profiles consistently showed that Re diffused across the sediment-water interface and that, as it migrated downward, it was progressively removed from the porewater to reach minimum concentrations. Such a trend is commonly found for dissolved Re in marine porewater (Colodner *et al.*, 1993; Morford *et al.*, 2005; Morford *et al.*, 2007). Our Re profiles did not show any evidence of Re release to the porewater upon reductive remobilisation of Fe (Fig 2m-q) or Mn (Fig. 2q-r), which suggests that Re was not adsorbed to Fe or Mn oxyhydroxides. Consistently, Re concentrations in the diagenetic material collected on Teflon sheets were below the detection limit. These observations are consistent with previous field (Anbar *et al.*, 1992; Colodner *et al.*, 1993; Morford *et al.*, 2007) and laboratory (Yamashita *et al.*, 2007) studies which reported that ReO_4^- , the predominant Re species in oxic waters, does not sorb onto particles.

Speciation calculations with MINEQL+ predict that ReO_4^- was the dominant species ($\geq 99\%$) in the overlying waters of Lake Tantaré whereas the neutral $\text{Re}(\text{OH})_4^0$ species became the dominant species ($\geq 99\%$) in the overlying water of the three anoxic lakes as well as in the porewater of all lakes (Fig. 2ε-φ). The two dissolved Re species are interrelated by the following equation (Xiong, 2003; Table 1):



Diagenetic modeling of the porewater Re profiles can provide information on the cycling of Re and on the reactions involved. We modeled our porewater Re profiles with the following one-dimensional mass conservation equation, assuming steady-state and neglecting advective fluxes due to sediment compaction and groundwater flow (Boudreau, 1997):

$$\left(\frac{\partial \phi [\text{Re}]}{\partial t} \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\phi (D_S + D_B) \frac{\partial [\text{Re}]}{\partial x} \right) + \phi \alpha ([\text{Re}]_{\text{burrow}} - [\text{Re}]) + R_{\text{net}}^{\text{Re}} = 0 \quad (2)$$

In Eq. (2), x is depth (cm; positive downward from the sediment-water interface), ϕ is sediment porosity, t is time (s), D_S is the effective diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), D_B is the biodiffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), $[\text{Re}]_{\text{burrow}}$ is the concentration of dissolved Re in the burrows of benthic animals (mol cm^{-3} of porewater), which we assume to be identical to that in the water overlying the sediments, $[\text{Re}]$ is the porewater Re concentration (mol cm^{-3}), α is the bioirrigation coefficient (s^{-1}), and $R_{\text{net}}^{\text{Re}}$ is the net reaction rate (mol cm^{-3} of whole sediment s^{-1}) of porewater Re production (if $R_{\text{net}}^{\text{Re}} > 0$) or consumption (if $R_{\text{net}}^{\text{Re}} < 0$).

Equation 2 was solved numerically for $R_{\text{net}}^{\text{Re}}$ using the code PROFILE (Berg *et al.*, 1998) for the average dissolved Re profile obtained for each lake and date, using our measured values of ϕ and the following values of D_S , D_B and α . We assumed that $D_S = \phi^2 D_w$ (Berner, 1980) where D_w is the tracer diffusion coefficient of the Re species present in porewater, i.e., $\text{Re}(\text{OH})_4^0$ according to the speciation calculation. Since the D_w value of $\text{Re}(\text{OH})_4^0$ has never been measured, we used an estimate of $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 25 °C, on the basis that this species behaves similarly to other uncharged species (Boudreau, 1997). This D_w value was corrected for *in situ* temperature with the Stokes-Einstein equation (Boudreau, 1997). For Lake Tantaré, whose sediment-water interface remains perennially oxic, we used in Eq. (2) the biodiffusion coefficient ($2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) provided by Gallon *et al.* (2004) for these sediments. This coefficient was determined on the basis of an extensive inventory of the benthic fauna, mostly chironomids, at the sampling site (Hare *et al.*, 1994) and of biodiffusion coefficients measured by Matisoff and Wang (2000) for chironomids. The bioirrigation coefficient (α) for this lake was assumed to decrease linearly

from α^0 at the sediment surface to zero at 10 cm depth, because chironomids are generally not found below this sediment depth (Matisoff and Wang, 1998), and α^0 was derived from the following relationship provided by Boudreau (1984):

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

where r_1 is the radius of a chironomid's tube (assumed to be 0.1 cm), r_2 is half the distance between adjacent tubes (1.5 cm), and r_a is equal to $r_2/2$. Given the seasonal development of anoxic events in Lakes Despériers, Vose and Holland, we assumed that the biodiffusion (D_B) and bioirrigation (α) coefficients were negligible for these lakes.

Fitting of the experimental data by PROFILE is excellent ($r^2 = 0.95-0.99$; Fig. 2s-x); it consistently shows that dissolved Re was removed from porewater over the whole depth (10 cm) of sediment sampled, with the exception of Lake Tantaré in September 2003, for which porewater Re consumption occurred between 3 and 10 cm. Net Re removal rate (R_{net}^{Re}) ranged between -0.3×10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹ and -2.8×10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹ (Table 2). The R_{net}^{Re} values are 4-8 times higher (-1.6×10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹ to -2.8×10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹) in Lakes Despériers and Vose, which are contaminated by the Rouyn-Noranda smelter, than in the other two lakes.

3.2. Immobilization mechanism

The mechanism responsible for Re removal in marine porewater has not been clarified, although precipitation of an unidentified authigenic Re phase has often been suggested (Ravizza *et al.*, 1991; Colodner *et al.*, 1993; Crusius *et al.*, 1996; Morford *et al.*, 2007). According to Nameroff *et al.* (2002) and Tribovillard *et al.* (2006), the most likely precipitates to form in anoxic porewater are rheniite (ReS_{2(s)}), rhenium oxide (ReO_{2(s)}) and dirhenium heptasulfide (Re₂S_{7(s)}). The extensive database gathered in our study allows us to verify the saturation state of porewater samples with respect to ReS_{2(s)} and ReO_{2(s)}, for which thermodynamic data can be found in the literature. To this end, we used the ΔG_f^0 data provided by Brookins (1986) and Wagman *et al.* (1982) to calculate the solubility products (K_s) for the following reactions,



which are 10^{-77} and 10^{-26} , respectively, at 25 °C (Table 1). The ion activity products (IAP) corresponding to reactions (4) and (5) are defined as:

$$\text{IAP} = (\text{ReO}_4^{2-}) (\text{e})^3 (\text{H}^+)^6 (\text{HS}^-)^2 \quad (6)$$

$$\text{IAP} = (\text{ReO}_4^{2-}) (\text{e})^3 (\text{H}^+)^4 \quad (7)$$

respectively, where e denotes the electron and () is the activity of a given species.

Comparison of Fig. 2g-l with Fig. 2y-δ reveals that porewater was close to saturation or slightly oversaturated with respect to $\text{ReS}_{2(\text{s})}$ when $\Sigma\text{S}(\text{-II})$ was at μM levels. In contrast, comparison of IAP with the K_s of $\text{ReO}_{2(\text{s})}$ indicates that the porewater of all lakes was largely undersaturated ($\text{IAP} \leq 10^{-25} K_s$) with respect to this solid (data not shown). These saturation state calculations indicate that only the precipitation of $\text{ReS}_{2(\text{s})}$ is thermodynamically possible. The formation of this Re-bearing solid phase is consistent with the laboratory finding that Re was present as Re(IV) in reducing sediments after its removal from ReO_4^- -containing artificial seawater (Yamashita *et al.* 2007). It also agrees with predictions for dissolved Re concentrations in the water column of the Black Sea at depths where $\Sigma\text{S}(\text{-II})$ is $< 30 \mu\text{M}$ (if $\text{Re}(\text{OH})_4^0$ was assumed to be in equilibrium with $\text{ReS}_{2(\text{s})}$) (Xiong, 2003). At greater depths, where $\Sigma\text{S}(\text{-II})$ reached higher values, Xiong (2003) predicted that Black Sea water should be oversaturated with respect to $\text{ReS}_{2(\text{s})}$, presumably due to the presence of unknown reduced Re species that were not taken into account in his calculation. Thus, collectively, our results and the calculations of Xiong (2003) point to the formation of $\text{ReS}_{2(\text{s})}$ as the likely mechanism for the removal of dissolved Re in sulfidic (pore)water. Note that this observation does not contradict the purported idea that authigenic Re accumulation occurs in suboxic environments (e.g. Crusius *et al.*, 1996; Morford *et al.*, 2005). Indeed, suboxic environments are loosely defined, and may contain trace amounts of sulfide that could be sufficient to precipitate $\text{ReS}_{2(\text{s})}$.

If we assume that removal of Re from porewater results from the precipitation of $\text{ReS}_{2(s)}$, the values of R_{net}^{Re} (Table 2) can be used to estimate the rate constant for this reaction. The removal rate can be expressed as (Meysman *et al.*, 2003):

$$R_{net}^{\text{Re}} = -\phi k_{ppt}^{\text{Re}} \left(\frac{IAP_{av}}{K_s} - 1 \right) \quad (8)$$

where k_{ppt}^{Re} ($\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) is an apparent rate constant and the subscript "av" indicates average values over the depths where Re is removed from porewater since R_{net}^{Re} values are piece-wise constants. The values of k_{ppt}^{Re} , calculated with Eq. (8), are given in Table 2, with the exception of those for Lake Tantaré in August 2004 when the porewater showed undersaturation with respect to $\text{ReS}_{2(s)}$ (Fig. 2 α). These values of k_{ppt}^{Re} vary between $0.03 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $1.3 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, indicating that the actual expression for Re removal rate from porewater is more complex than that shown in Eq. 8. Several factors could explain the high variability in k_{ppt}^{Re} observed among lakes. The rate constant k_{ppt}^{Re} incorporates the effects of reactive surface area as well as catalysis and inhibition by dissolved constituents, which can all vary among lakes (Van Cappellen *et al.*, 1993; Meysman *et al.*, 2003). Furthermore, the fact that PROFILE yields constant values of R_{net}^{Re} over relatively large sediment depth intervals and that the K_s value for $\text{ReS}_{2(s)}$ is uncertain likely explain in part this variability. Lastly, it is possible that the reduction of ReO_4^- to $\text{Re}(\text{OH})_4^0$, rather than the precipitation of $\text{ReS}_{2(s)}$ is the limiting step in the removal of Re from porewater. Field and laboratory measurements suggest that reduction of ReO_4^- is a slow process (Crusius and Thompson, 2000; Sundby *et al.*, 2004; Yamashita *et al.*, 2007).

No other values of k_{ppt}^{Re} have been determined for sediments. However, Gallon *et al.* (2004) reported that the rate constant for the precipitation of $\text{PbS}_{(s)}$ (k_{ppt}^{Pb}) varied from $3 \times 10^{-22} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ to $8 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, depending largely on the value chosen for the K_s of $\text{PbS}_{(s)}$. Our values of k_{ppt}^{Re} fall within the range of those estimated for k_{ppt}^{Pb} , but are 3-5 orders of magnitude lower than the value of the rate constant currently assumed in diagenetic models for the

precipitation of $\text{FeS}_{(s)}$, i.e. $3 \times 10^{-17} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Van Cappellen and Wang, 1995; Meysman *et al.*, 2003).

3.3. Diagenetic imprint on the sedimentary record

In all of our lakes, the concentration of measured sedimentary Re increases upwards from a relatively constant value below the depths corresponding to the beginning of the industrial era (~1900), reaches a maximum between 2 and 8 cm, and then decreases toward the sediment surface (Fig. 3). The average (\pm SD) pre-1900 background concentrations are 41 ± 5 , 51 ± 6 , 21 ± 3 and $21 \pm 2 \text{ pmol g}^{-1}$ in Lakes Tantaré, Despériers, Vose and Holland, respectively. These values are in the lower range of those measured in marine sediments, i.e. 5-268 pmol g^{-1} (Ravizza *et al.*, 1991; Crusius *et al.*, 1996; Gobeil *et al.*, 2001; Sundby *et al.*, 2004). Normalisation to Al is often used to estimate the detrital contribution of an element. In our lake sediments, Al concentrations (data not shown) varied little with depth, except in Lake Holland where they decreased sharply above 5 cm and below 15 cm as the organic C content increased (Chappaz *et al.*; 2008). The average (\pm SD) molar Re:Al ratios at depths below sediment from the industrial era are $2.7 \pm 0.3 \times 10^{-8}$, $3.7 \pm 0.3 \times 10^{-8}$, $1.6 \pm 0.2 \times 10^{-8}$ and $2.8 \pm 0.2 \times 10^{-8}$ in Lakes Tantaré, Despériers, Vose and Holland, respectively (Fig. 3); the average value for Lake Holland was obtained from the Re:Al values between 14.5 cm and 17.5 cm only. The subsurface maximum Re concentrations are 1.9, 4.9, 6.6 and 4.2 times higher than the background Re values in Lakes Tantaré, Despériers, Vose and Holland, respectively; the Re:Al molar ratios corresponding to these subsurface maxima are 4.0×10^{-8} , 19×10^{-8} , 11×10^{-8} , and 9.0×10^{-8} (Fig. 3).

The pre-1900 molar Re:Al ratios measured in the four lakes are approximately two orders of magnitude larger than those reported for the earth's crust (7.3×10^{-10} ; Wedepohl, 1995) and for shales (8.7×10^{-10} ; Borchers *et al.*, 2005). These large molar Re:Al ratios in lake sediments indicate that the measured pre-1900 Re concentrations comprise substantial authigenic contributions, presumably from Re transport across the sediment-water interface and its removal from porewater. Indeed, the total flux responsible for Re accumulation in the sediments (J_{acc}^{Re}) can be considered to be the sum of the fluxes of Re deposited at the sediment surface with

settling particles (J_{dep}^{Re}) and those of dissolved Re across the sediment water interface by molecular diffusion (J_D^{Re}), bioirrigation (J_I^{Re}) and bioturbation (J_B^{Re}):

$$J_{acc}^{Re} = J_{dep}^{Re} + J_D^{Re} + J_I^{Re} + J_B^{Re} \quad (9)$$

The present-day values of these various fluxes (Table 2) were obtained as follows. The J_{dep}^{Re} values for all lakes were obtained by multiplying the sediment mass accumulation rate (ω) obtained from the ^{210}Pb geochronology for the top 0.5-cm sediment layer by the value of the Re concentrations measured in the sediments of this layer; we thus assumed that the diagenetic contributions to the measured Re concentrations in this sediment layer were negligible. The values of J_D^{Re} , J_I^{Re} and J_B^{Re} were provided as output from PROFILE; those of J_I^{Re} and J_B^{Re} were assumed to be zero for the lakes with anoxic hypolimnia. As shown in Table 2, the transport of dissolved Re across the sediment-water interface is responsible for 20-35%, 53%, 47% and 19% of the present-day total accumulation of Re in the sediments of Lakes Tantaré, Despériers, Vose and Holland, respectively. Authigenic contributions of similar magnitude before the industrial era would at least partially explain the high Re:Al molar ratios observed for background sediment samples compared to those of earth's crust.

We attempted to estimate the contribution of early diagenesis to the sedimentary record of Re by using the R_{net}^{Re} provided by the code PROFILE, as suggested in other studies (Gallon *et al.*, 2004; Laforte *et al.*, 2005; Chappaz *et al.*, 2008). Considering that the net consumption rate of Re (R_{net}^{Re}) in porewater is identical to the negative net rate of Re fixation to the solid phase, we can write that (Chappaz *et al.*, 2008):

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

where $[\text{Re}]$ represents the dissolved Re concentration (mol cm^{-3}), $\{\text{Re}\}$ is the solid phase Re concentration (mol g^{-1}), and m is the dry bulk density (g cm^{-3} of whole sediment). The subscript "reaction" indicates reaction rates in solution and in the solid phase. From Eq. 10 it follows that:

$$d\{\text{Re}\} = - \frac{R_{net}^{\text{Re}}}{m} dt = - \frac{R_{net}^{\text{Re}}}{m v_s} dx \quad (11)$$

and

$$\{\text{Re}\}_{\text{authigenic}} = - \int_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^{\text{Re}}}{m v_s} dx \approx - \sum_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^{\text{Re}}}{m v_s} \Delta x \quad (12)$$

where x_i is the depth of a sediment layer and v_s is the sedimentation rate (cm yr^{-1}). The term $\{\text{Re}\}_{\text{authigenic}}$ can be viewed as the solid Re concentration gained by a layer of sediment during its burial to depth x_i . Calculations of $\{\text{Re}\}_{\text{authigenic}}$ were done using average values for R_{net}^{Re} obtained for all of the sampling dates in Lake Tantaré and the single values determined for Lakes Despériers, Vose and Holland (Table 2). Figure 3 shows that predicted $\{\text{Re}\}_{\text{authigenic}}$ values represent less than 10% of the measured Re concentration in the first 2 cm below the sediment-water interface in Lakes Tantaré and Holland, with this proportion increasing progressively to reach 57% and 23%, respectively, at 9.75 cm depth. In sediments from Lakes Despériers and Vose, $\{\text{Re}\}_{\text{authigenic}}$ is $\leq 15\%$ of the measured Re concentration at 2.25 cm depth, but this proportion increases sharply with depth, even exceeding the measured Re concentrations below 7 cm depth in Lake Despériers sediments.

These results clearly indicate that Re added to the sediments through diffusion across the sediment-water interface and subsequent immobilisation is important. However, our calculations likely overestimate $\{\text{Re}\}_{\text{authigenic}}$, especially in Lake Despériers sediments. This can be explained if dissolved Re concentrations in the water column of the lakes has progressively increased over the last century due to human activity (Re is highly soluble in oxic waters). This contention is supported by the higher Re concentrations presently measured in the overlying waters of Lakes Vose and Despériers (more heavily contaminated by Re) than in those of Lakes Tantaré and

Holland (Fig. 2). Larger Re concentrations in water overlying the sediments tend to result in larger R_{net}^{Re} values, as revealed by the 4 to 8 times higher R_{net}^{Re} values obtained for Lakes Despériers and Vose than for the other two lakes. Thus, using in Eq. (12) R_{net}^{Re} derived from present-day measurements, when the lakes are relatively contaminated with Re, to calculate $\{Re\}_{authigenic}$ at depths where sediments are less-contaminated would lead to an overestimation of $\{Re\}_{authigenic}$.

3.4. Anthropogenic inputs

Figure 3 shows that the Re:Al molar ratios in the sediments deposited during the twentieth century are significantly higher than in those of pre-industrial times suggesting that human activities have impacted the sedimentary record. For example, Re:Al molar ratios are up to 1.6, 4.4, 6.8 and 3.1 times larger than those of background ratios in cores from Lakes Tantaré, Despériers, Vose and Holland, respectively. Because Re diffuses across the sediment-water interface to be progressively immobilized over a sediment interval of a few cm (i.e., grossly 10 cm; Fig 2), the Re:Al molar ratio will continue to increase until the sediment layers are buried below this zone. Thus, the chronological variations (and inventories) of anthropogenic Re accumulated in sediments cannot be accurately determined. However, the occurrence of subsurface maxima in Re:Al ratios between 2 and 8 cm depth, which corresponds to the 1950s in L. Tantaré and the early 1980s in the other lakes, is strongly indicative of anthropogenic inputs of Re. Lake Tantaré is probably contaminated by diffuse sources of atmospheric Re. This lake is affected by long-range atmospheric transport of contaminants from industrialized areas of Southern Ontario and the Eastern/Midwest USA (Gallon *et al.*, 2005). Coal combustion, which has been shown to contribute Pb and PAHs to this lake, is known to produce atmospheric Re (Colodner *et al.*, 1995). The higher above-background increases in Re:Al ratios observed in the three other lakes can be attributed to contamination by the nearby smelters. The contribution from the smelters is also supported by the larger excess Re inventories found for Lakes Despériers, Vose and Holland than for Lake Tantaré (Fig. 1).

4. CONCLUSION

Despite geochemical differences among the four lakes studied, Re consistently displayed a similar behavior in all lakes. Dissolved Re concentrations were higher in the water overlying the sediments than in porewater. As a consequence, dissolved Re was transported across the sediment-water interface and was progressively removed from the porewater over several cm. Re removal likely required the reduction of $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$ to $\text{Re}^{\text{IV}}(\text{OH})_4$ and the presence of μM sulfide concentrations to produce the precipitate $\text{ReS}_{2(\text{s})}$. The proportion of sediment Re due to authigenesis is important in all lakes, as demonstrated by the large Re:Al ratios relative to crustal ratios at depths corresponding to the pre-industrial era, by the large contributions of present-day fluxes of dissolved Re to the total Re flux and by the application of a reaction-transport diagenetic model to the Re porewater profiles. Large enrichments in sedimentary Re during the last century are attributed mainly to diffuse sources for Lake Tantaré and to local smelters for the three other lakes. Because of these anthropogenic inputs, Re data from recent freshwater and coastal marine sediments should be interpreted with caution.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec are acknowledged. We thank L. Rancourt, R. Rodrigue and P. Fournier for their technical assistance and L. Hare and two anonymous reviewers for their constructive comments. Permission from the Québec Ministère de l'Environnement to work in the Tantaré Ecological Reserve and from Faune et Parcs Québec to work in Aiguebelle Provincial Park are gratefully acknowledged

Table 1. Equilibrium constants and corresponding reactions relevant to this study (T = 25°C).

Reaction	log K	Ref.
$\text{ReO}_4^- + \text{H}^+ + \text{HS}^- = \text{ReO}_3\text{S}^- + \text{H}_2\text{O}$	8.52	Tossel (2005)
$\text{ReO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{HS}^- = \text{ReO}_2\text{S}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	17.24	Tossel (2005)
$\text{ReO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 3 \text{HS}^- = \text{ReOS}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	29.06	Tossel (2005)
$\text{ReO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 4 \text{HS}^- = \text{ReS}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	42.18	Tossel (2005)
$\text{ReO}_4^- + 3 \text{e} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{HS}^- = \text{ReS}_{2(\text{s})} + 4 \text{H}_2\text{O}$	76.67	Brookins (1986)
$\text{ReO}_4^- + 3 \text{e} + 4 \text{H}^+ = \text{ReO}_{2(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O}$	25.84	Wagman <i>et al.</i> (1982)
$\text{ReO}_4^- + 3 \text{e} + 4 \text{H}^+ = \text{Re}(\text{OH})_4^0$	40.53	Xiong (2003)

Table 2. Modeling results for all lakes: net rates of porewater Re consumption (R_{net}^{Re}) and apparent rate constant for the precipitation of $ReS_{2(s)}$ (k_{ppt}^{Re}), as well as fluxes of Re deposited with settling particles (J_{dep}^{Re}), fluxes of dissolved Re across the sediment water interface due to diffusion (J_D^{Re}), bioirrigation (J_I^{Re}) and biodiffusion (J_B^{Re}), and total flux of Re accumulation (J_{acc}^{Re}).

Lake Sampling date	Depth interval cm	R_{net}^{Re}	k_{ppt}^{Re}	J_{dep}^{Re}	J_D^{Re}	J_I^{Re}	J_B^{Re}	J_{acc}^{Re}
		$10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$						
Tantaré July 03	0 to 9.5	-0.47	1.10	-11.4	-3.66	-2.43	-1.58×10^{-3}	-17.4
Tantaré Sept. 03	3 to 9.5	-0.33	0.06	-11.4	-2.04	-0.73	-8.80×10^{-4}	-14.1
Tantaré Aug. 04	0 to 9.5	-0.38		-11.4	-2.32	-1.68	-1.01×10^{-3}	-15.3
Despériers June 01	0 to 9.5	-2.76	0.04	-20.9	-23.9	—	—	-44.8
Vose Sept. 03	0 to 9.5	-1.64	1.30	-21.4	-19.2	—	—	-40.6
Holland Aug. 05	0 to 9.5	-0.39	0.03	-13.9	-3.27	—	—	-17.1

Figure captions

Figure 1. Map showing the location of Lakes Tantaré, Despériers, Vose and Holland and their inventories of Re in excess of background concentrations in sediments deposited after 1900 (filled bars; pmol cm^{-2}).

Figure 2. Triplicate porewater profiles of Re (a-f), $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ and pH (g-l), Fe and Mn (m-r) for Lakes Tantaré (July 2003, September 2003 and August 2004), Despériers (June 2001), Vose (September 2003) and Holland (August 2005) and Re speciation predicted by MINEQL+ (ε - ϕ). Also, comparisons of modeled (using PROFILE; thin solid line following the experimental points; r^2 values indicated) and measured average ($n = 3$; open circles) porewater Re concentrations (s-x), and of ion activity products (IAP) and solubility products (K_s ; vertical dashed line) for $\text{ReS}_{2(s)}$ (y- δ). In (s-x), the thick solid line is the net Re consumption rate. The horizontal broken lines indicate the sediment-water interface. Empty squares in (g) indicate concentrations below detection limit.

Figure 3. Depth profiles of measured Re concentrations (open circle), authigenic Re concentrations (open squares) and Re:Al molar ratios (open triangles).

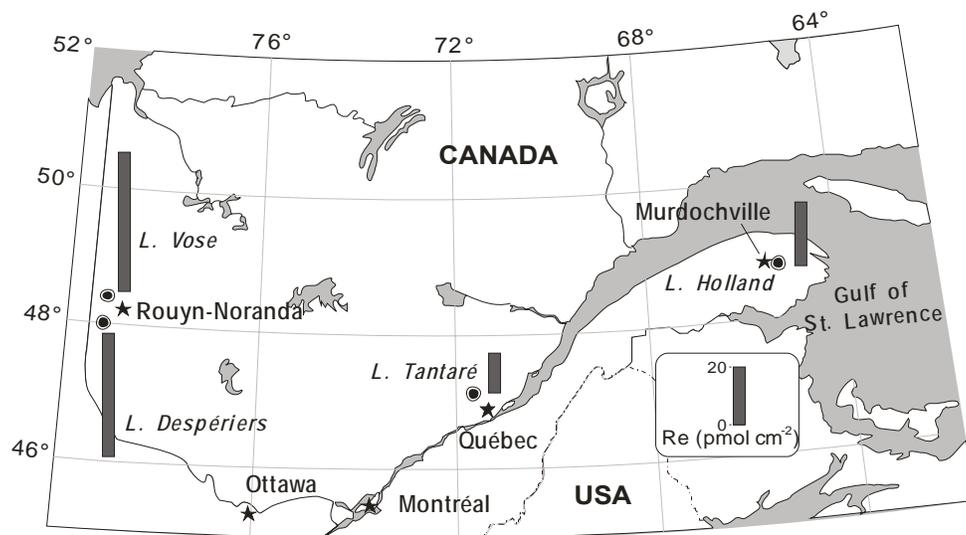
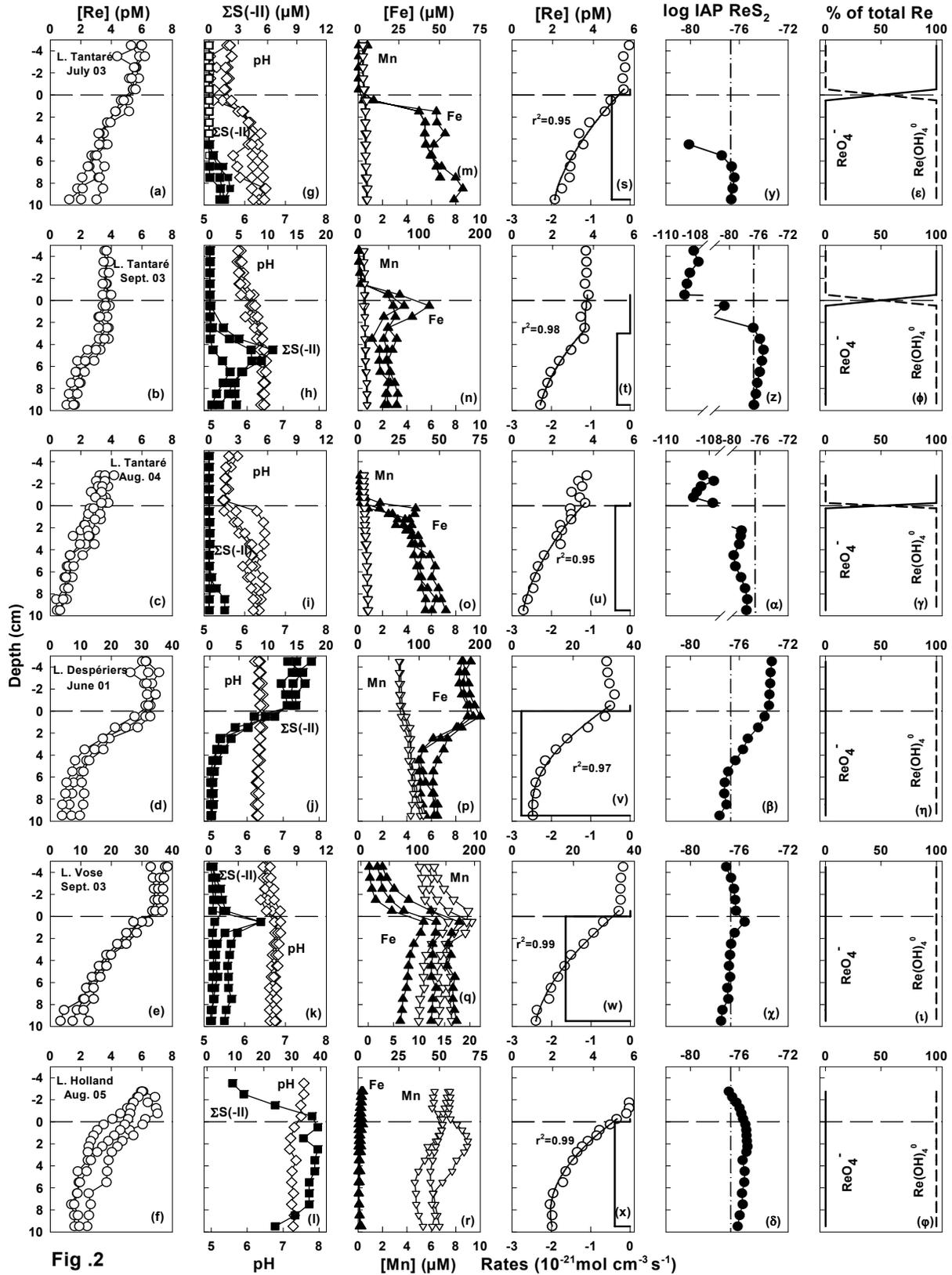


Fig. 1.



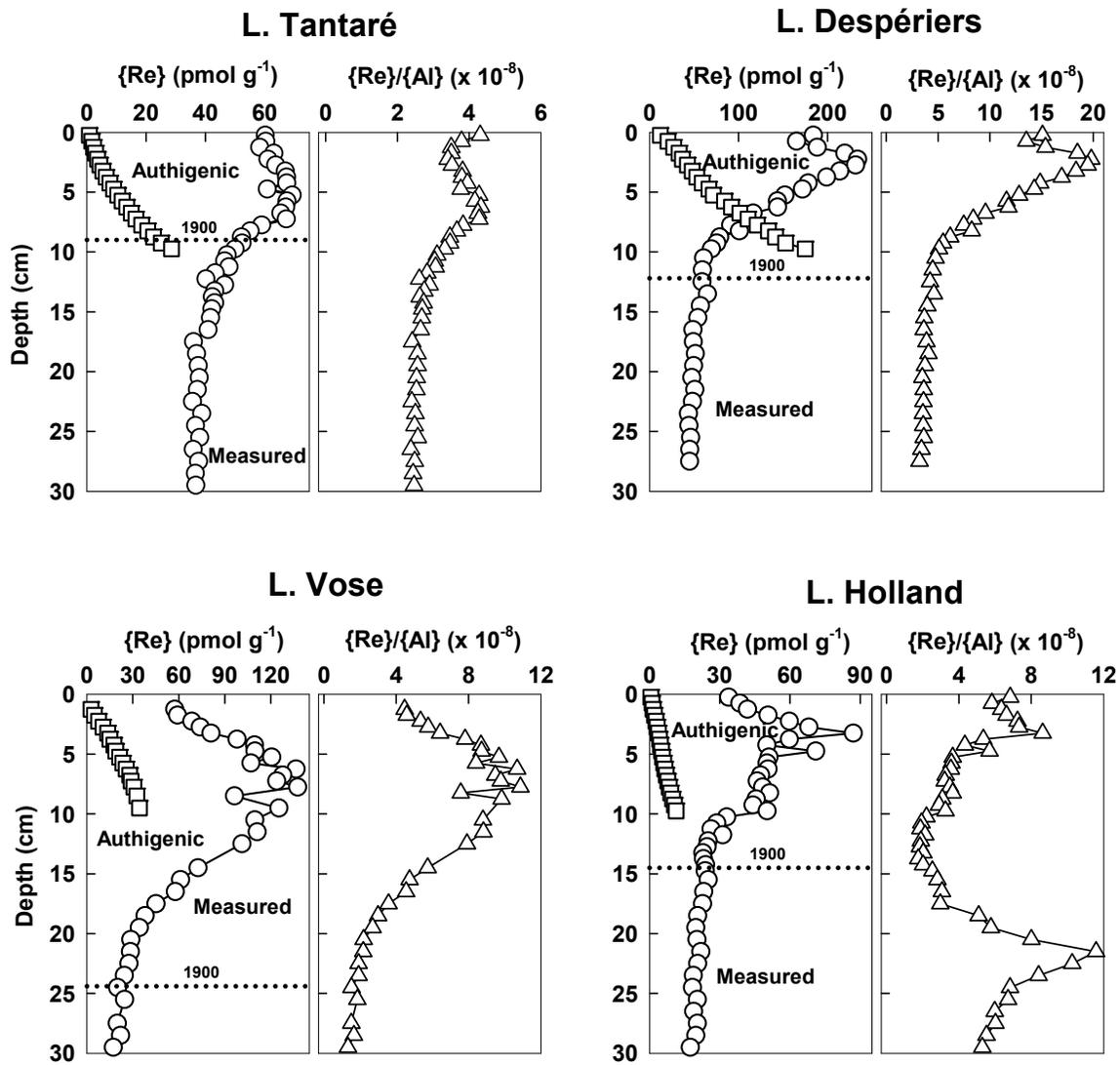


Fig. 3.

ARTICLE 3

Controls on uranium distribution in lake sediments

En préparation

Anthony Chappaz, Charles Gobeil et André Tessier

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

RÉSUMÉ

La géochimie de l'uranium a été étudiée dans trois lacs acides situés sur le Bouclier canadien et un lac légèrement basique de la région des Appalaches. Dans tous les lacs du Bouclier canadien, les concentrations d'U dissous sont plus élevées dans l'eau interstitielle que dans l'eau sus-jacente aux sédiments. Dans l'un d'eux, dont l'hypolimnion est oxygéné en permanence, l'U était libéré dans l'eau porale à des profondeurs où le Fe était précipité en oxyhydroxydes de Fe. Ces similitudes entre les profils d'U et de Fe indiquent qu'une partie de l'U est associée avec les oxyhydroxydes de Fe. Les profils d'U et de Fe dissous dans les deux autres lacs du Bouclier, dont les hypolimnions étaient anoxiques lors de l'échantillonnage, n'affichaient pas une telle remobilisation de ces deux éléments à proximité de l'interface eau-sédiment mais montraient plutôt une diffusion de l'U de l'eau sus-jacente vers le sédiment. Au contraire, dans le lac appalachien, les concentrations d'U dissous étaient plus élevées dans l'eau sus-jacente aux sédiments que dans l'eau porale, diminuaient fortement à proximité de l'interface eau-sédiment, puis, demeuraient relativement constantes en fonction de la profondeur. La modélisation diagénétique des profils d'U dans l'eau interstitielle, en présumant l'état stationnaire, révèle que l'U authigène représentait toujours $\leq 3\%$ de la teneur d'U total dans les sédiments de tous les lacs. Cette observation montre que les réactions diagénétiques impliquant l'U ne sont pas quantitativement importantes et que la majeure partie de l'U s'accumule dans les sédiments sous forme particulaire et non pas par diffusion à travers l'interface eau-sédiment et précipitation subséquente comme dans les sédiments de la marge continentale. La comparaison entre les rapports molaires U:C_{org} et U:Fe, dans le matériel diagénétique prélevé avec des plaques de Teflon insérées dans les sédiments et dans les sédiments de surface (0-0,5 cm) du lac ayant un hypolimnion oxygéné en permanence, suggère que l'U dans la phase solide était principalement lié à la matière organique issue du bassin versant; une corrélation significative entre l'U et le carbone organique dans le sédiment du lac appalachien supporte également cette hypothèse. La comparaison des profils d'U dissous à ceux de l'état de saturation de phases minérales distinctes indique que l'U dissous n'était pas retiré de l'eau porale suite à la précipitation de UO_{2(s)}, de U₃O_{7(s)} et de U₃O_{8(s)} comme suggéré précédemment dans la littérature.

ABSTRACT

Uranium geochemistry has been investigated in three acid lakes located in the Canadian Shield and one circumneutral in the Appalachian Region. In all Shield lakes, dissolved U concentrations were higher in the porewater than in the overlying water. In one of them, whose hypolimnion is perennially oxic, U was released to porewater at depths where Fe was mobilized from the sediment and was removed from the porewater at depths where Fe was precipitated as Fe oxyhydroxides; these similarities in the U and Fe profiles indicate that part of U becomes associated to Fe oxyhydroxides. The dissolved U and Fe profiles in the other two Shield lakes, whose hypolimnions were anoxic when sampled, did not show any significant recycling of these elements at the vicinity of the sediment-water interface and both elements diffused to the overlying water. In contrast, in the Appalachian lake, dissolved U concentrations were higher in the overlying water than in porewater, strongly decreased at the vicinity of the sediment-water interface and then remained relatively constant with sediment depth. Diagenetic modeling of the porewater U profiles, assuming steady state, reveals that authigenic U always represented $\leq 3\%$ of the total U concentration in the sediments of all lakes. This observation indicates that diagenetic reactions involving U are not quantitatively important and that most of the U was delivered to the sediments at our study sites as particulate U and not through diffusion across the sediment-water interface as in continental margin sediments. Comparison between the U:C_{org} and U:Fe molar ratios in diagenetic material collected with Teflon sheets inserted into the sediments and those in the top 0.5 cm layer of the sediments of the lake having a perennially oxic hypolimnion suggests that solid phase U was mainly bound to organic matter originating from the watershed; a strong statistical correlation between sediment U and organic carbon in the Appalachian lake supports this contention. Comparison of dissolved U and saturation state profiles indicates that dissolved U was not removed from porewater through precipitation of UO_{2(S)}, U₃O_{7(S)} and U₃O_{8(S)} as previously suggested in the literature.

1. INTRODUCTION

The behaviour of U during the early stages of organic matter oxidation has been examined more often in marine than in lacustrine sediments (e.g. Klinkhammer and Palmer, 1991; Lovely *et al.*, 1991; Nameroff *et al.*, 2002; Zheng *et al.*, 2002a,b; McManus *et al.*, 2005; Morford *et al.*, 2007). Considerable interest has been given to this redox-sensitive element in marine sediments due to its potential to constrain past environmental changes of the ocean (e.g. François *et al.*, 1993; Mangini *et al.*, 2001; Tribovillard *et al.*, 2006; Arnaboldi and Meyers, 2007). Several studies have hypothesized that uranium, which exists as a U(VI) carbonate complex in oxygenated seawater, is reduced under sub-oxic conditions to insoluble U(IV) forms through a microbially mediated reaction (e.g. Lovely *et al.*, 1991, Frederickson *et al.*, 2000; Sani *et al.*, 2004). This reaction would occur at a redox potential that is close to that at which Fe(III) is reduced to Fe(II), which is often encountered close to the sediment-water interface in continental margin sediments. This hypothesis would explain why dissolved U from oxic seawater diffuses across the sediment-water interface and a large fraction of U is present in marine sediment as authigenic U. The level of U enrichment is thought to be closely related to the flux organic C the seafloor and to O₂ bottom water concentration (e.g. François *et al.*, 1997; McManus *et al.*, 2005). But it is recognized that the exact mechanism of U fixation to sediments is poorly known, which limits the use of this proxy to record paleoceanographic conditions. Furthermore, information on remobilization of uranium after its primary accumulation is limited.

This study has been initiated with the general objective to examine closely the geochemistry of U in freshwater environments. Our specific goals were to quantify authigenic U in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lacustrine basins having various water compositions and to document the diagenetic processes that control the reactive transport of this element at the vicinity of the sediment-water interface. Our conclusions are based on an extensive chemical data set on both sediment and sediments porewater.

2. METHODS

2.1. Study areas and sampling

Four lakes located in Eastern Canada were sampled between July 2003 and August 2005. Three of the lakes, namely Lakes Tantaré, Vose and Despériers, lie on the Canadian Shield and

have acidic water, whereas the other, Lake Holland, is part of the Appalachian Region and has slightly alkaline water which is enriched in carbonate, calcium and magnesium relative to that of the Canadian Shield lakes. The hypolimnion of the sampled basin in Lake Tantaré is perennially oxygenated, whereas those of the three other lakes become seasonally anoxic and were anoxic at the sampling time.

Porewater samples for the analyses of U, major cations and anions, sulfide ($\Sigma S(-II)$), and organic carbon were collected by *in situ* dialysis, using acrylic peepers that were deployed by divers at the deepest site of each basin for 21 days. The peepers were designed to collect samples at 1-cm intervals from 5 cm above the sediment-water interface to 10 cm below, or at 0.5-cm intervals from 2.5 cm above the sediment-water interface to 2.5 cm below, and then at 1-cm intervals down to 10 cm depth. Preparation of peepers and procedures to sample the peepers are described in detail by Chappaz *et al.* (2008a). Sediment cores were also collected by divers at the porewater sampling site in each lake using 9.5 cm internal diameter butyrate tubes; cores were extruded within 2 h and sectioned at 0.5-cm intervals to 10 or 15 cm depth and then at 1-cm intervals to the bottom of the cores.

To quantify the adsorption of U onto Fe oxyhydroxides, Teflon sheets (7.5 cm x 15 cm) that had been inserted vertically in the sediments of Lake Tantaré in October 1993 were recovered in August 2006 (Chappaz *et al.*, 2008a). During this 12 yr period, the sheets have collected the Fe oxyhydroxides that precipitated at the vicinity of the sediment-water interface; these authigenic Fe oxyhydroxides have been identified in a previous study at the same site as poorly crystallized ferrihydrite and lepidocrocite (Fortin *et al.*, 1993). Following their retrieval, the Teflon sheets and their diagenetic Fe oxyhydroxide deposits were rinsed with lake water and transported in polyethylene containers.

2.2. Analyses

Sediments were ground, homogenized and totally digested with HNO_3 , $HClO_4$ and HF. Acids were evaporated to near dryness and residues redissolved in a 0.2 N HNO_3 solution (McLaren *et al.*, 1995). The U concentrations in the resulting solutions were measured with an inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometer (ICP-MS; Thermo Instrument X7)

using external calibration. Analytical precision and accuracy of the measurements, as determined from replicate analyses of certified materials MESS-3 and PACS-2 from the National Research Council of Canada, were better than 5%. The concentrations of Al, Fe and Mn were determined in the same solutions with an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; VISTA AX CCD) using external calibration and those of organic C with a NCS Carbo Erba analyser. Dating of the sediments and determination of the sediment mass accumulation rates are described by Chappaz *et al.* (2008a).

Dissolved U in porewater samples were also measured by quadrupole ICP-MS. Analytical precision and accuracy, as determined from replicate analyses of the certified solution TM-DWS from Environment Canada, were better than 5%. The concentrations of dissolved Fe, Mn and major elements in the porewater were measured by ICP-OES. Sulfide concentrations were measured by colorimetry (Cline, 1969) within 48 h of sample collection, dissolved inorganic carbon by gas chromatography (Carignan, 1984), dissolved organic carbon with a Shimadzu carbon analyzer, sulfate by ion chromatography (Subosa *et al.*, 1989) and major cations by ICP-OES. Analytical precision and accuracy for these measurements ranged from 2 to 10%.

Areas of the Teflon sheets comprising diagenetic Fe oxyhydroxide deposits were cut and extracted with 5 mL of 50% HCl for 48 h at room temperature. The extracts were diluted to 50 mL, filtered through 0.4 μm Teflon filters and analyzed for Fe, U and organic carbon as described above for porewater samples.

2.3. Thermodynamic predictions of dissolved U speciation

Speciation of porewater U was calculated with the computer programs WHAM 6 (Tipping, 1994) and MINEQL+ (Schecher and McAvoy, 1998) using pH and total concentrations of dissolved U, Fe, Mn, K, Mg, Ca, Na, inorganic carbon, organic carbon, SO_4^{2-} , Cl^- and $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ as inputs. The thermodynamic databases of WHAM 6 and MINEQL+ were updated for the reactions given in Table 1.

3. RESULTS

3.1. Porewater

Dissolved U concentrations in the sediment overlying water of the three Canadian Shield lakes (Tantaré, Vose and Despériers) were much lower than those of the Appalachian lake (Holland). Concentrations of uranium were below 30 pM in the former but reached up to 290 pM in the latter (Fig. 1). These U values are about two to three orders of magnitude lower than those in seawater, i.e. 14 nM (Ku *et al.*, 1977). For all the Shield lakes, dissolved U concentrations were higher in the porewater than in the overlying water (Fig. 1a-e). In the perennially oxic Lake Tantaré, mobilisation of uranium in the porewater occurred grossly at depths where Fe was mobilized from the sediment and it was removed from porewater approximately at depths where Fe was precipitated as Fe oxyhydroxides (Fig. 1a-c and 1g-i). It should be noted that we assumed the presence of a thin nepheloid layer above the sediment-water interface in September 2003 for this lake (Chappaz *et al.*, 2008a). The dissolved U and Fe profiles in the anoxic Lakes Vose and Despériers did not show any significant recycling of these elements at the vicinity of the sediment-water interface (Fig. 1d,e,j,k) and both elements diffused to the overlying water. In contrast, however, in Lake Holland, dissolved U concentrations were higher in the overlying water than in porewater, strongly decreased at the vicinity of the sediment-water interface and then remained relatively constant with depth in the sediments. Porewater U values of all lakes fall within the range of 42-416 pM, the few values available for lacustrine porewater (Nagao *et al.*, 2002). The porewater Fe concentrations in Lake Holland were very low ($< 3 \mu\text{M}$; Fig. 1l), most likely due to precipitation of iron sulfide. It can also be noticed that dissolved sulfide concentrations were much higher in Lake Holland than in the other lakes (Fig. 1m-r).

3.2. Solid phase

Sediment uranium concentrations were low and relatively constant with depth in the three Canadian Shield lakes, ranging between 2 and 4 nmol g⁻¹ in Lakes Vose and Despériers and between 6 and 9 nmol g⁻¹ in Lake Tantaré (Fig. 2a-c); the U:Al molar ratio was close to the average lithogenic U:Al molar ratio (2.0×10^{-6} ; McManus *et al.*, 2006) (Fig. 2) in the sediments of these lakes (Fig. 2l-k). In contrast again, in Lake Holland, the sedimentary U concentrations were significantly higher than in the other lakes, and varied with sediment depth (Fig. 2d). The U profile exhibited a subsurface maximum at 1.75 cm depth; below this depth, the U concentrations

decreased to 5.75 cm and then constantly increased down the core, reaching concentrations above 20 nmol g⁻¹ below 25 cm depth; the U:Al molar ratio was larger (up to 47 times) than the average lithogenic U:Al molar ratio (Fig. 21). It should be noted that organic carbon concentration in this lake vary with depth in a similar fashion to the U concentrations (Fig. 1d and h); Fig. 3 indicates that the two variables were significantly correlated ($r^2 = 0.66$; $n = 30$). McManus *et al.* (2005, 2006) observed a linear relationship between the accumulation rates of U and organic carbon in sediments of continental margins and concluded that authigenic U accumulation in these sediments was due to the delivery and burial of organic carbon. The mean (\pm SD) C:N molar ratios in the sediment cores for Lakes Tantaré, Despériers and Holland were 16.6 ± 1.2 , 16.3 ± 0.7 and 13.7 ± 1.3 , respectively. These ratios are closer to those of humic substances from soils (range of 12-23; Buffle, 1988), which strongly suggests that the sediment organic matter is issued mainly from the watershed.

The mean (\pm SD) U:Fe, C_{org}:Fe and U:C_{org} molar ratios for the iron-rich deposits collected by the Teflon sheets were $8.5 \pm 2.0 \times 10^{-7}$, 2.6 ± 0.3 and $3.3 \pm 0.3 \times 10^{-7}$, respectively (Table 2). The mean (\pm SD) C:N molar ratios for the iron-rich deposits collected by the Teflon sheets were 15.3 ± 3.4 ,

3.3. Speciation of dissolved U(VI)

Speciation calculations with the code WHAM, predict that the concentrations of two U species were distinctly preponderant, depending on the study lakes. In the three lakes located on the Canadian Shield, the Humic Acid-U complex (HA-U) was predicted to dominate the aqueous U(VI) speciation in the overlying waters and in the porewaters ($\geq 81\%$). In contrast, due to the higher pH and dissolved Ca²⁺ and CO₃²⁻ concentrations in Lake Holland than in the three Canadian Shield lakes, the dominant species in the water samples of this lake was predicted to be the mixed complex Ca₂UO₂(CO₃)₃⁰.

4. DISCUSSION

4.1. Modeling of U porewater profiles

Porewater U profiles are sensitive indicators of reactions involving U that occur in the solid phase, and their modeling can lead to a better understanding of U diagenesis. The following one-dimensional mass conservation equation (Boudreau, 1997) can be used to define the depth intervals (zones) where U is produced to or consumed from porewater and to estimate the net reaction rate for the processes responsible for U production or consumption:

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

In this equation x is depth (cm; positive downward from the sediment water interface), ϕ is sediment porosity, t is time (s), D_S is the effective diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), D_B is the biodiffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $[U]_{burrow}$ is the concentration of dissolved U in the burrows of benthic animals (mol cm^{-3} of porewater), which we assume to be identical to that in the water overlying the sediments, $[U]$ is the U porewater concentration (mol cm^{-3}), α is the bioirrigation coefficient (s^{-1}), and R_{net}^U is the net reaction rate (mol cm^{-3} of whole sediment s^{-1}) of porewater U production ($R_{net}^U > 0$) or consumption ($R_{net}^U < 0$). We assumed that U porewater profiles were at steady state and neglected advective fluxes due to sediment compaction and groundwater flow.

Equation (1) was solved numerically for R_{net}^U using the code PROFILE (Berg *et al.*, 1998) for the average dissolved U profiles obtained for each lake and sampling period, using our measured values of ϕ . We assumed that $D_S = \phi^2 D_w$ (Berner, 1980), where D_w is the tracer diffusion coefficient of the U species present in porewater. We thus needed estimates of the D_w values for our two predominant species: the HA-U complex for the Canadian Shield lakes and the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ complex for Lake Holland. We assumed that that D_w of HA-U is identical to that of HA and obtain the latter ($2.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) from a graph of the diffusion coefficient of humic acids as a function of pH (Lead *et al.*, 2000). $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ being a neutral complex, the equation given below was used to calculate its D_w value (Schwarzenbach *et al.*, 1993):

$$D_w = \frac{2.7 \times 10^{-4}}{M^{0.71}} \quad (2)$$

where M represents the molecular mass. We calculated a D_w value of $3.14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Those two values of D_w were corrected for a temperature of 4°C with the Stokes-Einstein equation (Li and Gregory, 1974).

The value used for the biodiffusion coefficient D_B , in Lake Tantaré, was $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Gallon *et al.*, 2004). This estimation is based on the work of Hare *et al.* (1994) who determined that the most abundant benthic animal at this site is the chironomid *Sergentia coracina* (1080 ± 140 individuals m^{-2}), and the laboratory experiment of Matisoff and Wang (2000) who established biodiffusion coefficients per individual for chironomids. The bioirrigation coefficient α was assumed to vary linearly from α^0 at the sediment water interface to zero at 10 cm depth (Gallon *et al.*, 2004), since chironomids are generally not found below this sediment depth (Matisoff and Wang, 1998). Equation 3 was used to estimate α^0 (Boudreau, 1984):

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

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

Seasonal anoxia events in the bottom waters of Lakes Vose, Despériers and Holland, prevent the development of benthic communities. We assumed that the influence of bioturbation and bioirrigation were negligible in these lakes and thus we equaled D_B and α to zero.

In all lakes, the best solutions provided by PROFILE are in very good agreement with the measurements ($r^2 = 0.88-0.99$; Fig. 1y-δ). In Lake Tantaré, PROFILE consistently defined two zones (sediment intervals) where reaction rates are relatively fast: a first zone just below the sediment-water interface (July 03 and August 04) or in the nepheloid layer (September 2003),

where dissolved U was consumed, and a second zone just below, where dissolved U was produced. At greater depths, U was either slowly produced (July 03) or consumed (August 2004); in September 03, U was consumed between 0.5 and 1.8 cm depth and slowly produced below (Fig. 1). In the two other Canadian Shield lakes (anoxic hypolimnion), the model determined a zone of U production between 0 and 4 cm followed by a zone of either slow U production (Lake Vose) or of U consumption (Lake Despériers) (Fig. 1). In contrast, PROFILE defined an intense consumption zone of dissolved U between 0 and 1cm depth in Lake Holland sediments. The net reaction rate R_{net}^U obtained for each zone are given in Tables 3 and 4 for each lake and time period.

4.2. Influence of diagenesis on sedimentary records and fluxes of U

Using the R_{net}^U provided by the code PROFILE, we can estimate the influence of diagenetic processes on the sedimentary record of U (Chappaz *et al.*, 2008a,b). Considering that the net removal rate of U (R_{net}^U) from the porewater is identical to the negative of the net rate of U fixation to the solid phase, the following equations results:

$$R_{net}^U = \phi \left(\frac{d[U]}{dt} \right)_{reaction} = - m \left(\frac{d\{U\}}{dt} \right)_{reaction} \quad (4)$$

where $[U]$ represents the dissolved U concentration (mol cm^{-3}), m is the dry bulk density (g cm^{-3} of whole sediment), and $\{U\}$ is the solid phase U concentration (mol g^{-1}). The subscript "reaction" indicates reaction rates in solution and solid phases. From equation (4):

$$d\{U\} = - \frac{R_{net}^U}{m} dt = - \frac{R_{net}^U}{m v_s} dx \quad (5)$$

It follows that:

$$\{U\}_{authigenic} = - \int_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^U}{m v_s} dx \approx - \sum_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^U}{m v_s} \Delta x \quad (6)$$

where x_i is the depth of a sediment layer and v_s is the sedimentation rate (cm yr^{-1}). $\{U\}_{authigenic}$ can be viewed as the solid U concentration gained or lost by a layer of sediment during its burial. $\{U\}_{authigenic}$ values are subtracted from those of measured U ($\{U\}_{measured}$) to obtain the U concentration at time of sediment deposition ($\{U\}_{deposited}$). Our calculations show that the values of $\{U\}_{authigenic}$ correspond to a maximum of 3.3% of $\{U\}_{measured}$ for all lakes. This simple exercise indicates that the influence of the diagenetic processes on the sedimentary records of U in all lakes is small, and that the $\{U\}_{measured}$ profiles reflect closely the chronology of U deposition in all lakes.

The present-day total flux responsible for U accumulation in the sediments (J_{acc}^U) of Lake Tantaré is the sum of the fluxes of U deposited at the sediment surface with settling particles (J_{dep}^U) and those of dissolved U transported across the sediment water interface by molecular diffusion (J_D^U), bioirrigation (J_I^U) and bioturbation (J_B^U):

$$J_{acc}^U = J_{dep}^U + J_D^U + J_I^U + J_B^U \quad (7)$$

Due to the seasonal anoxia in Lakes Vose, Despériers and Holland, equation (7) can be reduced for these lakes to:

$$J_{acc}^U = J_{dep}^U + J_D^U \quad (8)$$

The present-day values of J_{dep}^U for all lakes were obtained by multiplying the sediment mass accumulation rate (ω ; $\text{mg cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$) obtained from the ^{210}Pb geochronology for the top 0.5 cm sediment layer by the value of $\{U\}_{deposited}$ in this sediment layer. The values of J_D^U , J_I^U and

J_B^U were calculated with the code PROFILE (Tables 2 and 3). In all lakes, the contribution of J_{dep}^U represents more than 95% of J_{acc}^U , indicating that U in our lacustrine sediments is essentially from deposition of particulate U.

4.3. Uranium distribution among specific solid phases

In this section, we use thermodynamic calculations, in combination with our results obtained from porewater, sediments and the Fe-rich authigenic material collected on Teflon sheets to constrain the reactions involving U and its association with specific solid phases.

4.3.1 Sub-oxic sediments

Modeling of Lake Tantaré porewater U profiles with the code PROFILE consistently shows that U was released, at all sampling dates, to porewater a few cm below the sediment-water interface and that it was removed from porewater just above this production zone (Fig. 1y- α). The depths of U production to and removal from porewater coincided with those reported for Mo at the same sampling dates in this lake (Chappaz *et al.*, 2008a); these U production and consumption zones also coincided grossly with the depths of Fe(II) production to the porewater and its removal as authigenic Fe oxyhydroxides following Fe(II) oxidation. Chappaz *et al.* (2008a) clearly demonstrated that Mo was closely coupled to Fe, being released to porewater as a consequence of the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides and removed from porewater by adsorption to diagenetic Fe oxyhydroxides. Based on the above observations, we thus conclude that porewater U, like Mo, is closely associated to Fe redox recycling in Lake Tantaré. Laboratory experiments have shown that U(VI) forms strong surface complexes with the hydroxyl groups of Fe oxyhydroxides (Waite *et al.*, 1994) and that addition of commercial humic acid (e.g., Suwannee River HA or Aldrich HA) to the experiments at levels similar to those present in aquatic environments enhances U(VI) adsorption to the Fe oxyhydroxydes at pH values below about 7 compared to the HA-free system (Payne *et al.*, 1996; Lenhart and Honeyman, 1999; Murphy *et al.*, 1999). The increased U(VI) adsorption has been attributed to the formation of ternary surface complexes (Lenhart and Honeyman, 1999). Given that Lake Tantaré has a low pH and that U(VI) speciation in its porewater is dominated by complexes with humic acid, we hypothesize that ternary surface complexes are formed with the authigenic Fe oxyhydroxide in this lake. It should be noted that the sediment U profile in Lake Tantaré (Fig. 2a)

does not display a sharp subsurface maximum as sediment Mo and Fe profiles do (Chappaz *et al.*, 2008a); this peculiarity of U is to be attributed to the low contribution of diagenesis to the measured sediment U profile (see section 4.2).

Moreover, the porewater U profiles of the three anoxic lakes are consistent with our interpretation of a close relation between porewater U and Fe in Lake Tantaré. Indeed, in Lakes Despériers and Vose, the depths at which U was released to porewater corresponded grossly to the depths at which Fe was also released. No removal of U above the U production zones was observed in these lakes simply because there was no production of authigenic Fe oxyhydroxides at the time of our porewater sampling (Fig. 1j, k and Fig. 2b, c). As for Lake Holland, the low and depth unvariable dissolved Fe concentrations (Fig. 1l) indicate that redox recycling of Fe in the sediments of this lake is unimportant.

Iron-rich material previously collected on Teflon sheets in the sediments of Lake Tantaré has been shown to contain poorly crystallized ferrihydrite and lepidocrocite (Fortin *et al.* (1993). The mean (\pm SD) U:Fe molar ratio measured in the Fe-rich diagenetic material ($8.5\pm 2.0\times 10^{-7}$; Table 2) that we collected on Teflon sheets in Lake Tantaré was smaller than that measured in the top 0.5 cm layer of the sediments (46×10^{-7} ; Table 2). Adsorption of U(VI) on ferrihydrite has been well studied and it has been interpreted in term of the surface complexation model (e.g., Waite *et al.*, 1994). To compute the U:Fe molar ratio predicted for U(VI) adsorption on authigenic Fe oxyhydroxides under Lake Tantaré geochemical conditions, we have used the two-layer version of the surface complexation model (DLM) developed by Dzombak and Morel (1990) which is incorporated into the computer code MINEQL+ (Schecher and McAvoy, 1998). For this calculation, we updated the MINEQL+ database with the intrinsic constants for the adsorption of U on ferrihydrite reported recently by Davis (2001; Table 1) and we adopted the intrinsic adsorption constants for H^+ adsorption, as well as the specific surface area ($600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) and the concentration of strong ($1.8\times 10^{-3}\text{ mol/mol}$ of ferrihydrite) and weak (0.8732 mol/mol of ferrihydrite) adsorption sites suggested by Liu *et al.* (2005) for ferrihydrite. This calculation, performed individually for each replicate porewater data sets at depths where removal of dissolved U occurred (i.e., at 0.5 cm, -1.5 cm and 0.5 cm in July 03, September 03 and August 04, respectively), yielded a mean (\pm SD) U:Fe predicted molar ratio of $2.3\pm 1.2\times 10^{-7}$; the predicted

U:Fe molar ratio is lower than that measured in the Fe-rich diagenetic material and much lower than that measured in the 0-0.5 cm layer of the sediments (Table 2). All these observations confirm that the association of U with Fe oxyhydroxides in sediments of Lake Tantaré is small.

The Fe-rich diagenetic material also contained large amounts of organic C; the mean (\pm SD) $C_{\text{org}}:\text{Fe}$ molar ratio being 2.6 ± 0.3 ; $C_{\text{org}}:\text{Fe}$ molar ratios of similar magnitude have been reported for Fe-rich particles in lake water (Tipping *et al.*, 1981). The organic matter associated with the Fe-rich material collected on Teflon sheets has been shown to contain bacterial remains (Fortin *et al.*, 1993); it also probably contains humic substances, given the strong affinity of these substances for adsorption to Fe oxyhydroxides (Tipping, 1981; Gu *et al.*, 1994). The $\text{U}:C_{\text{org}}$ molar ratio measured in the diagenetic material ($3.3\pm 0.3\times 10^{-7}$) collected on Teflon sheets is very similar to that measured in the top 0.5 cm layer of the sediments (3.7×10^{-7} ; Table 2). This similarity of the two $\text{U}:C_{\text{org}}$ ratios suggests that U is associated mainly to organic matter in the sediments of Lake Tantaré. The strong correlation observed in Lake Holland between U and C_{org} (Fig. 3) also suggests the importance of organic matter for binding U in the sediments of this lake. An estimation of the $\text{U}:C_{\text{org}}$ molar ratios due to the reaction of U(VI) with humic substances was obtained from the output of the code WHAM 6 as applied to each replicate porewater data sets at depths where removal of dissolved U occurred (i.e., at 0.5 cm, -1.5 cm and 0.5 cm in July 03, September 03 and August 04, respectively); we assumed those dissolved humic substances behaved similarly to that associated to the Fe-rich diagenetic material (Davis, 1984) and to that present in sediments. The predicted values of the $\text{U}:C_{\text{org}}$ molar ratio ($7.9\pm 3.6\times 10^{-8}$) is lower than that measured in the diagenetic material ($3.3\pm 0.3\times 10^{-7}$) collected on Teflon sheets. It suggests that organic matter other than humic substances (e.g., microorganism remains) in the authigenic material and in sediments contains U. Several studies have shown that U(VI) can be bioaccumulated by bacteria (e.g., Fowle *et al.*, 2000) and phytoplankton (e.g., Fortin *et al.*, 2004).

4.3.2. Anoxic sediments

Fitting of the porewater U profiles predicts a zone of relatively fast removal of uranium from the porewater located just below the sediment-water interface in Lake Holland (Fig. 1φ) and a zone of slower U removal located at 4 - 9.5 cm in Lake Despériers (Fig. 1χ). For the other three lakes, no removal of porewater U under anoxic conditions was predicted. Several mechanisms of

U fixation to sediments under anoxic conditions have been proposed; among them, was the reduction of U(VI) to U(IV) followed by the precipitation of solids such as $\text{UO}_2(\text{s})$, $\text{U}_3\text{O}_7(\text{s})$ and $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ (Klinkhammer and Palmer, 1991; Morford *et al.*, 2001, McManus *et al.*, 2005). Other U(IV) and U(VI) solids are also possible. The reactions and formation constants, calculated from the ΔG_f^0 values provided by Guillaumont *et al.* (2003) and Wagman *et al.* (1982), are listed in Table 1. To calculate the ion activity product (IAP) and thus test the saturation state of porewater with respect to these solids, we had to take into account both reduction of U(VI) to U(IV) and complexation of U(VI) by humic substances. To achieve this task, we used successively the codes WHAM 6 and MINEQL+ in the following manner. Conditional equilibrium constants for U(VI) complexation by humic (K_{U-HA}^{cond}) and fulvic (K_{U-FA}^{cond}) acids were first estimated with the code WHAM 6 under conditions prevailing at each depth of a porewater profile:

$$K_{U-HA}^{cond} = \frac{[\text{UO}_2\text{-HA}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{HA}]_F} \quad (9)$$

and

$$K_{U-FA}^{cond} = \frac{[\text{UO}_2\text{-FA}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{FA}]_F} \quad (10)$$

where $[\text{UO}_2\text{-HA}]$ and $[\text{UO}_2\text{-FA}]$ are the concentrations (mol L^{-1}) of the humic or fulvic acid complexes with UO_2^{2+} and $[\text{HA}]_F$ and $[\text{FA}]_F$ are the concentrations (g L^{-1}) of free (uncomplexed with UO_2^{2+}) humic and fulvic acids. For estimating (K_{U-HA}^{cond}) and (K_{U-FA}^{cond}), we assumed that a negligible fraction of HA and FA were complexed with UO_2^{2+} , i.e., that $[\text{HA}]_F$ and $[\text{FA}]_F$ were identical to $[\text{HA}]$ and $[\text{FA}]$; $[\text{UO}_2^{2+}]$, $[\text{UO}_2\text{-HA}]$ and $[\text{UO}_2\text{-FA}]$ were provided by the output of WHAM 6. The range of (K_{U-HA}^{cond}) and (K_{U-FA}^{cond}) values thus calculated are given in Table 1. The conditional constants K_{U-HA}^{cond} and K_{U-FA}^{cond} were then incorporated into the code MINEQL+ and U speciation was calculated again, allowing the redox state of U to vary; in this latter calculation,

we assumed that the redox potential was determined by the couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ in porewater samples with sulfide values greater than $0.1 \mu\text{M}$.

Comparison of the IAPs with the solubility products (K_s) for the various solids indicates that porewater were undersaturated ($\log \text{IAP}/K_s < 0$) by 4 - 58 orders of magnitude with respect to $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$, $\text{US}(\text{s})$, $\text{US}_2(\text{s})$ and $\text{US}_3(\text{s})$ and thus that these solids could not be formed; porewater was, however, supersaturated ($\log \text{IAP}/K_s > 0$) or close to saturation with respect to $\text{UO}_2(\text{s})$ and $\text{U}_3\text{O}_7(\text{s})$ (Fig. 1ε-φ) indicating that the formation of these solids was thermodynamically possible. Precipitation of the two solids is unlikely since the saturation state of porewater does not vary in a consistent manner. For example, porewater remained supersaturated by nearly 4 orders of magnitude with respect to $\text{UO}_2(\text{s})$ in all lakes, including Lake Holland at the depth where U was consumed, an unexpected result if precipitation of this solid was occurring. Similarly, it is difficult to explain why $\text{U}_3\text{O}_7(\text{s})$ would precipitate in Lake Holland ($\log \text{IAP}/K_s \approx 0$ just below the sediment water interface) and not in the other lakes (e.g., $\log \text{IAP}/K_s$ much larger than 0 in Lakes Despériers and Vose). Two other mechanisms have been proposed: sequestration by organic matter or adsorption of U(VI) at the surface of sulfide minerals (Wersin *et al.*, 1994; Moyes *et al.*, 2000; Scott *et al.*, 2007), but our data are too limited to be conclusive on these mechanisms of U removal.

5. CONCLUSION

Modeling the porewater U profiles with a reaction-transport diagenetic equation indicates that authigenic U formation was negligible in the four studied lakes. In agreement with this contention, present-day fluxes of dissolved U by diffusion, bioturbation and bioirrigation are negligible compared to the flux of U delivered with settling particles. Comparison of the U and Fe porewater profiles indicates that U is bound to Fe oxyhydroxides, probably as ternary complexes with natural organic matter. However, the proportion of total sediment U associated with Fe oxyhydroxides is small, and U is mostly associated with organic matter, as demonstrated by the strong correlation between U and C_{org} in the Appalachian Lake sediments and by the similarity of the U: C_{org} ratio in the diagenetic material and in the surface sediments of the Canadian Shield lake whose hypolimnion is perennially oxygenated. Lastly, we infer that the

previously suggested precipitation of $\text{UO}_2(\text{s})$, $\text{U}_3\text{O}_7(\text{s})$, $\text{U}_3\text{O}_8(\text{s})$ in marine sediments is improbable in the four studied lacustrine basins.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec are acknowledged. We thank L. Rancourt, R. Rodrigue and P. Fournier for their technical assistance. Permissions from the Québec Ministère de l'Environnement to work in the Tantaré Ecological Reserve and from Faune et Parcs Québec to work in the Aiguebelle Provincial Park are gratefully acknowledged.

Table 1. Equilibrium constants and corresponding reactions used in the calculations.

Reaction	log K	Ref.
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5.25	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+$	-12.15	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-20.25	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-32.40	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-2.70	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5.62	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	-11.90	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15.55	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	-32.20	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21.90	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_{(\text{aq})}$	9.94	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16.61	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21.84	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$3\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} = (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	54.00	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-0.86	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$3\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3\text{CO}_3(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+$	0.65	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$11\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-} + 12\text{H}^+$	36.93	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{Ca}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$	25.4	Bernhard <i>et al.</i> 2001
$2\text{Ca}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{3(\text{aq})}$	30.6	Bernhard <i>et al.</i> 2001
$\equiv\text{Fe}_{(\text{s,w})}\text{OH} = \equiv\text{Fe}_{(\text{s,w})}\text{O}^- + \text{H}^+$	-9.13	Davis, 2001
$\equiv\text{Fe}_{(\text{s,w})}\text{OH} + \text{H}^+ = \equiv\text{Fe}_{(\text{s,w})}\text{OH}_2^+$	6.51	Davis, 2001
$\equiv\text{Fe}_{(\text{s,w})}\text{OH} + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \equiv\text{Fe}_{(\text{s,w})}\text{CO}_3\text{H}^0 + \text{H}_2\text{O}$	19.58	Davis, 2001
$\equiv\text{Fe}_{(\text{s,w})}\text{OH} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \equiv\text{Fe}_{(\text{s,w})}\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	11.59	Davis, 2001
$\equiv\text{Fe}_{(\text{s})}(\text{OH})_2 + \text{UO}_2^{2+} = (\equiv\text{Fe}_{(\text{s})}\text{O}_2)\text{UO}_2^0 + 2\text{H}^+$	-2.34	Davis, 2001
$\equiv\text{Fe}_{(\text{w})}(\text{OH})_2 + \text{UO}_2^{2+} = (\equiv\text{Fe}_{(\text{w})}\text{O}_2)\text{UO}_2^0 + 2\text{H}^+$	-6.14	Davis, 2001
$\equiv\text{Fe}_{(\text{s})}(\text{OH})_2 + \text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = (\equiv\text{Fe}_{(\text{s})}\text{O}_2)\text{UO}_2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	4.37	Davis, 2001
$\equiv\text{Fe}_{(\text{w})}(\text{OH})_2 + \text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = (\equiv\text{Fe}_{(\text{w})}\text{O}_2)\text{UO}_2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	-0.56	Davis, 2001
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e} = \text{UO}_{2(\text{s})}$	14	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{U}_3\text{O}_{7(\text{s})} + 2\text{H}^+$	26	Wagman <i>et al.</i> 1982
$3\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{U}_3\text{O}_{8(\text{s})} + 4\text{H}^+$	-6.6	Wagman <i>et al.</i> 1982
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{e} + \text{HS}^- + 3\text{H}^+ = \text{US}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	25	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e} + 2\text{HS}^- + 2\text{H}^+ = \text{US}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	-11	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{HS}^- + \text{H}^+ = \text{US}_{3(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	-17	Guillaumont <i>et al.</i> 2003
$\text{UO}_2^{2+} + [\text{HA}]_F = [\text{UO}_2\text{-HA}]$ (L. Tantaré)	6.46-7.23*	Calculated
$\text{UO}_2^{2+} + [\text{FA}]_F = [\text{UO}_2\text{-FA}]$ (L. Tantaré)	3.98-4.31*	Calculated
$\text{UO}_2^{2+} + [\text{HA}]_F = [\text{UO}_2\text{-HA}]$ (L. Vose)	7.26-7.42*	Calculated
$\text{UO}_2^{2+} + [\text{FA}]_F = [\text{UO}_2\text{-FA}]$ (L. Vose)	3.87-4.10*	Calculated
$\text{UO}_2^{2+} + [\text{HA}]_F = [\text{UO}_2\text{-HA}]$ (L. Despériers)	6.75-6.95*	Calculated
$\text{UO}_2^{2+} + [\text{FA}]_F = [\text{UO}_2\text{-FA}]$ (L. Despériers)	3.68-3.83*	Calculated
$\text{UO}_2^{2+} + [\text{HA}]_F = [\text{UO}_2\text{-HA}]$ (L. Holland)	9.27-9.54*	Calculated
$\text{UO}_2^{2+} + [\text{FA}]_F = [\text{UO}_2\text{-FA}]$ (L. Holland)	7.24-8.08*	Calculated

*Conditional constants calculated from the output of WHAM 6 and used in MINEQL+

For the adsorption reactions, "≡" refers to adsorption sites, and the equilibrium constants are intrinsic constants; s and w indicate strong and weak, respectively

Table 2. U:Fe U:C_{org} and C_{org}:Fe molar ratios in the top 0.5 cm layer of the sediments, in the iron-rich material collected on Teflon sheets, and predicted by modelling for Lake Tantaré.

	Top 0.5 cm sediment layer	Teflon sheets	Predicted
U:Fe molar ratio	46×10^{-7}	$8.5 \pm 2.0 \times 10^{-7}$	$2.3 \pm 1.2 \times 10^{-7}$
U:C _{org} molar ratio	3.7×10^{-7}	$3.3 \pm 0.3 \times 10^{-7}$	$7.9 \pm 3.6 \times 10^{-8}$
C _{org} :Fe molar ratio		2.6 ± 0.3	

Table 3. Modeling results for Lake Tantaré: net rates of porewater U production or consumption as a function of depth in the sediments (R_{net}^U), as well as fluxes of U deposited with settling particles (J_{dep}^U) and fluxes of dissolved U across the sediment water interface due to diffusion (J_D^U), bioirrigation (J_I^U), biodiffusion (J_B^U).

Sampling date	Zone	Depth interval	R_{net}^U	J_{dep}^U	J_D^U	J_I^U	J_B^U
		cm	$10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$		$10^{-20} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$		
July 03	(-) consumption	0 to 1.05	-1.14	151	-0.22	-0.26	-3.85×10^{-4}
	(+) production	1.05 to 2.11	0.89				
	(+) production	2.11 to 9.50	0.03				
September 03	(-) consumption	-2.0 to -0.72	-1.60	151	-0.25	-0.53	-4.11×10^{-4}
	(+) production	-0.72 to 0.55	2.09				
	(+) consumption	0.55 to 1.83	-0.81				
	(-) consumption	1.83 to 9.50	0.08				
August 04	(-) consumption	0 to 1.17	-0.22	151	-0.61	-0.39	-1.09×10^{-3}
	(+) production	1.17 to 2.33	0.94				
	(-) consumption	2.33 to 9.50	5×10^{-4}				

Table 4. Modeling results for Lakes Vose, Despériers and Holland: net rates of porewater U production or consumption as a function of depth in the sediments (R_{net}^U), as well as fluxes of U deposited with settling particles (J_{dep}^U) and fluxes of dissolved U across the sediment water interface due to diffusion (J_D^U).

Lake	Zone	Depth interval	R_{net}^U	J_{dep}^U	J_D^U
		cm	$10^{-20} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10^{-20} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	
Vose	(+) production	0 to 1.05	1.10	111	1.24
	(+) production	1.05 to 9.50	0.01		
Despériers	(+) production	0 to 4.22	0.25	28	0.75
	(-) consumption	4.22 to 9.50	-0.16		
Holland	(-) consumption	0 to 1.05	-8.25	492	-8.07
	(-) consumption	1.05 to 9.50	-0.02		

Figure captions

Figure 1. Triplicate porewater profiles of U (a-f), Fe (g-l), $\Sigma S(-II)$ and pH (m-r), C_{org} (s-x) for all lakes and sampling dates; comparisons of modeled with PROFILE (thin solid line following the experimental points; r^2 value indicated) and measured average ($n = 3$; open circles) porewater U concentrations (y-ε; the thick solid line is the net Re consumption rate); comparison of measured $\log IAP/K_s$ values with that at equilibrium (ε-φ). The horizontal broken line indicates the sediment-water interface.

Figure 2. Depth profiles of measured sediment U concentrations (a-d), measured C_{org} and Al concentrations (e-h) and U:Al molar ratios (i-l) in all lakes.

Figure 3. Percent of C_{org} versus measured sediment U concentrations in lake Holland. The thick solid line represents the linear regression ($\{U\} = 0.36 \times \%C_{org} + 4.48$) and r^2 is the determination coefficient.

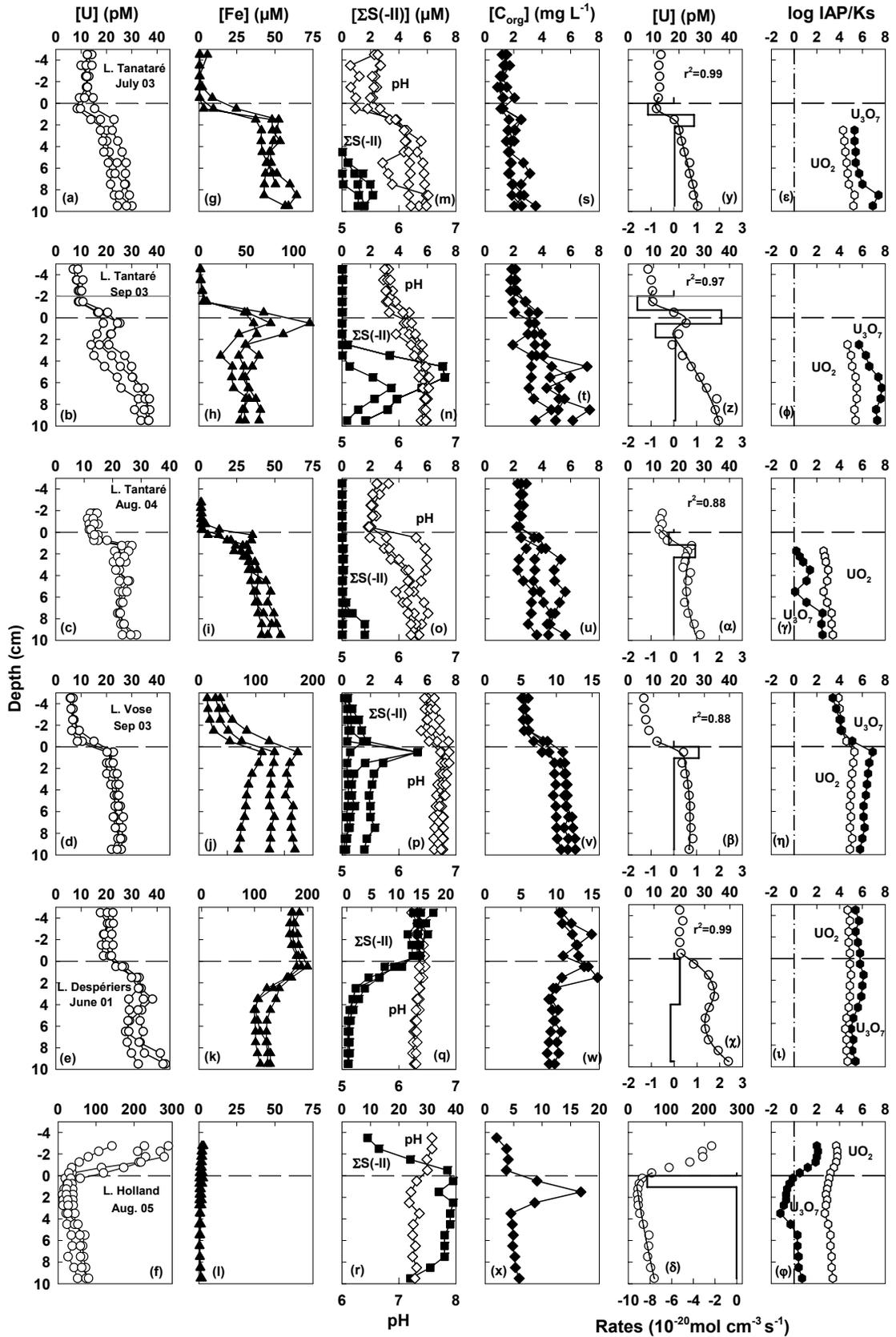


Fig. 1

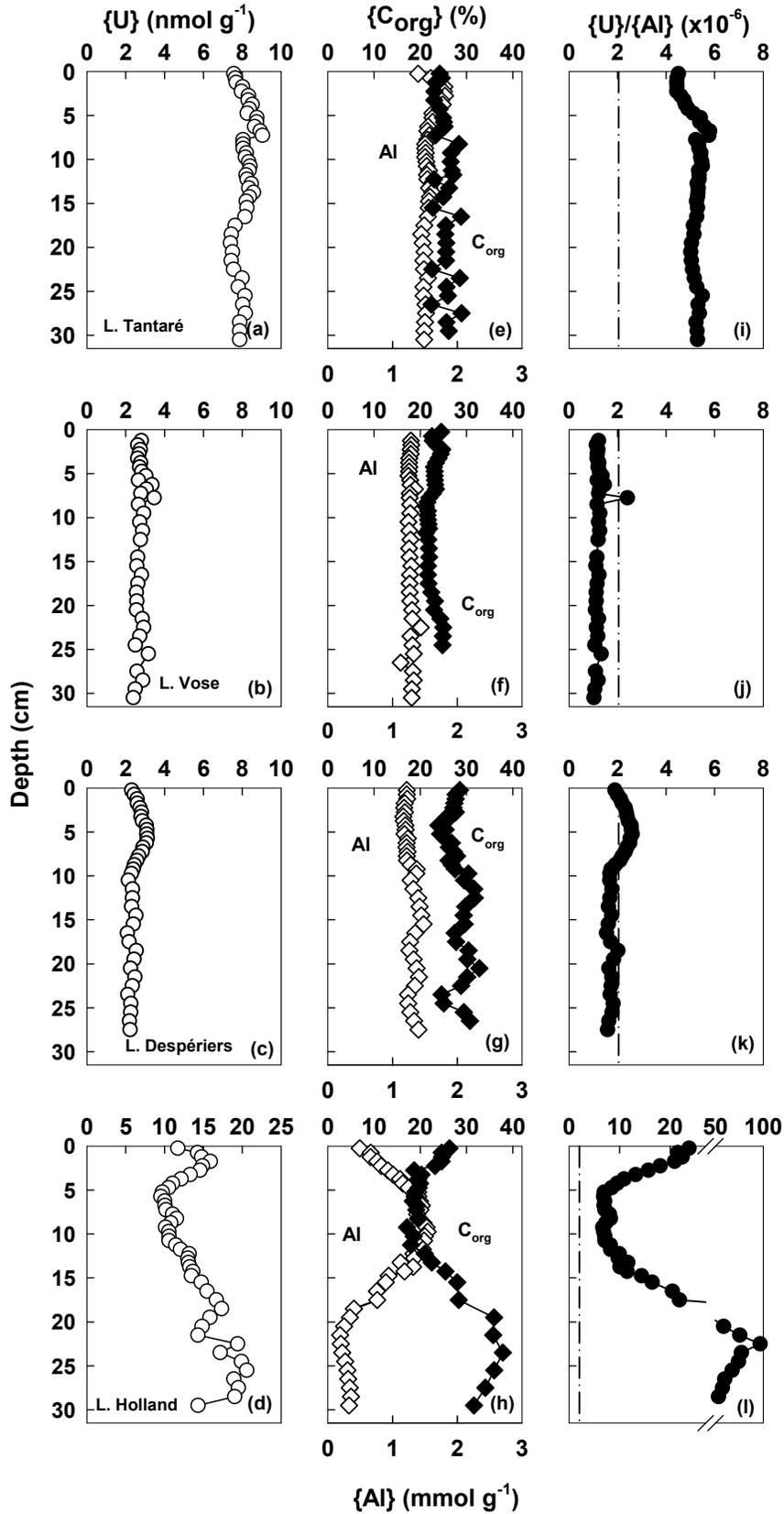


Fig. 2

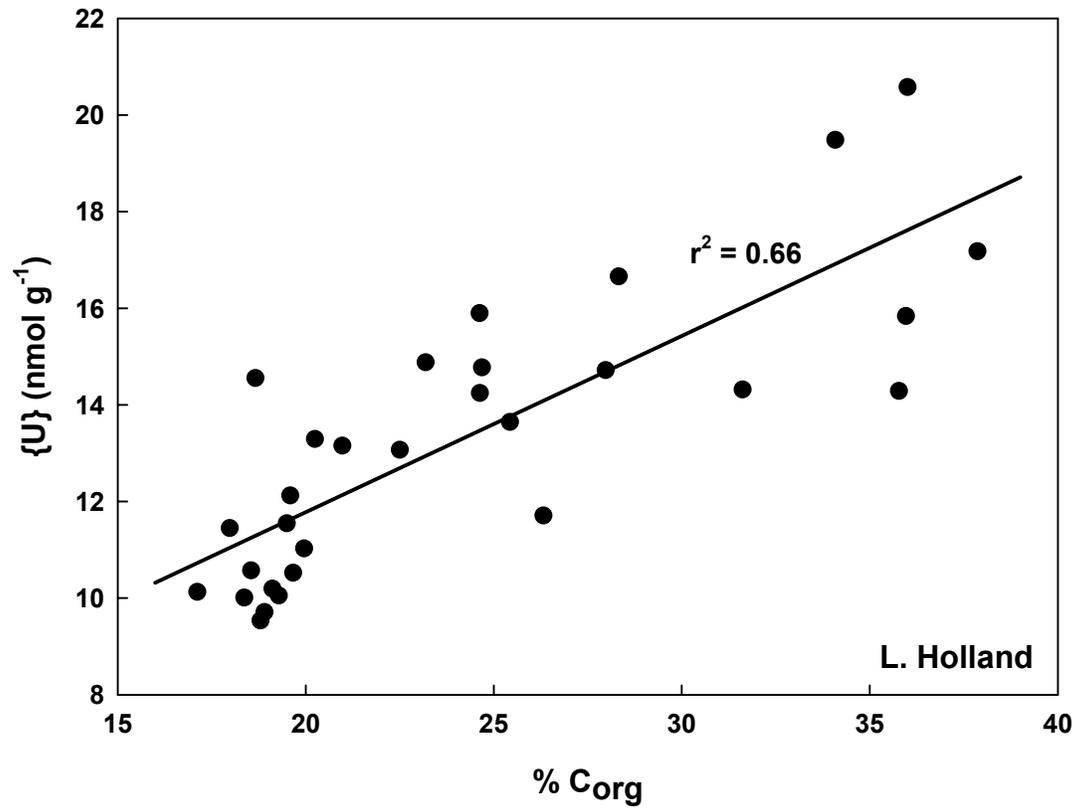


Fig. 3

PARTIE 3

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adelson J. M., Helz G. R. et Miller C. V. (2001) Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 237-252.
- 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.
- Algeo T. J. et Maynard J. B. (2004) Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem. Geol.* **206**, 289-318.
- Algeo T. J. et Lyons T. W. (2006) Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanogr.* **21**, PA1016. doi:10.1029/2004PA001112, 2006.
- Allen H. E., Fu G. et Deng B. (1993) Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* **12**, 1441-1453.
- Amrhein C., Mosher P. A. et Brown A. D. (1993) The effects of redox on Mo, U, B, V, and As solubility in evaporation pond soils. *Soil Sci.* **155**, 249-255.
- Anbar A. D., Creaser R. A., Papanastassiou D. A. et Wasserburg G. J. (1992) Rhenium in seawater: Confirmation of generally conservative behaviour. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4099-4103.
- Anbar A. D., Duan Y., Lyons T. W., Arnold G. L., Kendall B., Creaser R. A., Kaufman A. J., Gordon G. W., Scott C., Garvin J. et Buick R. (2007) A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event? *Science.* **317**, 1903-1906.
- Anderson R. F., Fleischer M. Q. et LeHuray A. P. (1989) Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2215-2224.
- Appleby P. G. et Piliposian G. T. (2004) Efficiency corrections for variable sample height in well-type germanium gamma detectors. *Nucl. Inst. Methods B.* **225**, 423-433.

- Appleby P. G., Nolan P. J., Gifford D. W., Godfrey M. J., Oldfield F., Anderson N. J. et Battarbee R. W. (1986) ^{210}Pb dating by low-background gamma counting . *Hydrobiologia* **143**, 21-27.
- Appleby P. G., Richardson N. et Nolan P. J. (1992) Self-absorption corrections for well-type germanium detectors. *Nucl. Inst. Methods B* **71**, 228-233.
- Arnaboldi M. et Meyers P. A. (2007) Trace element indicators of increased primary production and decreased water-column ventilation during deposition of latest Pliocene sapropels at five locations across the Mediterranean Sea. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.* **249**, 425-443.
- Balistrieri L. et Chao T. T. (1990) Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 739-751.
- Barnes C. E. et Cochran J. R. (1993) Uranium geochemistry in estuarine sediments: Controls on removal and release processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 555-569.
- Belzile N., De Vitre R. R. et Tessier A. (1989) In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments. *Nature* **340**, 376-377.
- Berg P., Risgaard-Petersen N. et Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1500-1510.
- Berner R. A. (1980) *Early Diagenesis*. Princeton University Press.
- Bernhard G., Geipel G., Reich T., Brender V., Amayri S. et Nitsche H. (2001) Uranyl(VI) carbonate complex formation: validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$ species. *Radiochim. Acta.* **89**, 511-518.
- Bertine K. K. (1972) The deposition of molybdenum in anoxic waters. *Mar. Chem.* **1**, 43-53.
- Bertine K. K. et Turekian K. K. (1973) Molybdenum in marine deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1415-1434.
- Binford M. W. (1990) Calculation and uncertainty analysis of ^{210}Pb dates for PIRLA project lake sediment cores. *J. Paleolimnol.* **3**, 253-267.

- Borchers S. L., Schnetger B., Böning P. et Brumsack H.-J. (2005) Geochemical signatures of the Namibian diatom belt: Perennial upwelling and intermittent anoxia. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **6**, Q06006, doi: 10.1029/2004GC000886.
- Bostick B. C., Fendorf S. et Helz G. R. (2003) Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite (FeS₂). *Environ. Sci. Technol.* **37**, 285-291.
- 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, Berlin.
- Boudreau B. P. et Jørgensen B. B. (2001) *The Benthic Boundary Layer. Transport Processes and Biogeochemistry*. Oxford University Press, New York.
- Brumsack H. J. et Gieskes J. M. (1983) Interstitial water trace-metal chemistry of laminated sediments from the Gulf of California, Mexico. *Mar. Chem.* **14**, 89-106.
- Brookins D. G. (1986) Rhenium as analog for fissiogenic technetium: Eh-pH diagram (25°C, 1 bar) constraints. *Appl. Geochem.* **1**, 513-517.
- Buffle J. (1988) *Complexation Reactions in Aquatic Systems*. Ellis Horwood Ltd, New York.
- Calvert S. E. et Pedersen T. F. (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Mar. Geol.* **113**, 67-88.
- Carignan R. (1984) Interstitial water sampling dialysis: Methodological notes. *Limnol. Oceanogr.* **29**, 667-670.
- Carignan R., Rapin F. et Tessier A. (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis: A comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2493-2497.
- Carignan R., St-Pierre S. et Gächter R. (1994) Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 468-474.

- Chappaz A., Gobeil C. et Tessier A. (2008a) Geochemical and anthropogenic enrichments of Mo in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 170-184.
- Chappaz A., Gobeil C. et Tessier A. (2008b) Sequestration mechanisms and anthropogenic inputs of rhenium in sediments from Eastern Canada lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. (soumis le 18/02/2008).
- Cline J. D. (1969) Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* **14**, 454-458.
- Collier R. W. (1985) Molybdenum in the northeast Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.* **30**, 1351-1354.
- Colodner D. C. (1991) The marine geochemistry of rhenium, iridium and platinumium. *Ph.D. Thesis, MIT/WHOI Joint Prog. Oceanogr., Cambridge, MA*.
- Colodner D., Sachs J., Ravizza G., Turekian K., Edmond J. and Boyle E. (1993) The geochemical cycle of rhenium: A reconnaissance. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 205-221.
- Colodner D., Edmond J. et Boyle E. (1995) Rhenium in the Black Sea: Comparison with molybdenum and uranium. *Earth Planet. Sci. Lett.* **131**, 1-15.
- Cornett R. J., Chant L. et Link D. (1984) Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes. *Water Pollut. Res.* **19**, 97-109.
- Crusius J., Calvert S. E., Pedersen T. F. et Sage D. (1996) Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **145**, 65-78.
- Crusius J. et Thomson J. (2000) Comparative behavior of authigenic Re, U, and Mo during reoxidation and subsequent long-term burial in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2233-2244.

- Crusius J. et Thomson J. (2003) Mobility of authigenic rhenium, silver, and selenium during postdepositional oxidation in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 265-273.
- Davis J. A. (1984) Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 679-691.
- Davis J. A. (2001) Surface complexation modeling of uranium(VI) adsorption on natural mineral assemblages. *Report NUREG/CR-6708. U.S. Nuclear Regulatory Commission, Rockville, MD.*
- Davis R. B., Hess C. T., Norton S. A., Hanson D. W., Hoahland K. D. et Anderson D. S. (1984) ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb dating of sediments from soft-water lakes in New England (USA) and Scandinavia, a failure of ¹³⁷Cs dating. *Chem. Geol.* **44**, 151-185.
- Dean W. E., Gardner J. V. et Piper D. Z. (1997) Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4507-4518.
- Dzombak D. et Morel F. M. M. (1990) *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide.* Wiley.
- Emerson S. R. et Husted S. S. (1991) Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Mar. Chem.* **34**, 177-196.
- Energy Statistics Handbooks (2006) Statistics Canada. Catalogue no. 57-601-XIE. p. 117.
- Erickson B. E. et Helz G. R. (2000) Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: Stability and lability of thiomolybdates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1149-1158.
- Essington M. E. (1992) Formation of calcium and magnesium molybdate complexes in dilute aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 1124-1127.
- Fortin C., Dutel, L. et Garnier-Laplace J. (2004) Uranium complexation and uptake by a green alga in relation to chemical speciation: The importance of the free uranyl ion. *Environ. Toxicol. Chem.* **23**, 974-981.

- Fortin D., Leppard G. G. et Tessier A. (1993) Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4391-4404.
- Fowle D. A., Fein J. B. et Martin A. M. (2000) Experimental study of uranyl adsorption onto *bacillus subtilis*. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3737-3741.
- François R. (1988) A study on the regulation of the concentrations of some trace metals (Rb, Sr, Zn, Pb, Cu, V, Cr, Ni, Mn and Mo) in Saanich Inlet sediments, British Columbia, Canada. *Mar. Geol.* **83**, 285-308.
- François R., Bacon M. P., Altabet M. A. et Labeyrie L. D. (1993) Glacial interglacial changes in sediment rain rate in the SW Indian sector of sub-antarctic waters as recorded by Th-230, Pa-231, U, and δ -N-15. *Paleoceanogr.* **8**, 611-629.
- François R., Altabet M. A., Sigman D. M., Bacon M. P., Frank M., Bohrman G., Bareille G. et Labeyrie L. D. (1997) Contribution of Southern Ocean surface-water stratification to low atmospheric CO₂ concentrations during the last glacial period. *Nature.* **389**, 929-935.
- Fredrickson J. K., Zachara J. M., Kennedy D. W., Duff M. C., Gorby Y. A., Li S. W. et Krupka K. M. (2000) Reduction of U(VI) in goethite (α -FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3085-3098.
- Freme F. (2005) U.S. Coal Supply and Demand: 2005 Review. Energy Information Administration.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. et Alfaro-De La Torre M. C. (2004) Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3531-3545.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. et Beaudin L. (2005) Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3199-3210.
- Gallon C., Tessier A. et Gobeil C. (2006) Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 741-747.

- Gobeil C., Sundby B., Macdonald R. W. et Smith J. N. (2001) Recent change in organic carbon flux to Arctic Ocean deep basins: Evidence from acid volatile sulfide, manganese and rhenium discord in basin sediments. *Geophys. Res. Lett.* **28**, 1747-1750.
- Gobeil C., Rondeau B. et Beaudin L. (2005) Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence river. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 456-464.
- Goldberg, S. Su, C. et Forster, H. S. (1998) *Sorption of molybdenum on oxides, clay minerals, and soils: Mechanisms and models*. E.A. Jenne (ed.) Adsorption of metals by geomedia: Variables, mechanisms, and model applications. Proc. Am. Chem. Soc. Symp. Academic Press, San Diego. 401-426.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. et McCarthy J. F. (1994) Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 38-46.
- Guillaumont R., Fanghanel T., Neck V., Fuger J., Palmer D. A., Grenthe I. et Rand M. H. (2003) *Update on the Chemical Thermodynamic of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium, and Technecium*. Elsevier, Amsterdam.
- Gustafsson J. P. (2003) Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chem. Geol.* **200**, 105-115.
- Hamilton-Taylor J., Smith E. J., Davison W. et Sugiyama M. (2005) Resolving and modeling the effects of Fe and Mn redox cycling on trace metal behavior in a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1947-1960.
- Hare L., Carignan R. et Huerta-Diaz M. A. (1994) A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1653-1668.
- Helz G. R., Miller C. V., Charnock J. M., Mosselmans J. F. W., Patrick R. A. D., Garner C. D. et Vaughan D. J. (1996) Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3631-3642.

- Helz G. R., Vorlicek T. P. et Kahn M. D. (2004) Molybdenum scavenging by iron monosulfide. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 4263-4268.
- Kada J. et Heit M. (1992) The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd and the radionuclides Cs-137 and excess Pb-210 in lake sediments of the Adirondack region. *Hydrobiologia* **246**, 231-241.
- Kendall B. S., Creaser R. A., Ross G. M. et Selby D. (2004) Constraints on the timing of Marinoan “Snowball Earth” glaciation by ^{187}Re - ^{188}Os dating of a Neoproterozoic, post-glacial black shale in Western Canada. *Earth Planet. Sci. Let.* **222**, 729-740.
- Kim E. et Boulègue J. (2003) Chemistry of rhenium as an analogue of technetium: Experimental studies of the dissolution of rhenium oxides in aqueous solutions. *Radiochim. Acta* **91**, 211-216.
- Klinkhammer G. P. et Palmer M. R. (1991) Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1799-1806.
- Koide M., Hodge V. F., Yang J. S., Stallard M. et Goldberg E. G. (1986) Some comparative marine chemistries of rhenium, gold, silver and molybdenum. *Appl. Geochem.* **1**, 705-714.
- Krachler M. et Shotyk W. (2004) Natural and anthropogenic enrichments of molybdenum, thorium, and uranium in a complete peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *J. Environ. Monitor.* **6**, 418-426.
- Ku T. L., Knauss K. G. et Mathieu G. (1977) Uranium in the open ocean: Concentration and isotopic composition. *Deep-Sea Res.* **24**, 1005-1017.
- Laforte L., Tessier A., Gobeil C. et Carignan R. (2005) Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5295-5306.
- Lead J. R., Wilkinson K. J., Starchev K., Canonica S. et Buffle J. (2000) Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: Role of solution conditions. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1365-1369.

- Lenhart J. J. et Honeyman B. D. (1999) Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2891-2901.
- Li Y.-H. et Gregory S. (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703-714.
- Liu C., Zachara J. M., Zhong L., Kukkadupa R., Szecsody J. E. et Kennedy D.W. (2005) Influence of sediment bioreduction and reoxidation on uranium sorption. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4125-4133.
- Lovely D. R., Phillips E. J. P. et Woodward J. C. (1991) Microbial reduction of uranium. *Nature*. **350**, 413-416.
- Lyons T. W., Werne J. P., Hollander D. J. et Murray R. W. (2003) Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem. Geol.* **195**, 131-157.
- Malcolm S. J. (1985) Early diagenesis of molybdenum in estuarine sediments. *Mar. Chem.* **16**, 213-225.
- Mangini A., Jung M. et Laukenmann S. (2001) What do we learn from peaks of uranium and of manganese in deep sea sediments? *Mar. Geol.* **177**, 63-78.
- Matisoff G. et Wang X. (1998) Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1487-1499.
- Matisoff G. et Wang X. (2000) Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (Chironomidae: Diptera) and mayflies (Ephemeroidea: Ephemeroptera). *J. Great Lakes Res.* **26**, 174-182.

- McKay J. L., Pedersen T. F. et Mucci A. (2007) Sedimentary redox conditions in continental margin sediments (N.E. Pacific) — Influence on the accumulation of redox-sensitive trace metals. *Chem. Geol.* **238**, 180-196.
- McLaren J. W., Methven B. A. J., Lam J. W. H. et Berman S. S. (1995) The use of inductively coupled plasma mass spectrometry in the production of environmental certified materials. *Mikrochim. Acta* **119**, 287-295.
- McManus, J., Berelson, W. M., Klinkhammer, G. P., Hammond, D. E. et Holm, C. (2005) Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 95-108.
- McManus J., Berelson W. M., Severmann S., Poulson R. L., Hammond D. E., Klinkhammer G. P. et Holm C. (2006) Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4643-4662.
- Meyers S. R., Sageman B. B. et Lyons T. W. (2005) Organic carbon burial rate and the molybdenum proxy: Theoretical framework and application to Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event 2. *Paleoceanogr.* **20**, A2002. doi:10.1029/2004PA001068, 2005.
- Meysman F. J. R., Middelburg J. J., Herman P. M. J. et Heip C. H. R. (2003) Reactive transport in surface sediments. II. Media: An object-oriented problem-solving environment for early diagenesis. *Comput. Geosci.* **29**, 301-318.
- Morford J. L. et Emerson S. (1999) The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1735-1750.
- Morford J. L., Russell A. D. et Emerson S. R. (2001) Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediment, Saanich Inlet, BC. *Mar. Geol.* **174**, 355-369.
- Morford J. L., Emerson S. R., Breckel E. J. et Kim S. H. (2005) Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5021-5032.

- Morford J. L., Martin W. R., Kalnejais L. H., François R., Bothner M. et Karle I.-M. (2007) Insight on geochemical cycling of U, Re and Mo from seasonal sampling in Boston Harbor, Massachusetts, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 895-917.
- Moyes L. N., Parkman R. H., Charnock J. M., Vaughan D. J., Livens F. R., Hughes C. R. et Braithwaite A. (2000) Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, muscovite and mackinawite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1062-1068.
- Murphy R. J., Lenhart J. J. et Honeyman B. D. (1999) The sorption of thorium(IV) and uranium(VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloids Surf. A: Physicochem. Engineer. Aspects* **157**, 47-62.
- Nagao S., Yanase N., Yamamoto M., Kofuji H., Sohrin Y. et Amono H. (2002) The geochemistry of uranium in pore waters from lake sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **252**, 225-232.
- Nameroff T. J., Balistrieri L. S. et Murray J. W. (2002) Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1139-1158.
- Nameroff T. J., Calvert S. E. et Murray J. W. (2004) Glacial-interglacial variability in the eastern tropical North Pacific oxygen minimum zone recorded by redox-sensitive trace metals. *Paleoceanogr.* **19**, PA1010.
- 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.
- Pacyna J. M. et Pacyna E. G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* **9**, 269-298.
- Papelis C., Hayes K. F. et Leckie J. O. (1988) *HYDRAQL: A Program for the Computation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Batch Systems Including Surface Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface*. Stanford Univ. Dept. Civ. Eng. Tech. Rep. 306.

- Payne T. E., Davis J. A. et Waite T. D. (1996) Uranium adsorption on ferrihydrite - Effects of phosphate and humic acid. *Radiochim. Acta* **74**, 239-243.
- Ravizza G. et Turekian K. K. (1989) Application of the $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ system to black shale geochronometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3257-3262.
- Ravizza G., Turekian K. K. et Hay B. J. (1991) The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3741-3752.
- Robbins J. A. (1978) Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In *The Biogeochemistry of Lead in the Environment* (ed. J. O. Nriagu) Elsevier. pp. 285-393.
- Russell A. D. et Morford J. L. (2001) The behavior of redox-sensitive metals across a laminated–massive–laminated transition in Saanich Inlet, British Columbia. *Mar. Geol.* **174**, 341-354.
- Sani R. K., Peyton B. M., Amonette J. E. et Geesey G. G. (2004) Reduction of uranium (VI) under sulfate-reducing conditions in the presence of Fe(III)-(hydr)oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2639-2648.
- Schaller T., Moor H. C. et Wehrli B. (1997) Sedimentary profiles of Fe, Mn, V, As and Mo as indicators of benthic redox conditions in Baldeggersee. *Aquat. Sci.* **59**, 345-361.
- Schecher M. E. et McAvoy D. (1998) MINEQL+. Environmental Research Software.
- Schelske C. L., Peplow A., Brenner M. et Spencer C. N. (1994) Low-background gamma counting: Applications for ^{210}Pb dating of sediments. *J. Paleolimnol.* **10**, 115-128.
- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M. et Imboden, D. M. (1993) *Environmental Organic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York.
- Scott C., Lyons T. W., Bekker A., Shen Y., Poulton S. W., Chu X. et Anbar A. D. (2008) Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature.* **452**, 456-459.
- Scott T. B., Riba Tort O. et Allen G. C. (2007) Aqueous uptake of uranium onto pyrite surfaces; reactivity of fresh versus weathered material. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**, 5044-5053.

- Shaw T. J., Gieskes J. M. et Jahnke R. A. (1990) Early diagenesis in differing depositional-environments – the response of transition-metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **54**, 1233-1246.
- Shimmield G. B. et Price N. B. (1986) The behaviour of molybdenum and manganese during early diagenesis - offshore Baja California, Mexico. *Mar. Chem.* **19**, 261-280.
- Straughan I., Etseewi A. A. et Page A .L. (1978) Mobilization of selected trace elements in residues from coal combustion with special reference to fly ash. *Trace Subst. Environ. Microbiol.* **45**, 743-747.
- Stumm W. et Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry*. 3rd ed. Wiley.
- Subosa P. F., Kihara K., Rokushika S., Hatano H., Kubota T. et Hanaoka Y. (1989) Ion chromatography of inorganic anions in brine samples. *J. Chromatogr. Sci.* **27**, 680-684.
- Sundby B., Martinez P. et Gobeil C. (2004) Comparative geochemistry of cadmium, rhenium, uranium, and molybdenum in continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**, 2485-2493.
- Telmer K., Bonham-Carter G. F., Kliza D. A. et Hall G. E. M. (2004) The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: Evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**, 2961-2980.
- Tipping E. (1981) The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 191-199.
- Tipping E., Woof C. et Cooke D. (1981) Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1411-1419.
- Tipping E. (1994) WHAM-A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.* **20**, 973-1023.

- Tossel J. A. (2005) Calculation of the UV-visible spectra and the stability of Mo and Re oxysulfides in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 2497-2503.
- Tribovillard N., Riboulleau A., Lyons T. et Baudin F. O. (2004) Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales. *Chem. Geol.* **213**, 385-401.
- Tribovillard N., Algeo T. J., Lyons T. et Riboulleau A. (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.* **232**, 12-32.
- Turekian K. K. et Wedepohl K. H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **72**, 175-191.
- Van Cappellen P., Gaillard J.-F. et Rabouille C. (1993) Biogeochemical transformations in sediments: Kinetic models of early diagenesis. In *Interactions of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change* (ed. R. Wollast *et al.*), pp. 401-445. Springer-Verlag.
- Van Cappellen P. et Wang Y. (1995) Metal cycling in surface sediments: Modeling the interplay of transport and reaction. In *Metal Contaminated Sediments* (ed. H. E. Allen), pp. 21-64. Ann Arbor Press.
- van der Weijden C. H., Middelburg J. J., De Lange G. J., van der Sloot H. A., Hoede D. et Woittiez J. R. W. (1990) Profiles of the redox-sensitive trace elements As, Sb, V, Mo and U in the Tyro and Bannock Basins (eastern Mediterranean). *Mar. Chem.* **31**, 171-186.
- Vorlicek T. P., Kahn M. D., Kasuya Y. et Helz G. R. (2004) Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: Role of ligand-induced reduction by polysulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 547-556.
- Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Schumm R. H., Halow I., Bailey S. M., Churney K. L. et Nuttall R. L. (1982) The NBS tables of thermochemical properties. *J. Physic. Chem. Ref. Data* **11**, (Suppl. 2. Am. Inst. of Physics, Melville, NY).

- Waite T. D., Davis J. A., Payne T. E., Waychunas G. A. et Xu N. (1994) Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5465-5478.
- Wedepohl K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1232.
- Wersin P., Hochella M. F., Persson P., Redden G., Leckie J. O. et Harris D. W. (1994) Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2829-2843.
- Xiong Y. (2003) Solubility and speciation of rhenium in anoxic environments at ambient temperature and applications to the Black Sea. *Deep-Sea Res. Part I.* **50**, 681-690.
- Yagasaki A., Andersson I. et Pettersson L. (1987) Multicomponent polyanions. 41. Potentiometric and ³¹P NMR study of equilibria in the molybdophenylphosphonate system in 0.6 M NaCl medium. *Inorg. Chem.* **26**, 3926-3933.
- Yamashita Y., Takahashi Y., Haba H., Enomoto S. et Shimizu H. (2007) Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater-sediment systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3458-3475
- Zhang P. C. et Sparks D. L. (1989) Kinetics and mechanisms of molybdate adsorption/desorption at the goethite/water interface using pressure-jump relaxation. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **53**, 1028-1034.
- Zheng Y., Anderson R. F., van Geen A. et Kuwabara J. (2000) Authigenic molybdenum formation in marine sediments: A link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 4165-4178.
- Zheng Y., Anderson R. F., van Geen A. et Fleisher M. Q. (2002a) Preservation of particulate non-lithogenic uranium in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3085-3092.
- Zheng Y., Anderson R. F., van Geen A. et Fleisher M. Q. (2002b) Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1759-1772.

PARTIE 4

ANNEXES

Lac Tantaré, bassin 4

Juillet 2003

Localisation

47°04'N

71°32'O

Concentrations dans les eaux interstitielles

Dialyseur #1

Profondeur (cm)	Mo 1 (nM)	Re 1 (pM)	U 1 (pM)	Fe 1 (µM)	Mn 1 (µM)	ΣS(-II) 1 (µM)	pH 1	Ca 1 (µM)	K 1 (µM)	Mg 1 (µM)	Na 1 (µM)	Cl- 1 (µM)	NO3- 1 (µM)	SO42- 1 (µM)	DIC 1 (mM)	DOC 1 (mg/L)
-4.5	0.23	5.96	14.23	5.73	0.54	ND	5.63	29.20	9.10	14.30	23.22	8.83	10.30	33.56	0.18	1.52
-3.5	0.10	4.38	9.99	ND	ND	ND	5.67	ND	ND	ND	ND	6.74	7.17	33.92	0.16	1.39
-2.5	0.13	5.63	13.07	0.45	0.42	ND	5.58	21.81	6.24	10.20	21.60	6.67	7.91	33.44	0.06	1.22
-1.5	0.11	5.81	12.07	0.42	0.43	ND	5.61	23.16	6.26	10.07	21.20	7.44	8.12	33.82	0.18	1.52
-0.5	0.11	5.41	9.39	0.51	0.56	ND	5.54	19.13	6.54	10.59	21.66	7.11	7.40	33.69	0.17	2.06
0.5	0.33	5.10	8.51	9.55	0.60	ND	5.45	31.21	6.59	10.18	21.68	7.83	6.22	36.97	0.31	1.23
1.5	0.98	4.30	13.85	37.46	0.59	ND	5.84	35.13	6.70	10.59	21.85	7.96	1.83	27.35	0.42	2.52
2.5	1.31	3.74	20.12	41.19	0.58	ND	6.11	41.25	6.80	10.71	22.34	9.24	2.44	17.99	0.45	2.11
3.5	1.48	3.50	20.11	40.99	0.58	ND	6.39	51.70	6.94	10.93	22.89	7.43	0.42	7.56	0.43	1.82
4.5	1.65	3.56	21.05	41.62	0.57	ND	6.32	51.10	6.84	10.80	22.58	7.34	2.01	3.64	0.43	1.72
5.5	1.66	2.71	20.74	45.18	0.60	ND	6.42	55.34	6.97	11.24	22.94	6.78	0.48	4.10	0.48	2.68
6.5	1.44	2.56	21.63	48.17	0.62	0.03	6.44	71.50	7.29	11.48	23.57	7.55	2.08	7.55	0.49	3.14
7.5	1.34	3.16	21.64	50.41	0.61	0.09	6.45	66.58	7.02	11.31	22.86	7.43	2.38	9.69	0.45	2.52
8.5	1.17	1.78	23.12	ND	ND	1.17	6.48	ND	ND	ND	ND	8.36	5.18	11.77	0.52	2.46
9.5	1.08	2.02	24.30	ND	ND	1.12	6.35	ND	ND	ND	ND	6.94	1.56	14.44	0.59	3.54

Lac Tantaré, bassin 4**Juillet 2003****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #2**

Profondeur (cm)	Mo 2 (nM)	Re 2 (pM)	U 2 (pM)	Fe 2 (µM)	Mn 2 (µM)	ΣS(-II) 2 (µM)	pH 2	Ca 2 (µM)	K 2 (µM)	Mg 2 (µM)	Na 2 (µM)	Cl- 2 (µM)	NO3- 2 (µM)	SO42- 2 (µM)	DIC 2 (mM)	DOC 2 (mg/L)
-4.5	0.23	5.30	12.46	0.83	0.41	ND	5.57	21.79	5.87	10.01	21.00	7.38	8.47	33.02	0.20	1.19
-3.5	0.17	5.83	11.97	0.51	0.40	ND	5.15	21.29	6.09	9.89	20.73	6.98	7.47	33.01	0.06	1.72
-2.5	0.17	5.55	11.80	0.71	0.40	ND	5.31	21.36	5.91	9.73	20.49	8.01	8.54	33.00	0.14	1.26
-1.5	0.22	5.18	12.51	2.24	0.41	ND	5.15	41.83	6.14	9.97	20.76	7.54	8.85	33.42	0.16	0.87
-0.5	0.40	5.43	14.74	8.90	0.45	ND	5.24	21.28	6.12	10.18	20.95	7.52	8.65	32.00	0.08	1.24
0.5	0.99	4.64	15.31	24.68	0.59	ND	5.23	22.24	6.78	11.01	21.73	9.84	6.00	27.91	0.36	1.10
1.5	2.46	4.26	22.97	52.55	0.60	ND	5.96	41.37	6.84	11.08	22.49	7.96	6.97	16.47	0.43	1.67
2.5	2.15	3.74	22.31	51.30	0.62	ND	6.14	64.02	6.84	11.29	22.90	7.58	1.69	9.43	0.27	1.63
3.5	1.62	3.23	24.45	49.14	0.65	ND	6.13	59.19	6.84	11.32	22.86	7.70	4.89	9.28	0.44	2.03
4.5	1.04	3.74	26.20	46.97	0.66	ND	6.09	61.41	6.79	11.36	23.11	7.31	5.35	10.60	0.38	1.63
5.5	0.99	2.93	27.74	47.64	0.64	0.40	5.72	59.87	7.14	11.23	23.89	9.81	6.54	14.28	0.39	1.83
6.5	0.88	3.56	27.53	43.88	0.64	0.89	5.81	59.25	7.25	11.43	24.44	5.96	5.70	20.02	0.35	1.74
7.5	1.01	3.23	27.54	43.11	0.64	1.98	5.88	66.27	6.97	11.38	23.75	8.65	7.05	15.68	0.41	1.90
8.5	1.13	3.45	25.07	42.88	0.68	2.17	6.51	51.87	7.18	11.89	23.79	6.15	4.37	14.16	0.42	1.89
9.5	1.33	3.04	30.12	56.81	0.68	1.54	6.48	59.54	7.05	11.50	23.33	5.87	1.58	14.02	0.35	2.55

Lac Tantaré, bassin 4**Juillet 2003****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #3**

Profondeur (cm)	Mo 3 (nM)	Re 3 (pM)	U 3 (pM)	Fe 3 (µM)	Mn 3 (µM)	ΣS(-II) 3 (µM)	pH 3	Ca 3 (µM)	K 3 (µM)	Mg 3 (µM)	Na 3 (µM)	Cl- 3 (µM)	NO3- 3 (µM)	SO42- 3 (µM)	DIC 3 (mM)	DOC 3 (mg/L)
-4.5	0.17	5.99	12.47	0.44	0.40	ND	5.63	21.56	5.86	9.94	20.87	7.77	10.66	34.15	0.15	1.41
-3.5	0.18	6.19	14.28	0.42	0.41	ND	5.68	21.38	5.93	9.95	20.83	7.13	9.16	32.80	0.18	1.31
-2.5	0.14	5.49	12.25	0.39	0.41	ND	5.53	30.51	5.91	9.96	20.72	7.36	9.04	32.96	0.14	1.06
-1.5	0.15	5.32	12.51	0.38	0.41	ND	5.56	25.24	6.16	9.92	20.74	8.35	8.79	32.86	0.13	1.11
-0.5	0.15	5.59	11.34	0.41	0.47	ND	5.50	20.25	6.51	10.68	21.86	7.69	10.32	33.18	0.22	1.27
0.5	0.18	4.81	9.75	3.25	0.72	ND	5.67	13.56	6.72	12.24	23.01	7.17	1.04	31.67	0.17	1.26
1.5	2.06	5.16	17.64	48.08	0.62	ND	5.94	46.72	6.83	11.96	23.41	8.32	2.93	18.79	0.27	2.51
2.5	1.80	3.94	17.63	48.43	0.61	ND	6.09	61.85	7.01	11.71	23.28	5.39	2.13	13.57	0.38	1.61
3.5	1.41	3.16	18.55	53.42	0.70	ND	6.11	65.84	7.88	13.46	26.83	6.47	1.42	9.93	0.38	1.48
4.5	1.32	3.21	19.00	46.60	0.64	0.04	6.17	67.85	7.12	12.30	24.47	7.38	4.46	4.63	0.36	1.70
5.5	1.23	3.04	24.22	44.44	0.64	0.43	6.19	78.02	7.01	11.72	23.27	7.45	3.51	5.79	0.50	1.78
6.5	1.14	2.47	23.41	51.30	0.66	1.48	6.20	60.12	7.18	12.17	23.61	5.64	0.97	8.59	0.33	1.64
7.5	1.03	2.09	27.19	59.92	0.74	1.11	6.17	68.47	7.59	13.06	25.13	5.19	1.11	12.01	0.43	1.96
8.5	0.99	2.12	29.07	64.29	0.80	ND	6.17	68.61	7.92	13.65	26.10	6.05	1.04	13.41	0.21	2.72
9.5	0.81	1.25	27.89	58.97	0.76	1.58	6.21	63.27	7.56	12.69	24.25	6.47	3.59	19.64	0.34	2.04

Lac Tantaré, bassin 4**Septembre 2003****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #1**

Profondeur (cm)	Mo 1 (nM)	Re 1 (pM)	U 1 (pM)	Fe 1 (µM)	Mn 1 (µM)	ΣS(-II) 1 (µM)	pH 1	Ca 1 (µM)	K 1 (µM)	Mg 1 (µM)	Na 1 (µM)	Cl- 1 (µM)	NO3- 1 (µM)	SO42- 1 (µM)	DIC 1 (mM)	DOC 1 (mg/L)
-4.5	0.15	3.57	6.91	1.42	0.50	0.02	5.79	21.50	6.12	9.46	19.13	5.71	5.48	33.05	0.47	1.86
-3.5	0.20	3.59	8.14	1.58	0.41	0.02	5.73	17.64	5.25	7.67	15.63	6.09	4.59	32.92	0.48	1.80
-2.5	0.29	3.65	8.91	3.45	0.52	0.02	5.89	39.83	6.35	9.66	19.58	5.73	3.08	32.08	0.52	2.23
-1.5	0.43	3.69	8.94	6.30	0.54	0.02	5.94	24.80	6.08	9.11	18.41	6.21	3.29	32.52	0.45	2.80
-0.5	1.50	3.83	16.54	50.89	0.58	0.02	6.18	38.74	6.76	10.37	21.18	5.82	10.18	30.86	0.46	3.69
0.5	1.90	3.88	18.78	75.54	0.55	0.01	6.09	38.49	6.78	10.40	26.60	5.85	2.84	32.29	0.56	3.48
1.5	0.71	3.72	16.22	42.23	0.54	0.01	6.18	39.44	6.71	10.27	21.61	5.49	1.69	28.39	0.59	3.45
2.5	0.56	3.82	13.93	ND	ND	0.40	6.35	ND	ND	ND	ND	7.37	1.85	29.85	0.64	3.50
3.5	0.54	3.82	15.08	22.89	0.53	3.36	6.38	35.41	6.30	9.62	19.70	5.43	2.18	28.60	0.65	3.61
4.5	0.50	3.28	19.23	35.25	0.56	7.07	6.41	47.55	6.70	10.13	21.20	5.98	2.38	22.61	0.68	4.67
5.5	0.69	2.87	24.27	34.66	0.56	7.22	6.50	48.56	6.48	9.89	20.00	5.21	0.97	9.73	0.73	5.99
6.5	0.26	1.78	25.76	36.52	0.60	5.61	6.46	79.91	7.26	11.02	25.00	5.56	0.97	6.56	0.77	4.33
7.5	0.52	1.98	32.64	52.84	0.73	3.86	6.50	73.21	7.72	12.65	24.14	5.00	0.97	9.03	0.88	5.57
8.5	0.41	1.50	31.10	45.94	0.69	3.21	6.45	76.71	7.34	11.92	22.66	5.07	0.97	8.43	0.92	5.12
9.5	0.40	1.61	33.58	43.20	0.72	1.65	6.48	67.34	6.92	11.01	20.34	5.11	0.97	7.69	0.92	4.94

Lac Tantaré, bassin 4

Septembre 2003

Localisation

47°04'N

71°32'O

Concentrations dans les eaux interstitielles

Dialyseur #2

Profondeur (cm)	Mo 2 (nM)	Re 2 (pM)	U 2 (pM)	Fe 2 (µM)	Mn 2 (µM)	ΣS(-II) 2 (µM)	pH 2	Ca 2 (µM)	K 2 (µM)	Mg 2 (µM)	Na 2 (µM)	Cl- 2 (µM)	NO3- 2 (µM)	SO42- 2 (µM)	DIC 2 (mM)	DOC 2 (mg/L)
-4.5	0.15	3.68	8.74	1.67	0.46	0.02	5.82	31.78	5.78	8.62	17.56	9.12	5.28	31.66	0.56	1.90
-3.5	0.16	3.88	8.38	2.07	0.44	0.02	5.80	20.16	5.54	8.32	16.89	5.56	4.65	31.40	0.55	2.15
-2.5	0.22	3.49	9.49	3.79	0.52	0.02	5.79	21.86	6.20	9.67	19.36	9.46	5.56	31.88	0.56	1.78
-1.5	0.26	3.64	9.34	4.57	0.54	0.02	5.78	23.49	6.31	9.85	19.88	7.07	5.43	31.10	0.58	2.85
-0.5	1.89	3.44	16.94	68.29	0.59	0.01	6.07	48.44	6.96	10.52	22.03	8.31	20.49	37.06	0.64	3.11
0.5	3.44	3.45	25.30	116.75	0.62	0.14	6.14	57.77	7.08	11.07	23.77	5.41	0.97	32.17	0.66	3.12
1.5	2.11	3.16	21.63	88.76	0.57	ND	5.95	45.67	7.04	10.18	20.83	5.67	2.42	32.51	0.61	3.01
2.5	1.10	3.72	17.26	48.94	0.55	2.30	6.21	48.90	6.47	10.23	20.17	5.36	0.97	30.77	0.60	1.95
3.5	0.95	3.20	22.06	63.21	0.65	4.97	6.27	55.11	7.04	11.41	22.74	4.93	0.97	26.33	0.66	3.29
4.5	0.74	2.44	25.45	56.34	0.68	10.79	6.36	74.31	7.44	11.71	23.50	4.99	0.97	20.69	0.82	3.24
5.5	0.78	1.78	30.34	48.83	0.65	8.84	6.35	55.86	6.85	11.28	21.07	5.06	0.97	10.01	0.84	3.25
6.5	1.29	1.66	34.80	52.60	0.66	5.47	6.42	58.31	6.85	11.29	28.44	5.03	0.97	4.73	0.82	3.08
7.5	1.02	1.37	35.21	59.87	0.73	4.32	6.45	61.26	7.37	12.40	22.64	5.11	0.97	4.63	0.89	3.41
8.5	1.35	1.22	37.10	64.87	0.78	4.28	6.43	66.30	7.61	12.93	23.26	5.11	0.97	4.89	0.89	4.64
9.5	1.55	1.07	36.55	63.39	0.78	4.53	6.39	80.56	7.56	12.78	22.96	5.72	0.97	4.08	0.93	3.54

Lac Tantaré, bassin 4**Septembre 2003****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #3**

Profondeur (cm)	Mo 3 (nM)	Re 3 (pM)	U 3 (pM)	Fe 3 (µM)	Mn 3 (µM)	ΣS(-II) 3 (µM)	pH 3	Ca 3 (µM)	K 3 (µM)	Mg 3 (µM)	Na 3 (µM)	Cl- 3 (µM)	NO3- 3 (µM)	SO42- 3 (µM)	DIC 3 (mM)	DOC 3 (mg/L)
-4.5	ND	ND	ND	1.85	0.52	0.04	5.75	22.26	6.24	9.73	19.90	5.44	5.23	32.32	0.57	2.13
-3.5	0.20	3.50	10.68	2.11	0.52	0.06	5.85	47.56	7.03	9.80	22.40	5.16	5.01	32.13	0.43	2.11
-2.5	0.27	3.85	10.19	3.56	0.56	0.02	5.77	27.70	6.63	10.31	21.09	5.13	4.34	31.79	0.44	2.10
-1.5	0.45	3.44	10.73	8.51	0.56	0.01	5.81	63.61	6.77	10.57	21.53	5.34	4.13	31.32	0.45	1.95
-0.5	1.71	3.99	20.47	48.12	0.50	0.02	5.83	29.13	6.03	9.14	18.60	5.34	0.97	32.76	0.50	2.07
0.5	1.94	3.63	24.37	57.59	0.40	0.02	6.22	26.89	5.30	7.44	15.26	5.27	0.97	33.64	0.57	3.49
1.5	1.14	3.25	21.92	61.01	0.57	0.01	6.29	48.88	6.79	10.51	23.26	5.15	0.97	30.56	0.55	3.94
2.5	0.91	3.17	20.91	49.49	0.57	0.01	6.41	42.69	6.64	10.37	21.28	5.39	0.97	24.95	0.62	4.23
3.5	0.60	3.55	27.24	42.12	0.54	0.04	6.42	44.51	6.33	9.69	19.61	5.08	0.97	18.44	0.69	4.08
4.5	0.48	3.00	29.91	47.67	0.62	0.53	6.47	84.02	8.26	11.34	26.24	5.64	1.85	14.30	0.67	7.16
5.5	0.51	2.29	30.22	46.12	0.61	2.17	6.53	71.41	8.73	11.32	27.31	5.75	2.24	9.94	0.72	4.56
6.5	0.51	2.25	32.39	52.10	0.70	3.46	6.52	65.78	7.45	12.39	23.42	5.29	1.78	10.59	0.73	5.20
7.5	0.45	1.90	36.95	49.16	0.71	2.29	6.47	69.95	7.44	12.29	23.19	6.55	2.31	9.11	0.75	5.18
8.5	0.56	1.77	34.91	47.80	0.73	1.14	6.47	65.80	7.56	12.45	23.49	4.96	0.97	9.57	0.78	7.34
9.5	0.71	1.53	36.71	48.65	0.74	0.36	6.47	67.60	7.50	12.33	23.08	5.25	0.97	12.44	0.78	6.15

Lac Tantaré, bassin 4**Aout 2004****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #1**

Profondeur (cm)	Mo 1 (nM)	Re 1 (pM)	U 1 (pM)	Fe 1 (µM)	Mn 1 (µM)	Ca 1 (µM)	K 1 (µM)	Mg 1 (µM)	Na 1 (µM)
-2.75	0.15	3.24	ND	1.36	0.47	22.92	6.81	9.13	20.05
-2.25	0.16	3.20	ND	1.34	0.46	21.58	6.71	9.12	19.36
-1.75	0.34	3.79	13.50	1.46	0.47	22.06	7.01	9.23	20.30
-1.25	0.15	2.74	13.13	1.49	0.47	21.53	6.69	9.13	19.49
-0.75	0.30	3.63	14.89	1.59	0.48	21.12	6.31	9.21	19.51
-0.25	0.25	3.62	12.50	1.91	0.48	20.18	6.20	9.17	19.40
0.25	0.26	3.14	14.87	6.04	0.51	19.93	6.31	9.44	19.12
0.75	0.36	2.96	14.90	21.19	0.56	25.75	6.60	9.83	19.56
1.25	1.29	2.48	25.35	31.51	0.56	30.91	6.84	9.82	19.83
1.75	2.28	2.24	23.97	32.97	0.56	32.57	6.66	9.81	19.70
2.25	0.90	2.91	22.50	32.18	0.56	35.52	6.50	9.96	19.79
2.75	1.16	2.58	20.29	33.36	0.58	38.88	6.64	9.94	19.72
3.50	1.02	2.31	21.45	32.81	0.60	49.07	6.90	10.40	20.24
4.50	1.12	1.29	25.88	44.20	0.68	69.18	7.03	11.62	21.51
5.50	1.02	1.10	22.20	47.27	0.75	78.12	7.55	12.63	22.64
6.50	0.56	0.95	22.68	45.29	0.76	75.72	7.47	12.77	22.93
7.50	0.42	1.01	21.75	49.39	0.78	73.22	7.41	13.00	23.11
8.50	0.39	1.07	22.91	51.21	0.82	70.17	7.65	13.08	23.28
9.50	0.28	0.59	23.40	53.93	0.84	69.76	7.84	13.25	23.72

Lac Tantaré, bassin 4**Aout 2004****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #2**

Profondeur (cm)	Mo 2 (nM)	Re 2 (pM)	U 2 (pM)	Fe 2 (µM)	Mn 2 (µM)	Ca 2 (µM)	K 2 (µM)	Mg 2 (µM)	Na 2 (µM)
-2.75	0.26	3.58	ND	1.70	0.48	21.15	6.55	9.19	19.63
-2.25	0.29	3.01	ND	1.75	0.48	21.03	6.51	9.25	19.08
-1.75	0.22	3.14	12.21	2.01	0.49	21.14	6.56	9.34	19.29
-1.25	0.13	2.67	11.26	2.25	0.51	21.52	6.99	9.64	20.09
-0.75	0.12	3.39	11.78	4.61	0.51	20.37	6.60	9.63	19.79
-0.25	0.21	3.81	11.83	13.54	0.54	17.53	6.31	9.75	19.54
0.25	0.47	2.59	12.92	35.36	0.55	24.58	6.25	9.65	19.39
0.75	0.58	2.50	13.39	34.69	0.58	32.56	6.67	10.13	20.14
1.25	0.76	3.30	23.17	28.93	0.59	32.83	6.66	10.31	19.89
1.75	1.20	2.59	20.74	27.97	0.58	37.04	6.57	10.38	19.97
2.25	1.39	2.00	21.73	29.53	0.61	43.91	6.75	10.69	20.37
2.75	1.40	1.49	24.60	36.94	0.64	59.02	6.78	11.33	21.35
3.50	0.86	1.95	22.41	38.77	0.71	75.73	7.03	12.12	22.83
4.50	0.60	1.30	22.41	39.28	0.73	80.90	7.17	12.60	24.92
5.50	0.57	1.19	23.53	37.79	0.72	77.85	7.12	12.61	22.55
6.50	0.22	1.45	22.81	38.90	0.74	74.86	7.60	12.58	22.39
7.50	0.34	0.94	22.38	39.03	0.74	69.97	7.53	12.40	22.23
8.50	0.56	0.39	23.89	41.49	0.78	68.37	7.54	12.46	22.39
9.50	0.48	0.45	28.34	41.34	0.77	66.85	7.30	12.36	22.31

Lac Tantaré, bassin 4**Aout 2004****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #3**

Profondeur (cm)	Mo 3 (nM)	Re 3 (pM)	U 3 (pM)	Fe 3 (µM)	Mn 3 (µM)	Ca 3 (µM)	K 3 (µM)	Mg 3 (µM)	Na 3 (µM)
-2.75	0.47	4.18	ND	1.45	0.48	21.60	6.62	9.36	19.72
-2.25	0.24	3.58	ND	1.44	0.49	21.73	6.70	9.37	20.88
-1.75	0.24	3.41	14.50	1.55	0.48	21.45	6.38	9.34	19.58
-1.25	0.18	3.37	13.21	1.59	0.48	21.19	6.52	9.35	19.33
-0.75	0.25	2.95	13.52	1.85	0.49	22.11	6.71	9.46	19.70
-0.25	0.26	3.35	12.34	2.69	0.49	21.38	6.59	9.37	19.97
0.25	0.69	2.84	13.62	13.16	0.55	23.94	7.29	10.03	20.62
0.75	1.03	3.27	18.03	18.69	0.54	32.25	6.37	9.80	19.76
1.25	1.74	2.92	26.76	24.33	0.55	35.04	6.47	9.81	19.86
1.75	1.87	2.28	25.61	23.23	0.56	39.67	6.77	10.13	20.07
2.25	0.86	2.45	24.10	30.53	0.61	54.82	6.81	10.90	21.07
2.75	1.49	2.52	22.53	32.81	0.63	66.94	7.16	11.34	22.11
3.50	1.36	2.89	21.09	35.00	0.68	71.45	7.63	11.94	22.23
4.50	0.92	2.13	25.37	34.30	0.72	77.62	7.16	12.13	22.95
5.50	0.68	1.54	24.96	36.20	0.71	69.78	8.68	12.26	25.42
6.50	0.73	1.03	23.55	37.33	0.75	68.62	7.50	12.44	22.75
7.50	0.46	1.18	22.68	42.62	0.73	69.61	6.91	12.34	23.05
8.50	0.41	0.84	23.97	47.93	0.82	70.69	8.22	13.55	23.76
9.50	0.48	0.63	26.34	45.46	0.83	68.97	8.37	12.82	23.31

Lac Tantaré, bassin 4**Aout 2004****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #4**

Profondeur (cm)	ΣS(-II) 4 (μM)	pH 4	Cl- 4 (μM)	NO3- 4 (μM)	SO42- 4 (μM)	DIC 4 (mM)	DOC 4 (mg/L)
-4.5	0.01	5.82	5.89	5.80	32.08	0.36	2.89
-3.5	0.01	5.66	7.42	12.16	33.00	0.35	2.64
-2.5	0.01	5.55	5.87	4.17	32.50	0.32	2.68
-1.5	0.01	5.60	6.76	7.20	32.40	0.36	2.54
-0.5	0.01	5.46	6.59	6.68	31.53	0.45	2.22
0.5	0.02	6.30	5.79	2.08	26.46	0.67	3.77
1.5	0.06	6.46	5.79	1.99	24.36	0.66	4.25
2.5	0.08	6.49	7.07	1.22	15.48	0.67	5.31
3.5	0.07	6.47	5.41	0.38	7.12	0.64	4.84
4.5	0.03	6.39	5.61	0.95	6.09	0.67	4.88
5.5	0.03	6.26	5.27	1.44	7.93	0.93	5.62
6.5	0.29	6.44	5.66	0.76	9.80	0.73	5.23
7.5	0.23	6.51	6.72	1.07	10.14	0.78	4.90
8.5	0.04	6.40	5.60	0.62	11.27	0.74	4.56
9.5	0.02	6.33	5.34	0.48	11.99	0.76	4.44

Lac Tantaré, bassin 4**Aout 2004****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #5**

Profondeur (cm)	ΣS(-II) 5 (μM)	pH 5	Cl- 5 (μM)	NO3- 5 (μM)	SO42- 5 (μM)	DIC 5 (mM)	DOC 5 (mg/L)
-4.5	0.01	5.62	5.67	3.50	32.72	0.39	2.53
-3.5	0.01	5.54	5.44	4.08	32.26	0.39	2.49
-2.5	0.01	5.51	5.73	5.57	32.51	0.38	2.43
-1.5	0.01	5.53	5.41	3.44	32.82	0.37	2.42
-0.5	0.01	5.51	7.09	7.62	33.17	0.37	2.42
0.5	0.01	5.49	5.94	4.75	33.55	0.42	2.53
1.5	0.01	5.74	5.94	1.16	30.18	0.55	3.96
2.5	0.03	5.86	5.93	0.44	31.06	0.57	3.48
3.5	0.03	6.12	5.66	0.73	30.61	0.60	3.49
4.5	0.03	6.19	5.89	1.24	27.86	0.60	3.39
5.5	0.06	5.95	5.66	0.83	7.71	0.60	3.85
6.5	0.07	6.07	5.33	0.49	2.03	0.69	4.10
7.5	0.75	6.27	5.30	1.05	2.61	0.77	4.62
8.5	1.61	6.30	5.39	1.29	2.50	0.79	4.36
9.5	1.61	6.35	5.22	1.10	2.70	0.92	5.62

Lac Tantaré, bassin 4**Aout 2004****Localisation****47°04'N****71°32'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #6**

Profondeur (cm)	ΣS(-II) 6 (μM)	pH 6	Cl- 6 (μM)	NO3- 6 (μM)	SO42- 6 (μM)	DIC 6 (mM)	DOC 6 (mg/L)
-4.5	0.02	5.61	5.60	5.36	33.16	0.36	2.28
-3.5	0.03	5.54	5.69	3.79	32.62	0.44	2.61
-2.5	0.02	5.52	5.77	4.55	32.93	0.37	2.42
-1.5	0.02	5.54	6.08	4.69	33.73	0.37	2.43
-0.5	0.04	5.48	7.20	5.73	33.76	0.58	2.39
0.5	0.03	5.78	5.62	1.49	33.67	0.43	3.44
1.5	0.11	5.83	6.24	2.12	33.53	0.45	2.88
2.5	0.12	6.00	5.46	1.72	31.87	0.65	2.38
3.5	0.12	6.17	5.96	2.66	23.06	0.61	2.29
4.5	0.05	6.16	5.91	5.71	19.03	0.75	2.68
5.5	0.03	6.18	8.70	2.71	13.92	0.66	3.38
6.5	0.03	6.14	5.55	3.72	11.95	0.66	3.25
7.5	0.03	6.16	5.61	2.45	11.61	0.69	3.23
8.5	0.03	6.21	5.44	4.85	13.12	0.73	3.02
9.5	0.03	6.21	5.66	1.65	12.93	0.71	3.63

Lac Vose

Septembre 2003

Localisation

48°28'N

78°50'O

Concentrations dans les eaux interstitielles

Dialyseur #1

Profondeur (cm)	Mo 1 (nM)	Re 1 (pM)	U 1 (pM)	Fe 1 (µM)	Mn 1 (µM)	ΣS(-II) 1 (µM)	pH 1	Ca 1 (µM)	K 1 (µM)	Mg 1 (µM)	Na 1 (µM)	Cl- 1 (µM)	NO3- 1 (µM)	SO42- 1 (µM)	DIC 1 (mM)	DOC 1 (mg/L)
-4.5	0.83	32.91	5.73	29.18	11.95	0.40	6.51	72.40	3.40	18.97	26.55	8.91	ND	52.00	0.57	5.16
-3.5	1.07	33.62	6.19	34.95	12.48	0.72	6.46	75.66	3.15	19.11	26.22	5.44	ND	50.61	0.65	5.48
-2.5	0.44	33.99	7.14	37.59	12.02	1.17	6.49	119.56	3.40	18.30	26.39	5.56	0.23	47.40	0.64	5.93
-1.5	0.39	34.19	8.86	51.30	13.59	1.37	6.57	96.56	3.50	18.84	26.78	7.26	3.96	42.64	0.75	6.13
-0.5	0.45	33.44	10.43	75.21	15.72	1.73	6.67	107.52	3.47	18.96	26.07	7.07	0.34	36.74	0.71	8.12
0.5	0.98	32.06	22.47	132.69	20.31	5.31	6.76	183.09	3.73	20.08	26.55	8.15	3.41	13.27	0.81	7.98
1.5	0.44	26.63	20.10	131.48	19.09	1.63	6.74	240.24	4.06	22.87	27.92	10.47	2.44	3.12	1.42	10.55
2.5	0.44	23.37	20.16	126.30	15.73	0.84	6.72	214.51	4.35	24.45	28.07	11.66	4.19	2.86	1.62	11.11
3.5	0.45	19.35	21.75	126.56	14.21	0.67	6.68	195.97	5.06	25.16	29.68	9.59	4.43	3.28	1.24	11.50
4.5	0.49	16.99	23.13	123.96	13.54	0.68	6.66	185.90	4.73	25.38	28.83	10.00	0.88	3.02	1.42	11.13
5.5	0.57	14.75	23.42	124.21	13.63	0.91	6.65	193.17	4.80	26.30	28.76	8.15	1.02	2.89	1.81	11.33
6.5	0.87	12.02	23.16	132.40	14.71	0.58	6.61	207.03	6.16	29.48	32.94	10.21	1.87	3.48	1.92	11.73
7.5	0.56	10.81	24.69	126.55	14.13	0.54	6.63	196.94	5.37	29.38	30.38	13.43	ND	2.51	1.95	11.10
8.5	0.46	4.52	24.50	125.66	13.99	0.21	6.61	196.41	5.33	30.20	30.14	9.29	0.49	2.82	2.02	11.69
9.5	0.87	3.35	22.00	123.72	13.78	0.13	6.62	195.52	5.72	30.87	30.42	8.79	3.60	3.09	2.06	11.59

Lac Vose
Septembre 2003

Localisation 48°28'N
 78°50'O

Concentrations dans les eaux interstitielles

Dialyseur #2

Profondeur (cm)	Mo 2 (nM)	Re 2 (pM)	U 2 (pM)	Fe 2 (µM)	Mn 2 (µM)	ΣS(-II) 2 (µM)	pH 2	Ca 2 (µM)	K 2 (µM)	Mg 2 (µM)	Na 2 (µM)	Cl- 2 (µM)	NO3- 2 (µM)	SO42- 2 (µM)	DIC 2 (mM)	DOC 2 (mg/L)
-4.5	0.76	37.64	6.83	37.83	12.97	0.16	6.45	78.00	3.52	19.17	26.73	5.55	ND	53.79	0.69	6.04
-3.5	1.13	35.89	6.83	45.38	13.61	0.36	6.55	80.02	3.52	18.99	25.55	5.95	ND	52.80	0.68	5.37
-2.5	1.10	35.40	7.08	58.64	14.87	0.37	6.50	87.45	3.61	19.24	26.26	11.38	0.70	52.50	0.64	5.36
-1.5	0.86	35.22	9.27	84.10	16.77	0.46	6.39	105.84	4.02	19.42	26.30	11.05	1.17	50.80	0.51	5.49
-0.5	1.03	34.40	15.07	123.46	19.65	0.37	6.53	140.41	4.07	19.87	26.40	10.71	1.67	46.08	0.67	6.82
0.5	1.26	29.99	22.76	173.41	19.36	5.31	6.73	181.48	4.42	22.35	26.86	12.55	2.87	4.06	1.19	8.97
1.5	0.47	24.93	21.22	159.76	16.89	2.89	6.81	194.35	4.84	24.92	27.99	13.49	0.65	4.01	1.28	9.73
2.5	0.80	21.94	22.85	153.97	15.25	2.25	6.77	198.24	4.53	25.80	28.38	12.91	4.43	3.10	1.20	9.73
3.5	0.48	18.42	23.74	158.48	15.54	2.11	6.76	203.34	5.10	27.15	28.89	8.67	0.70	3.04	1.53	9.93
4.5	1.10	15.94	24.17	152.00	15.11	1.89	6.78	197.11	5.23	27.24	29.03	10.53	3.50	6.17	1.51	9.58
5.5	0.94	13.64	25.51	165.49	16.28	1.99	6.75	215.16	6.04	30.12	31.40	9.10	0.41	3.64	1.40	9.92
6.5	0.75	11.79	26.67	162.09	15.84	1.99	6.78	209.54	5.86	30.03	30.26	8.13	1.04	3.56	1.77	9.98
7.5	0.87	11.18	26.19	161.92	15.99	2.32	6.77	212.00	6.01	31.52	31.31	8.91	0.01	3.70	1.64	10.05
8.5	0.74	8.74	26.34	164.60	16.28	1.75	6.78	216.16	6.20	33.19	31.97	10.80	0.71	3.48	1.90	10.12
9.5	0.66	7.33	25.87	168.38	16.42	1.58	6.77	220.10	6.74	34.38	32.66	8.43	0.00	3.88	1.90	10.67

Lac Vose

Septembre 2003

Localisation

48°28'N

78°50'O

Concentrations dans les eaux interstitielles

Dialyseur #3

Profondeur (cm)	Mo 3 (nM)	Re 3 (pM)	U 3 (pM)	Fe 3 (µM)	Mn 3 (µM)	ΣS(-II) 3 (µM)	pH 3	Ca 3 (µM)	K 3 (µM)	Mg 3 (µM)	Na 3 (µM)	Cl- 3 (µM)	NO3- 3 (µM)	SO42- 3 (µM)	DIC 3 (mM)	DOC 3 (mg/L)
-4.5	0.44	38.36	5.94	14.76	10.11	0.41	6.62	72.04	3.23	18.66	26.46	ND	ND	52.11	0.72	5.47
-3.5	0.59	37.21	6.07	16.01	10.56	0.54	6.64	71.57	3.13	18.73	25.95	6.65	0.79	49.32	0.72	5.63
-2.5	1.25	36.93	6.70	19.22	10.69	0.69	6.71	77.22	2.94	19.00	26.06	5.75	ND	46.51	0.74	6.03
-1.5	1.08	37.07	6.30	26.13	11.15	0.60	6.72	78.22	3.36	19.08	26.79	5.23	ND	40.80	0.76	6.10
-0.5	0.97	36.72	8.54	54.36	12.58	1.49	6.87	93.06	3.27	19.02	26.30	6.39	ND	12.02	1.43	8.75
0.5	1.01	27.28	20.25	110.55	15.77	0.58	6.88	159.96	3.63	19.63	26.06	7.60	ND	4.98	1.44	10.89
1.5	0.35	28.31	22.63	105.30	14.63	0.35	6.88	203.97	3.76	22.59	26.67	9.08	ND	5.50	1.72	11.17
2.5	0.55	24.91	24.21	93.21	12.47	0.38	6.84	191.19	4.05	23.93	27.09	9.63	ND	5.18	1.88	11.33
3.5	0.84	19.91	24.89	87.23	11.38	0.45	6.82	174.21	3.92	24.00	27.53	9.43	ND	5.03	1.77	11.32
4.5	0.93	18.44	24.82	83.94	10.94	0.47	6.81	159.94	3.89	23.91	27.91	9.80	ND	5.19	2.11	11.52
5.5	0.56	16.39	24.72	82.39	10.87	0.40	6.71	158.03	4.15	24.68	28.34	21.63	ND	4.75	2.11	11.45
6.5	0.66	14.19	22.68	80.29	10.99	0.31	6.77	158.71	4.41	25.89	29.93	10.16	ND	4.86	2.21	12.19
7.5	0.59	14.24	23.50	74.06	10.21	0.46	6.78	145.04	4.30	24.67	27.73	17.44	ND	5.21	2.26	12.31
8.5	0.62	10.89	25.59	72.61	10.12	0.34	6.77	146.67	4.53	25.66	28.93	24.53	ND	5.12	2.18	12.61
9.5	0.55	12.55	24.23	69.19	9.93	0.27	6.74	143.82	4.64	26.18	28.21	21.48	ND	5.15	2.42	12.68

Lac Despériers**Juin 2001****Localisation****48°11'N****79°09'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #1**

Profondeur (cm)	Mo 1 (nM)	Re 1 (pM)	U 1 (pM)	Fe 1 (µM)	Mn 1 (µM)	ΣS(-II) 1 (µM)	pH 1	Ca 1 (µM)	K 1 (µM)	Mg 1 (µM)	Na 1 (µM)	Cl- 1 (µM)	NO3- 1 (µM)	SO42- 1 (µM)	DIC 1 (mM)	DOC 1 (mg/L)
-4.5	0.41	30.16	17.63	171.89	3.46	14.91	6.22	64.05	6.35	19.48	27.91	12.13	ND	6.80	1.93	10.43
-3.5	0.41	32.09	20.38	175.89	3.48	14.16	6.33	64.44	6.33	19.56	28.04	12.64	ND	7.62	1.78	10.83
-2.5	0.47	30.83	18.91	181.16	3.53	12.26	6.30	64.14	6.28	19.68	28.77	10.86	ND	8.32	1.99	12.24
-1.5	0.43	31.73	18.05	183.13	3.57	13.04	6.34	65.04	6.44	19.97	29.15	6.66	2.05	8.75	2.00	12.79
-0.5	0.42	31.22	18.80	190.66	3.61	13.30	6.36	65.63	6.53	20.08	29.36	7.82	1.21	7.55	2.11	13.12
0.5	0.45	31.17	27.02	199.96	3.79	11.13	6.36	70.62	6.81	20.86	29.31	14.69	1.14	7.24	2.13	13.90
1.5	0.88	24.71	32.90	169.78	4.11	4.35	6.40	83.58	6.87	23.17	28.73	9.70	2.72	7.24	2.12	10.76
2.5	0.65	17.52	33.70	146.57	4.22	1.82	6.36	90.75	6.92	24.78	28.89	8.56	2.90	9.15	2.54	9.97
3.5	1.17	14.55	38.20	140.33	4.30	1.16	6.31	95.71	6.96	25.52	29.29	9.48	1.26	7.82	2.52	8.95
4.5	1.53	11.86	33.92	129.93	4.37	0.90	6.32	99.54	6.97	25.93	29.60	8.10	1.08	6.05	2.34	9.43
5.5	1.76	9.99	29.15	123.35	4.40	0.74	6.28	102.78	7.06	26.09	29.76	10.80	0.31	5.92	2.35	9.61
6.5	0.75	7.64	27.55	122.62	4.54	0.46	6.26	107.95	7.12	26.76	30.33	9.56	6.92	8.45	2.93	10.67
7.5	0.59	7.15	33.32	121.96	4.68	0.52	6.26	112.61	7.15	27.33	30.40	9.52	1.34	7.70	3.06	10.08
8.5	1.33	6.25	34.98	124.64	4.92	0.54	6.25	119.22	7.44	28.46	31.36	8.81	1.12	6.25	3.00	10.33
9.5	0.85	6.92	43.24	124.74	5.08	0.30	6.27	123.72	7.51	28.95	31.07	11.98	ND	7.29	2.99	9.76

Lac Despériers**Juin 2001****Localisation****48°11'N****79°09'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #2**

Profondeur (cm)	Mo 2 (nM)	Re 2 (pM)	U 2 (pM)	Fe 2 (µM)	Mn 2 (µM)	ΣS(-II) 2 (µM)	pH 2	Ca 2 (µM)	K 2 (µM)	Mg 2 (µM)	Na 2 (µM)	Cl- 2 (µM)	NO3- 2 (µM)	SO42- 2 (µM)	DIC 2 (mM)	DOC 2 (mg/L)
-4.5	0.86	31.46	20.33	184.63	3.39	13.39	6.36	62.40	6.23	18.92	27.20	9.22	ND	7.82	1.39	10.78
-3.5	0.52	35.63	21.20	174.61	3.37	15.95	6.38	61.89	6.16	18.83	27.20	9.53	4.09	7.18	1.30	12.10
-2.5	0.62	33.31	19.17	172.06	3.36	14.29	6.41	61.71	6.34	18.72	27.38	9.23	5.57	9.71	1.45	14.94
-1.5	0.55	34.52	19.96	174.10	3.37	13.90	6.43	61.94	6.18	18.81	27.13	9.61	0.78	8.42	1.27	12.95
-0.5	0.48	32.83	21.24	182.57	3.47	14.42	6.45	63.96	6.31	19.10	27.55	8.48	5.53	8.30	1.32	10.96
0.5	0.88	32.75	23.73	188.53	3.97	9.56	6.46	77.79	6.67	21.11	28.01	8.15	3.16	6.59	1.91	14.48
1.5	1.68	28.63	32.00	164.02	4.28	6.57	6.42	87.11	6.89	22.66	28.14	9.59	3.80	6.45	2.03	15.78
2.5	0.78	19.42	32.92	135.45	4.34	3.63	6.37	97.46	8.84	24.64	32.00	10.48	3.62	7.35	2.19	9.55
3.5	1.40	17.39	34.58	107.19	4.33	2.40	6.36	104.54	7.12	25.45	29.69	16.40	2.66	6.90	2.44	9.28
4.5	1.65	12.74	32.47	99.36	4.36	1.28	6.36	107.63	6.72	25.81	29.08	17.90	0.82	6.44	2.19	10.23
5.5	1.05	10.85	33.26	100.61	4.54	0.44	6.30	112.83	6.85	26.53	29.60	13.53	1.95	7.01	2.22	9.82
6.5	0.72	10.32	34.53	101.95	4.72	0.44	6.29	117.56	7.06	27.08	30.13	17.52	3.56	7.93	1.98	9.21
7.5	1.25	11.12	32.90	102.01	4.86	0.30	6.25	120.63	7.02	27.50	29.76	11.62	ND	5.84	2.23	8.99
8.5	1.10	10.77	41.25	105.43	5.10	0.56	6.24	126.04	7.19	28.23	29.88	10.16	3.24	7.67	2.19	8.71
9.5	1.43	9.70	42.35	110.96	5.36	0.21	6.29	131.15	7.58	28.99	30.36	19.43	2.58	6.10	2.15	9.00

Lac Despériers**Juin 2001****Localisation****48°11'N****79°09'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dailyseur #3**

Profondeur (cm)	Mo 3 (nM)	Re 3 (pM)	U 3 (pM)	Fe 3 (µM)	Mn 3 (µM)	ΣS(-II) 3 (µM)	pH 3	Ca 3 (µM)	K 3 (µM)	Mg 3 (µM)	Na 3 (µM)	Cl- 3 (µM)	NO3- 3 (µM)	SO42- 3 (µM)	DIC 3 (mM)	DOC 3 (mg/L)
-4.5	1.01	31.27	22.55	170.08	3.36	17.45	6.32	62.10	6.19	19.14	27.89	17.96	1.88	4.55	ND	ND
-3.5	1.07	26.22	22.67	166.37	3.36	14.94	6.35	62.07	6.09	19.11	27.70	8.58	6.86	4.37	ND	ND
-2.5	0.30	31.53	22.11	165.95	3.36	16.35	6.33	61.82	6.07	19.05	27.62	25.07	5.11	4.01	ND	ND
-1.5	0.34	34.49	22.60	170.01	3.39	14.72	6.35	62.53	6.17	19.26	27.96	18.96	8.31	4.74	ND	ND
-0.5	0.33	32.12	21.97	178.80	3.42	14.75	6.37	62.91	6.14	19.27	28.16	15.16	3.99	4.36	ND	ND
0.5	1.07	27.61	26.25	179.47	3.52	7.65	6.36	65.37	6.32	19.62	28.18	9.73	8.29	6.22	ND	ND
1.5	0.37	21.21	29.89	161.29	3.75	6.54	6.36	76.48	6.39	21.05	28.08	10.16	3.10	7.03	ND	ND
2.5	0.61	17.23	32.66	123.22	4.11	1.77	6.36	92.15	6.41	24.01	28.45	12.96	4.36	5.05	ND	ND
3.5	1.31	11.24	28.80	105.76	4.09	1.20	6.33	96.66	6.50	24.88	28.59	12.20	0.54	3.46	ND	ND
4.5	0.97	8.13	29.05	101.51	4.12	0.52	6.30	99.63	6.62	25.27	28.77	10.51	1.20	3.08	ND	ND
5.5	1.31	7.24	28.50	105.83	4.37	0.18	6.31	105.99	6.93	26.59	30.08	10.59	ND	2.68	ND	ND
6.5	0.32	5.35	28.82	110.41	4.39	0.15	6.31	105.29	6.96	26.32	29.31	22.62	1.15	3.21	ND	ND
7.5	0.33	4.98	28.21	123.68	4.51	0.18	6.32	104.56	7.02	26.61	29.68	24.97	1.08	2.88	ND	ND
8.5	0.35	3.94	29.87	130.24	4.41	0.13	6.30	99.21	7.07	25.85	29.07	18.59	1.49	3.23	ND	ND
9.5	0.46	3.86	32.54	129.75	4.31	0.18	6.30	96.54	7.09	25.50	29.00	25.61	2.89	3.59	ND	ND

Lac Holland**Aout 2005****Localisation****48°56'N****65°25'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #1**

Profondeur (cm)	Mo 1 (nM)	Re 1 (pM)	U 1 (pM)	Fe 1 (µM)	Mn 1 (µM)	Ca 1 (µM)	K 1 (µM)	Mg 1 (µM)	Na 1 (µM)
-2.75	0.99	6.08	290.17	3.11	6.27	1862	17.71	321.00	1791
-2.25	0.79	6.86	269.03	2.14	6.15	1861	17.52	320.94	1783
-1.75	0.51	6.39	278.99	2.03	6.21	1866	17.59	318.86	1779
-1.25	0.26	6.93	213.11	1.71	6.06	1818	17.48	304.71	1693
-0.75	0.23	7.03	114.37	1.97	6.59	2014	20.97	330.62	1817
-0.25	0.16	6.23	36.76	2.65	6.75	2136	23.42	338.89	1828
0.25	0.35	6.05	19.08	3.01	6.89	2207	25.62	349.06	1846
0.75	0.62	5.20	23.87	2.31	6.82	2196	27.76	353.29	1857
1.25	0.28	5.44	15.91	0.91	6.61	2146	27.13	349.41	1848
1.75	0.21	4.73	11.49	0.45	6.37	2113	27.35	349.56	1863
2.25	0.26	4.40	13.52	0.27	5.69	1968	23.87	324.55	1742
2.75	0.18	4.04	12.87	0.19	5.85	2096	25.65	350.77	1892
3.50	0.15	3.82	21.22	0.45	5.46	2085	24.64	349.35	1911
4.50	0.20	3.72	23.61	0.28	4.95	2028	22.23	337.82	1886
5.50	0.28	3.68	34.95	0.55	4.65	1981	21.53	328.20	1860
6.50	0.32	2.51	37.39	0.52	4.74	2027	20.83	336.16	1918
7.50	0.21	2.65	26.29	0.64	4.77	2018	19.72	333.11	1920
8.50	0.44	2.53	41.83	1.04	4.98	2025	19.43	331.84	1925
9.50	0.71	2.42	51.60	2.05	5.33	2050	19.72	335.25	1947

Lac Holland**Aout 2005****Localisation****48°56'N****65°25'O****Concentrations dans les eaux interstitielles**

dialyseur #2

Profondeur (cm)	Mo 2 (nM)	Re 2 (pM)	U 2 (pM)	Fe 2 (µM)	Mn 2 (µM)	Ca 2 (µM)	K 2 (µM)	Mg 2 (µM)	Na 2 (µM)
-2.75	2.52	5.96	141.58	2.02	7.38	1927	20.62	327.41	1830
-2.25	2.48	5.70	107.04	1.72	7.28	1944	20.58	328.68	1834
-1.75	0.94	5.41	79.52	1.42	7.21	1965	20.74	330.37	1840
-1.25	0.23	5.05	55.78	1.07	7.11	1996	20.94	333.81	1858
-0.75	0.35	4.59	35.82	0.67	6.98	2036	21.17	338.99	1888
-0.25	0.35	4.08	28.40	0.41	6.92	2068	22.01	343.31	1924
0.25	0.24	3.50	33.53	0.30	6.93	2092	23.48	346.79	1966
0.75	0.26	3.09	36.92	0.29	6.86	2095	24.17	345.61	1980
1.25	0.41	2.84	38.56	0.39	6.70	2075	24.08	339.77	1967
1.75	0.45	2.65	39.17	0.53	6.54	2065	23.62	335.77	1962
2.25	0.40	2.53	38.75	0.69	6.38	2064	22.78	333.60	1964
2.75	0.38	2.47	39.91	0.83	6.25	2071	22.26	333.25	1970
3.50	0.40	2.47	44.03	0.98	6.11	2092	21.95	335.45	1988
4.50	0.47	1.80	43.49	1.47	5.92	2065	22.60	329.71	1977
5.50	0.93	1.87	70.42	0.27	5.93	2059	18.93	327.09	1954
6.50	0.80	1.76	64.62	0.45	6.17	2100	24.61	333.84	1998
7.50	0.98	1.38	67.52	0.67	6.32	2112	19.70	335.94	1976
8.50	1.01	1.57	72.61	0.90	6.50	2135	19.82	338.90	1979
9.50	0.94	1.58	73.61	1.04	6.66	2135	21.31	338.45	1951

Lac Holland**Aout 2005****Localisation****48°56'N****65°25'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #3**

Profondeur (cm)	Mo 3 (nM)	Re 3 (pM)	U 3 (pM)	Fe 3 (µM)	Mn 3 (µM)	Ca 3 (µM)	K 3 (µM)	Mg 3 (µM)	Na 3 (µM)
-2.75	0.54	6.01	227.01	2.53	7.53	1892	20.47	324.22	1821
-2.25	0.50	5.78	209.34	2.47	7.55	1900	20.11	325.34	1827
-1.75	0.46	5.46	229.95	2.33	7.54	1908	20.11	326.30	1833
-1.25	0.38	5.27	217.75	2.10	7.48	1910	20.78	324.42	1819
-0.75	0.26	5.23	172.75	1.79	7.37	1904	22.11	319.71	1786
-0.25	0.19	5.10	119.53	1.46	7.58	1953	22.66	322.61	1796
0.25	0.17	4.89	58.09	1.13	8.10	2057	22.44	333.11	1850
0.75	0.18	4.58	25.53	1.14	8.52	2145	22.58	339.92	1889
1.25	0.21	4.20	21.86	1.49	8.86	2219	23.10	343.03	1911
1.75	0.29	3.80	21.75	1.78	8.99	2266	23.49	344.94	1935
2.25	0.42	3.41	25.21	2.01	8.93	2287	23.74	345.65	1958
2.75	0.42	3.08	26.59	1.83	8.69	2270	24.05	344.15	1967
3.50	0.22	2.66	25.55	0.96	8.06	2189	24.60	338.59	1957
4.50	0.45	2.38	52.14	0.11	7.70	2161	22.76	340.71	1983
5.50	0.67	1.94	57.65	1.09	6.91	1970	19.67	251.07	1898
6.50	0.79	1.78	58.70	0.42	6.13	2120	20.13	334.33	1987
7.50	0.80	1.56	58.99	0.67	6.04	2100	19.72	330.14	1960
8.50	0.88	1.82	62.48	0.94	6.30	2141	21.56	337.26	1998
9.50	0.91	1.90	80.08	1.10	6.08	2037	18.65	319.77	1872

Lac Holland**Aout 2005****Localisation****48°56'N****65°25'O****Concentrations dans les eaux interstitielles****Dialyseur #4**

Profondeur (cm)	ΣS(-II) 4 (μM)	pH 4	Cl- 4 (μM)	NO3- 4 (μM)	SO42- 4 (μM)	DIC 4 (mM)	DOC 4 (mg/L)
-4.5	ND	ND	ND	ND	ND	3.95	2.00
-3.5	9.00	7.58	85.73	0.15	12.99	3.98	2.02
-2.5	13.00	7.58	87.82	0.51	13.17	3.90	3.74
-1.5	24.00	7.49	86.94	0.47	10.51	4.10	4.05
-0.5	37.00	7.50	84.68	0.69	10.50	4.27	3.70
0.5	39.00	7.31	84.79	0.37	7.63	4.66	9.10
1.5	34.00	7.21	84.93	0.35	7.85	5.13	16.80
2.5	39.00	7.18	87.24	0.55	6.62	5.59	8.70
3.5	38.00	7.36	87.90	0.58	5.71	5.80	4.52
4.5	38.00	7.25	88.01	0.38	5.17	5.60	4.78
5.5	36.00	7.24	90.55	0.54	4.50	5.53	4.94
6.5	36.00	7.29	91.23	0.44	3.65	5.18	4.84
7.5	36.00	7.24	91.85	0.47	2.66	5.27	5.21
8.5	31.00	7.31	93.06	0.41	1.84	5.31	5.30
9.5	24.00	7.28	94.83	0.42	1.40	5.24	5.99

Lac 1 Tantaré

Juillet 2003

Localisation

47°04'N

71°32'O

Concentrations dans les sédiments

Carotte #1

Carotte #2

Profondeur (cm)	Mo (nmol/g)	Re (pmol/g)	U (nmol/g)	Fe (mmol/g)	Mn (µmol/g)	Al (mmol/g)	Profondeur (cm)	Corg (%)	Profondeur (cm)	Eau (%)	²¹⁰ Pb (Bq/g)	¹³⁷ Cs (Bq/g)	²¹⁴ Pb (Bq/g)	Profondeur (cm)	AVS (µmol/g)
0.25	120.17	60.18	7.56	1.65	1.66	1.40	0.25	24.20	0.25	99.03	1.41	0.17	0.02	0.25	1.73
0.75	85.59	60.32	7.64	1.02	1.74	1.59	0.75	24.64	0.75	98.44	1.27	0.21	0.01	0.75	0.16
1.25	69.94	58.32	7.69	0.68	1.76	1.67	1.25	23.62	1.25	98.06	1.12	0.25	0.01	1.25	0.49
1.75	67.43	63.09	8.01	0.56	1.84	1.80	2.25	23.08	1.75	98.00	0.91	0.28	0.02	1.75	0.90
2.25	66.13	61.07	7.96	0.44	1.81	1.79	3.25	23.01	2.25	97.83	0.89	0.27	0.01	2.25	0.90
2.75	69.83	63.70	8.32	0.40	1.81	1.81	4.25	24.21	2.75	97.81	0.78	0.26	0.02	2.75	0.48
3.25	74.71	66.92	8.30	0.38	1.80	1.75	5.25	24.91	3.25	97.79	0.68	0.25	0.02	3.25	1.16
3.75	64.02	67.39	8.51	0.36	1.86	1.77	5.75	25.11	3.75	97.77	0.62	0.24	0.01	3.75	1.60
4.25	68.43	67.42	8.37	0.31	1.77	1.71	6.25	25.24	4.25	97.60	0.58	0.21	0.01	4.25	2.77
4.75	68.74	60.84	8.26	0.29	1.72	1.62	7.25	23.28	4.75	97.64	0.52	0.20	0.02	4.75	2.90
5.25	69.30	69.22	8.75	0.28	1.76	1.62	8.25	28.35	5.25	97.83	0.44	0.20	0.01	5.25	4.62
5.75	61.66	67.49	8.73	0.28	1.80	1.62	9.25	26.66	5.75	97.90	0.39	0.17	0.02	5.75	4.25
6.25	56.65	67.11	8.64	0.26	1.73	1.55	10.25	26.59	6.25	97.96	0.30	0.15	0.01	6.25	4.00
6.75	54.77	65.38	8.92	0.25	1.72	1.54	11.25	26.82	6.75	98.02	0.26	0.14	0.01	6.75	1.48
7.25	48.23	67.24	9.04	0.25	1.69	1.57	11.75	27.16	7.25	98.04	0.21	0.11	0.02	7.25	2.22
7.75	42.72	59.00	8.04	0.25	1.66	1.54	12.25	22.97	7.75	98.13	0.18	0.11	0.02	7.75	1.05
8.25	38.72	55.07	8.04	0.24	1.60	1.50	13.25	26.23	8.25	98.07	0.17	0.08	0.01	8.25	1.81
8.75	35.79	52.11	8.05	0.24	1.57	1.51	14.25	24.95	8.75	98.04	0.12	0.08	0.01	9.75	0.59
9.25	32.30	52.36	8.21	0.24	1.55	1.51	15.5	22.72	9.25	98.29	0.11	0.07	0.02	10.75	0.36
9.75	30.58	49.96	8.16	0.23	1.54	1.50	16.5	28.81	9.75	98.21	0.10	0.06	0.02	11.25	0.12
10.25	30.44	47.33	8.33	0.23	1.58	1.52	17.5	25.54	10.25	98.14	0.09	0.05	0.01	11.75	0.15
10.75	30.18	46.47	8.40	0.22	1.68	1.53	18.5	25.41	10.75	98.24	0.06	0.05	0.01	12.50	0.11
11.25	29.97	47.95	8.36	0.24	1.62	1.56	19.5	25.63	11.25	98.21	0.04	0.05	0.01	13.50	0.11
11.75	28.06	43.26	8.19	0.22	1.62	1.53	20.5	25.58	11.75	98.17	0.03	0.04	0.01	14.50	0.02
12.25	27.94	40.19	8.24	0.23	1.64	1.54	21.5	25.57	12.25	98.19	0.03	0.04	0.01	15.50	0.09

Lac Tantaré, bassin 4

Juillet 2003

Localisation

47°04'N

71°32'O

Concentrations dans les sédiments

Carotte #1

Carotte #2

Profondeur (cm)	Mo (nmol/g)	Re (pmol/g)	U (nmol/g)	Fe (mmol/g)	Mn (µmol/g)	Al (mmol/g)	Profondeur (cm)	Corg (%)	Profondeur (cm)	Eau (%)	²¹⁰ Pb (Bq/g)	¹³⁷ Cs (Bq/g)	²¹⁴ Pb (Bq/g)	Profondeur (cm)	AVS (µmol/g)
12.75	29.06	46.47	8.47	0.22	1.73	1.60	22.5	22.56	12.75	98.21	0.03	0.03	0.01	16.50	0.03
13.25	28.50	43.12	8.34	0.23	1.64	1.57	23.5	28.56	13.25	98.16	0.03	0.03	0.01	17.50	0.01
13.75	28.50	42.34	8.58	0.24	1.72	1.61	24.5	25.68	13.75	98.10	0.03	0.03	0.01	18.50	0.09
14.25	27.43	43.12	8.37	0.23	1.70	1.58	25.5	25.97	14.25	97.96	0.03	0.03	0.01	19.50	0.05
14.75	26.04	42.13	8.20	0.23	1.70	1.56	26.5	22.41	14.75	97.82	0.02	0.03	0.01	20.50	0.06
15.50	25.15	41.70	8.24	0.21	1.69	1.56	27.5	28.92	15.25	97.40	0.01	0.02	0.01	21.50	0.03
16.50	23.83	40.88	8.14	0.20	1.65	1.55	28.5	25.66	16.5	96.99	0.00	0.02	0.01	22.50	0.03
17.50	22.71	35.95	7.64	0.20	1.65	1.49	29.5	26.16	17.5	96.39	0.02	0.02	0.01	23.50	0.02
18.50	22.65	36.96	7.44	0.20	1.62	1.44			18.5	95.80	0.04	0.01	0.01	24.50	0.02
19.50	23.35	37.55	7.39	0.20	1.67	1.46			19.5	95.77	0.03	0.01	0.01	25.50	0.15
20.50	24.23	37.90	7.50	0.21	1.71	1.49			20.5	95.75	0.01	0.01	0.01	26.50	0.13
21.50	24.06	37.26	7.43	0.21	1.74	1.47			21.5	95.74	0.02	0.01	0.01	27.50	0.10
22.50	25.49	35.63	7.56	0.20	1.75	1.48			22.5	95.73	0.02	0.01	0.01	28.50	0.21
23.50	25.52	38.72	7.99	0.20	1.82	1.55			23.5	95.90	0.01	0.01	0.01	29.50	0.04
24.50	23.66	36.66	7.79	0.19	1.77	1.48			24.5	96.06	-0.01	0.01	0.01	30.50	0.04
25.50	23.68	38.04	8.14	0.19	1.79	1.48									
26.50	22.69	35.86	8.02	0.20	1.79	1.51									
27.50	21.99	37.68	8.15	0.20	1.80	1.52									
28.50	21.68	36.59	7.87	0.20	1.80	1.50									
29.50	22.17	36.76	7.87	0.20	1.83	1.49									

Lac 2 (Vose)

Septembre 2003

Localisation

48°28'N

78°50'O

Concentrations dans les sédiments

Carotte #1

Profondeur (cm)	Mo (nmol/g)	Re (pmol/g)	U (nmol/g)	Profondeur (cm)	Fe (mmol/g)	Mn (µmol/g)	Al (mmol/g)	Profondeur (cm)	Corg (%)	Profondeur (cm)	Eau (%)
1.25	17.79	57.25	2.80	1.25	0.47	15.11	1.28	0.25	24.55	1.25	96.48
1.75	18.09	59.15	2.62	1.75	0.41	11.40	1.29	0.75	22.53	1.75	95.42
2.25	19.84	68.42	2.75	2.25	0.43	10.83	1.28	1.25	22.69	2.25	95.24
2.75	21.97	73.89	2.69	2.75	0.37	8.28	1.28	1.75	23.49	2.75	94.50
3.25	22.46	80.90	2.62	3.25	0.35	7.78	1.26	2.25	24.76	3.25	94.60
3.75	23.89	97.95	2.77	3.75	0.34	7.62	1.25	2.75	24.42	3.75	94.40
4.25	22.97	109.33	2.72	4.25	0.38	7.59	1.26	3.25	23.98	4.25	94.21
4.75	24.53	109.61	2.83	4.75	0.36	7.59	1.26	3.75	23.40	4.75	94.16
5.25	27.14	120.54	3.04	5.25	0.34	7.42	1.24	4.25	22.93	5.25	93.85
5.75	23.09	107.03	2.66	5.75	0.34	7.60	1.27	4.75	23.09	5.75	93.98
6.25	30.17	136.41	3.36	6.25	0.35	7.60	1.28	5.25	23.09	6.25	93.73
6.75	28.54	127.69	3.06	6.75	0.35	7.75	1.35	5.75	23.19	6.75	93.50
7.25	27.43	123.77	2.78	7.25	0.33	7.24	1.27	6.25	23.24	7.25	93.51
7.75	35.74	137.51	3.47	7.75	0.33	7.22	1.27	6.75	23.39	7.75	93.59
8.25	26.97	96.27	2.65	8.50	0.32	7.06	1.27	7.25	22.74	8.5	93.15
8.75	25.04	125.27	2.93	9.50	0.32	7.05	1.27	7.75	21.92	9.5	93.11
10.50	21.33	109.59	2.72	10.50	0.31	6.90	1.25	8.25	21.54	10.5	92.81
11.50	21.13	111.05	2.87	11.50	0.31	6.89	1.26	8.75	21.25	11.5	92.58
12.50	18.76	101.15	2.77	12.50	0.33	7.00	1.28	9.25	21.67	12.5	92.39
14.50	14.45	72.45	2.62	13.50	0.32	6.85	1.26	9.75	21.56	13.5	92.20
15.50	12.77	61.13	2.57	14.50	0.32	6.99	1.26	10.25	21.67	14.5	92.14
16.50	12.18	57.68	2.82	15.50	0.33	7.03	1.29	10.75	21.76	15.5	91.81
17.50	11.15	45.09	2.63	16.50	0.32	6.98	1.27	11.25	21.92	16.5	91.96
18.50	10.36	37.94	2.55	17.50	0.31	6.93	1.26	11.75	21.26	17.5	91.83
19.50	11.21	34.24	2.58	18.50	0.29	7.00	1.27	12.5	21.74	18.5	91.96

Lac 2 (Vose)

Septembre 2003

Localisation

48°28'N

78°50'O

Concentrations dans les sédiments

Carotte #1

Profondeur (cm)	Mo (nmol/g)	Re (pmol/g)	U (nmol/g)	Profondeur (cm)	Fe (mmol/g)	Mn (µmol/g)	Al (mmol/g)	Depth (cm)	Corg (%)	Profondeur (cm)	Eau (%)
20.50	10.20	28.61	2.56	19.50	0.26	7.00	1.28	13.5	21.84	19.5	92.21
21.50	11.09	28.45	2.86	20.50	0.23	7.19	1.30	14.5	21.94	20.5	92.31
22.50	11.09	27.51	2.93	21.50	0.20	7.12	1.31	15.5	21.65	21.5	92.29
23.50	10.20	24.50	2.73	22.50	0.20	6.86	1.44	16.5	21.66	22.5	92.42
24.50	9.27	19.95	2.50	23.50	0.20	6.73	1.28	17.5	21.78	23.5	92.31
25.50	12.68	24.63	3.17	24.50	0.20	6.74	1.31	18.5	22.37	24.5	92.33
27.50	10.68	19.93	2.58	25.50	0.20	6.46	1.33	19.5	23.19	25.5	92.20
28.50	12.20	21.99	2.88	26.50	0.19	6.26	1.13	20.5	22.97	26.5	92.14
29.50	10.19	17.31	2.49	27.50	0.19	6.32	1.31	21.5	24.35	27.5	92.18
				28.50	0.19	6.33	1.33	22.5	24.96	28.5	92.21
				29.50	0.19	6.11	1.30	23.5	24.86	29.5	92.20
				30.50	0.19	6.16	1.30	24.5	24.79	30.5	92.35

Lac 3 (Despériers)**Juin 2001****Localisation****48°11'N****79°09'O****Concentrations dans les sédiments****Carotte #1**

Profondeur (cm)	Mo (nmol/g)	Re (pmol/g)	U (nmol/g)	Fe (mmol/g)	Mn (µmol/g)	Al (mmol/g)	Profondeur (cm)	Corg (%)	Profondeur (cm)	Eau (%)
0.25	33.30	184.09	2.31	0.47	4.03	1.22	0.25	28.56	0.25	98.65
0.75	32.97	165.22	2.43	0.47	4.08	1.22	0.75	27.63	0.75	97.79
1.25	36.95	188.50	2.59	0.53	3.94	1.23	1.25	27.64	1.25	97.09
1.75	40.09	219.52	2.60	0.62	3.77	1.19	1.75	27.37	1.75	96.54
2.25	43.85	233.85	2.73	0.63	3.84	1.18	2.25	27.18	2.25	96.10
2.75	47.76	231.62	2.81	0.59	3.82	1.19	2.75	27.66	2.75	96.00
3.25	44.61	213.79	2.79	0.61	3.76	1.17	3.25	25.82	3.25	95.96
3.75	41.04	199.11	2.86	0.59	3.93	1.17	3.75	25.65	3.75	95.72
4.25	36.05	178.33	3.06	0.66	4.01	1.20	4.25	23.92	4.25	95.47
4.75	32.92	171.85	3.09	0.65	4.13	1.20	4.75	25.49	4.75	95.41
5.25	28.97	152.16	3.09	0.67	4.20	1.19	5.25	24.32	5.25	95.23
5.75	27.21	143.65	3.12	0.66	4.30	1.24	5.75	25.30	5.75	95.19
6.25	23.15	143.93	3.06	0.66	4.41	1.22	6.25	26.80	6.25	94.90
6.75	21.74	116.41	2.89	0.62	4.52	1.21	6.75	26.21	6.75	94.80
7.25	20.89	103.49	2.85	0.55	4.59	1.23	7.25	27.24	7.25	94.87
7.75	19.37	91.26	2.68	0.49	4.65	1.22	7.75	27.94	7.75	94.90
8.25	18.03	101.01	2.57	0.49	4.18	1.22	8.25	26.11	8.25	94.89
8.75	16.46	78.89	2.45	0.44	5.17	1.28	8.75	26.82	8.75	95.18
9.25	16.24	75.51	2.38	0.46	5.70	1.37	9.25	27.53	9.25	95.66
9.75	16.28	69.54	2.29	0.39	5.77	1.37	9.75	30.40	9.75	95.56
10.5	16.31	60.85	2.14	0.33	5.66	1.28	10.5	29.50	10.5	95.48
11.5	17.89	59.34	2.34	0.31	5.96	1.32	11.5	31.66	11.5	95.40
12.5	15.96	59.07	2.35	0.29	6.17	1.40	12.5	31.75	12.5	95.51
13.5	15.05	65.09	2.31	0.28	5.99	1.42	13.5	29.73	13.5	95.51
14.5	15.43	57.14	2.53	0.28	5.97	1.44	14.5	29.38	14.5	95.53

Lac 3 (Despériers)**Juin 2001****Localisation****48°11'N****79°09'O****Concentrations dans les sédiments****Carotte #1**

Profondeur (cm)	Mo (nmol/g)	Re (pmol/g)	U (nmol/g)	Fe (mmol/g)	Mn (µmol/g)	Al (mmol/g)	Profondeur (cm)	Corg (%)	Profondeur (cm)	Eau (%)
15.5	13.72	54.29	2.39	0.28	6.02	1.48	15.5	29.58	15.5	95.36
16.5	12.13	48.84	2.08	0.26	5.58	1.35	16.5	27.46	16.5	94.66
17.5	15.17	49.24	2.18	0.25	5.60	1.27	17.5	27.77	17.5	94.34
18.5	17.22	51.45	2.54	0.27	6.40	1.26	18.5	30.43	18.5	94.47
19.5	14.86	49.61	2.43	0.28	6.79	1.33	19.5	30.18	19.5	94.48
20.5	13.84	47.60	2.24	0.30	7.06	1.37	20.5	32.77	20.5	94.60
21.5	15.86	50.96	2.48	0.31	7.13	1.41	21.5	30.12	21.5	94.56
22.5	16.31	48.25	2.34	0.31	6.83	1.34	22.5	28.81	22.5	94.66
23.5	14.94	43.81	2.11	0.28	6.20	1.24	23.5	24.61	23.5	93.45
24.5	14.38	44.28	2.26	0.26	6.35	1.24	24.5	25.06	24.5	93.37
25.5	13.95	46.15	2.26	0.26	6.86	1.27	25.5	29.41	25.5	93.89
26.5	13.01	45.18	2.19	0.27	7.30	1.33	26.5	30.75	26.5	94.35
27.5	13.52	45.05	2.23	0.28	7.44	1.40			27.5	94.31

Lac 4 (Holland)

Aout 2005

Localisation

48°56'N

65°25'O

Concentrations dans les sédiments

Carotte #1

Carotte #2

Profondeur (cm)	Mo (nmol/g)	Re (pmol/g)	U (nmol/g)	Fe (mmol/g)	Mn (µmol/g)	Al (mmol/g)	Profondeur (cm)	Corg (%)	Profondeur (cm)	Eau (%)	²¹⁰ Pb (Bq/g)	¹³⁷ Cs (Bq/g)	²¹⁴ Pb (Bq/g)	Profondeur (cm)	AVS (µmol/g)
0.25	67.94	33.76	11.71	0.27	5.87	0.49	0.25	26.32	0.25	96.65	1.25	0.19	0.02	0.5	81.75
0.75	67.36	38.60	14.25	0.37	6.96	0.66	0.75	24.63	0.75	95.97	1.20	0.21	0.02	1.5	103.88
1.25	88.25	41.81	14.77	0.40	6.91	0.66	1.25	24.68	1.25	95.66	1.07	0.17	0.03	2.0	38.06
1.75	95.81	50.59	15.90	0.52	6.82	0.76	1.75	24.63	1.75	95.62	1.13	0.18	0.03	2.5	171.56
2.25	121.55	59.74	14.88	0.70	6.42	0.83	2.25	23.19	2.25	95.55	1.41	0.18	0.03	3.0	158.89
2.75	116.40	68.01	14.55	0.81	6.26	0.93	2.75	18.66	2.75	95.34	1.24	0.21	0.03	3.5	105.99
3.25	108.59	87.07	13.29	0.88	6.34	1.01	3.25	20.24	3.25	94.90	1.06	0.24	0.04	4.0	159.71
3.75	106.13	59.68	12.12	0.90	6.66	1.12	3.75	19.59	3.75	94.35	0.90	0.25	0.03	4.5	125.25
4.25	99.29	50.11	11.03	0.71	6.21	1.16	4.25	19.96	4.25	93.91	0.78	0.26	0.03	5.0	73.85
4.75	96.29	71.01	10.52	0.62	6.11	1.25	4.75	19.67	4.75	93.74	0.73	0.27	0.04	5.5	78.42
5.25	74.62	51.05	9.71	0.51	6.09	1.40	5.25	18.91	5.25	93.21	0.67	0.28	0.05	6.0	135.28
5.75	75.07	50.16	9.54	0.44	5.60	1.40	5.75	18.80	5.75	93.09	0.68	0.30	0.05	6.5	42.59
6.25	85.19	50.58	10.01	0.40	5.35	1.42	6.25	18.37	6.25	92.74	0.67	0.31	0.04	7.0	101.34
6.75	69.95	47.42	10.05	0.38	5.21	1.45	6.75	19.28	6.75	92.81	0.71	0.32	0.05	7.5	80.84
7.25	77.53	46.00	10.19	0.39	5.20	1.43	7.25	19.11	7.25	92.73	0.68	0.31	0.04	8.0	104.61
7.75	83.29	48.30	11.02	0.38	5.40	1.38	8.25	19.49	7.75	92.69	0.65	0.31	0.04	8.5	138.66
8.25	81.99	51.33	11.55	0.38	4.94	1.41	9.25	17.12	8.25	92.68	0.61	0.31	0.04	9.0	191.03
8.75	71.68	45.55	10.79	0.39	4.46	1.48	10.25	18.55	8.75	92.37	0.56	0.30	0.04	9.5	135.40
9.25	66.69	44.22	10.13	0.42	4.19	1.52	11.25	17.98	9.25	92.02	0.52	0.30	0.04	10.0	151.89
9.75	99.81	50.25	10.55	0.43	3.94	1.54	12.25	20.97	9.75	91.84	0.46	0.26	0.05	10.5	110.33
10.25	44.94	33.03	10.57	0.43	3.58	1.50	13.25	22.50	10.25	92.00	0.41	0.22	0.05	11.0	96.43
10.75	38.76	28.68	10.59	0.46	3.47	1.49	14.25	25.43	10.75	91.91	0.36	0.21	0.04	11.5	69.42
11.25	25.37	26.29	11.45	0.45	3.36	1.40	15.5	27.98	11.25	92.19	0.31	0.19	0.04	12.0	51.11
11.75	29.09	31.28	12.04	0.45	3.47	1.47	17.5	28.32	11.75	92.21	0.28	0.18	0.03	12.5	35.44
12.25	23.79	25.06	13.16	0.42	3.51	1.32	19.5	35.96	12.25	92.49	0.25	0.17	0.03	13.5	34.61

Lac 4 (Holland)

Aout 2005

Localisation

48°56'N

65°25'O

Concentrations dans les sédiments

Carotte #1

Carotte #2

Profondeur (cm)	Mo (nmol/g)	Re (pmol/g)	U (nmol/g)	Fe (mmol/g)	Mn (µmol/g)	Al (mmol/g)	Profondeur (cm)	Corg (%)	Profondeur (cm)	Eau (%)	²¹⁰ Pb (Bq/g)	¹³⁷ Cs (Bq/g)	²¹⁴ Pb (Bq/g)	Profondeur (cm)	AVS (µmol/g)
12.75	23.81	24.62	13.00	0.41	3.67	1.33	21.5	35.78	12.75	92.61	0.22	0.17	0.03	14.0	26.41
13.25	19.45	22.80	13.07	0.35	3.16	1.12	23.5	37.86	13.25	92.64	0.20	0.17	0.04	14.5	12.65
13.75	18.57	23.04	13.27	0.36	3.22	1.32	25.5	36.00	13.75	93.35	0.19	0.14	0.03	16.0	7.39
14.25	20.82	23.93	13.65	0.33	3.04	1.19	27.5	34.08	14.25	93.93	0.18	0.11	0.03	17.0	6.04
14.75	21.58	23.78	13.47	0.28	2.94	0.94	29.5	31.61	14.75	94.71	0.17	0.10	0.03	18.0	20.56
15.50	23.30	25.13	14.72	0.27	2.91	0.90			15.5	94.88	0.16	0.08	0.02	21.0	1.58
16.50	19.10	23.14	15.47	0.23	2.86	0.76			16.5	95.33	0.12	0.08	0.02	22.0	14.22
17.50	20.62	22.68	16.66	0.23	2.69	0.76			17.5	95.19	0.09	0.08	0.02	23.0	2.27
18.50	25.40	20.57	17.33	0.18	2.56	0.40			18.5	96.07	0.07	0.05	0.02	24.0	5.90
19.50	19.21	19.76	15.84	0.17	2.56	0.34			19.5	96.07	0.05	0.02	0.02	25.0	6.51
20.50	20.07	20.28	14.84	0.16	2.53	0.25			20.5	96.26	0.04	0.01	0.02	26.0	5.35
21.50	22.10	21.93	14.29	0.14	2.39	0.19			21.5	96.48	0.03	0.01	0.01	29.0	3.84
22.50	24.47	20.60	19.40	0.16	2.37	0.20			22.5	96.61	0.02	0.01	0.02	30.0	3.18
23.50	24.58	18.71	17.18	0.18	2.43	0.22			23.5	96.48	0.02	0.00	0.02		
24.50	24.25	18.35	19.90	0.19	2.45	0.27			24.5	96.25	0.02	0.01	0.02		
25.50	24.42	20.46	20.58	0.20	2.41	0.30			25.5	96.08	0.02	0.01	0.02		
26.50	22.05	18.88	18.90	0.21	2.40	0.32			26.5	95.95	0.02	0.01	0.02		
27.50	23.31	20.45	19.49	0.20	2.42	0.34			27.5	95.66	0.02	0.00	0.02		
28.50	22.11	19.75	19.03	0.22	2.31	0.36			28.5	95.39	0.02	0.00	0.02		
29.50	16.07	17.39	14.32	0.19	2.31	0.33			29.5	94.98	0.01	0.00	0.02		