

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

**VOIES ET VITESSES DE MINÉRALISATION DE LA  
MATIÈRE ORGANIQUE DANS DES SÉDIMENTS LACUSTRES AVEC  
EMPHASE SUR LA MÉTHANOGENÈSE ET LA MÉTHANOTROPHIE**

Par

François Clayer

Thèse présentée pour l'obtention du grade de  
Philosophiae doctor (Ph.D.)  
en Sciences de la terre

**Jury d'évaluation**

Président du jury et  
examinateur interne

Prof. John Molson  
Université Laval

Examinateur externe

Prof. Yves Prairie  
Université du Québec à Montréal

Examinateur externe

Prof. Warwick F. Vincent  
Université Laval

Directeur de recherche

Prof. Charles Gobeil  
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Prof. André Tessier  
INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Prof. Yves Gélinas  
Université Concordia



## RÉSUMÉ

Cette thèse vise à approfondir notre compréhension des réactions qui produisent et consomment naturellement le méthane ( $\text{CH}_4$ ) dans les sédiments du milieu aquatique continental. Le travail accompli contribue d'une manière originale à cet objectif par la modélisation des processus de transport et des réactions qui contrôlent la distribution verticale du  $\text{CH}_4$ , du carbone inorganique dissous (CID) et du  $\delta^{13}\text{C}$  de ces solutés dans les eaux interstitielles des sédiments de lacs oligotrophes du Bouclier canadien. Plus spécifiquement, trois bassins lacustres présentant des caractéristiques distinctes ont été échantillonnés en leur point le plus profond : un est oxygéné en permanence, un est occasionnellement anoxique en profondeur pour de courtes périodes, et un autre est régulièrement anoxique pour des périodes de plusieurs mois. Le bassin oxygéné en permanence et celui occasionnellement anoxique sont adjacents dans un même lac. Les profils du pH et d'autres solutés clefs dans les eaux interstitielles ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\Sigma\text{S}(\text{II})$ , Fe, carbone organique dissous), de même que ceux du Mn, du Fe et du C organique dans les sédiments, soutiennent en outre les conclusions de ce travail.

La modélisation des profils des concentrations en  $\text{CH}_4$  et CID à l'aide d'une équation de transport-réactions permet de délimiter les intervalles de profondeur (ou zones) où ces solutés sont produits et consommés et d'obtenir les vitesses nettes des réactions qui les impliquent dans chacune des zones. Cette procédure révèle notamment que dans les deux bassins du même lac, le  $\text{CH}_4$  est produit sous 4–7 cm de profondeur à des vitesses nettes pouvant atteindre entre 33 et 1150 fmol  $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  selon les sites et les dates d'échantillonnage. Dans le bassin oxygéné en permanence, la méthanogenèse représente 30–64% de la minéralisation du C organique dans les sédiments alors que cette proportion atteint 84–100% dans le bassin occasionnellement anoxique. Environ la moitié du  $\text{CH}_4$  produit dans les sédiments du bassin oxygéné en permanence est consommée dans une zone qui se situe entre l'interface eau-sédiment et 4–7 cm de profondeur, tandis que l'autre moitié est exportée vers la colonne d'eau. Par contre, dans le bassin occasionnellement anoxique, seulement 20% du  $\text{CH}_4$  produit dans la zone de méthanogenèse est oxydé dans les sédiments, tandis que 80% est exporté dans la colonne d'eau. Des calculs thermodynamiques montrent que l'oxydation du  $\text{CH}_4$  par l' $\text{O}_2$ , le Fe(III) et le  $\text{SO}_4^{2-}$  est théoriquement possible mais l'analyse quantitative des données indique que l' $\text{O}_2$  est de loin le

principal accepteur d'électron impliqué dans l'oxydation du CH<sub>4</sub> et de la matière organique dans les sédiments des deux bassins. Par conséquent, les sédiments du bassin occasionnellement anoxique exportent davantage de CH<sub>4</sub> que de CID vers la colonne d'eau alors que ceux du bassin oxygéné en permanence sont principalement une source de CID. Les résultats présentés font clairement ressortir qu'un petit changement de la concentration en O<sub>2</sub> dans les eaux hypolimnitiques altère de façon significative l'importance relative et absolue des voies de la minéralisation de la matière organique dans les sédiments et des flux de CH<sub>4</sub> et de CID à l'interface eau-sédiment.

Les efforts de mesure et de modélisation du δ<sup>13</sup>C du CH<sub>4</sub> et du CID réalisés permettent par ailleurs de démontrer que le CH<sub>4</sub> est entièrement produit via l'hydrogénotrophie à chacun des sites étudiés et que la vitesse de production du CH<sub>4</sub> dans la principale zone de méthanogenèse (soit entre environ 4 et 10 cm de profondeur) y est de 1.5 à 4 fois plus élevée que celle du CID. Cette observation n'est pas compatible avec la production équimolaire de CH<sub>4</sub> et de CID attendue de la fermentation des glucides, lesquels sont généralement considérés comme les composés représentant la matière organique métabolisable dans les modèles diagénétiques sous la forme de CH<sub>2</sub>O ou de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. La fermentation des glucides ne peut donc pas constituer la source exclusive de H<sub>2</sub> pour l'hydrogénotrophie. Après avoir écarté l'hypothèse qu'une production de H<sub>2</sub> additionnelle à celle découlant de la fermentation d'une molécule de type CH<sub>2</sub>O provienne de l'oxydation du soufre réduit par le Fe(III) dans la zone de méthanogenèse, on peut en déduire que l'état moyen d'oxydation du carbone (EOC) des substrats à l'origine du CH<sub>4</sub> produit dans les sédiments est compris entre -0.8 et -1.9. Dans le bassin occasionnellement anoxique, ces substrats peuvent en outre être représentés par un mélange d'acides ou d'alcools gras plutôt que par des glucides dont l'EOC est de zéro. L'ensemble des résultats de cette thèse suggère qu'une meilleure caractérisation de la composition de la matière organique minéralisée dans les sédiments permettrait l'amélioration des prédictions des modèles diagénétiques quant à l'altération du cycle du CH<sub>4</sub> dans les lacs boréaux et à son importance dans le réchauffement planétaire.

**Mots clefs :** méthane; méthanogenèse; méthanolotrophie; minéralisation de la matière organique; modélisation de transport-réactions; isotopes du carbone; lac boréal; eau porale des sédiments.

## ABSTRACT

This thesis aims at enhancing our comprehension of the reactions that naturally produce and consume methane ( $\text{CH}_4$ ) in freshwater sediments. This research contribute to this objective through the modeling of transport processes and reactions that control the vertical distribution of  $\text{CH}_4$ , dissolved inorganic carbon (DIC) and of the carbon isotopic signature ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of these solutes in the sediment porewater of Canadian Shield oligotrophic lakes. Three lake basins showing distinct characteristics were sampled at their deepest site: one is perennially oxygenated, one is occasionally anoxic at depth for short periods of time, and another one is regularly anoxic for several months. The perennially oxygenated basin and the occasionally anoxic one are adjacent in the same lake. The profiles of pH, and of other key solutes in the porewater ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\Sigma\text{S(II)}$ , Fe, dissolved organic carbon), as well as those of Mn, Fe and organic C in the sediments, further support the conclusions of this work.

Modeling the concentration profiles of  $\text{CH}_4$  and DIC with a transport-reaction equation constrains the depth intervals (or zones) where these solutes are produced or consumed and yields the net rates of the reactions in which they are involved in each zone. This procedure reveals, *inter alia*, that in both basins of the same lake,  $\text{CH}_4$  is produced below 4–7 cm depth at net rates reaching between 33 and 1150 fmol  $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  depending on the sampling sites and dates. In the perennially oxygenated basin, methanogenesis represents 30–64% of organic C mineralization in the sediment whereas this proportion reaches 84–100% in the occasionally anoxic basin. About half of the  $\text{CH}_4$  produced in the sediments of the perennially oxygenated basin is consumed in a zone located between the sediment-water interface and 4–7 cm depth while the other half is exported to the water column. In contrast, in the occasionally anoxic basin, only about 20% of the produced  $\text{CH}_4$  is oxidized in the sediment and 80% is exported to the water column. Thermodynamic calculations show that the oxidation of  $\text{CH}_4$  by  $\text{O}_2$ , Fe(III) and  $\text{SO}_4^{2-}$  are theoretically possible but a quantitative analysis of the data indicates that  $\text{O}_2$  is by far the main electron acceptor involved in the oxidation of  $\text{CH}_4$  and organic matter in the sediment of both basins. Consequently, the sediments of the occasionally anoxic basin export more  $\text{CH}_4$  than DIC to the water column whereas those of the perennially oxygenated basin are essentially a source of DIC. The results reported clearly highlight that a small change in the hypolimnetic  $\text{O}_2$

concentrations significantly alters the relative and absolute magnitude of organic matter mineralization pathways in the sediments as well as the fluxes of CH<sub>4</sub> and DIC across the sediment-water interface.

The efforts made to measure and model the  $\delta^{13}\text{C}$  of CH<sub>4</sub> and DIC further demonstrate that CH<sub>4</sub> is entirely produced through hydrogenotrophy at each of the study site and that the production rate of CH<sub>4</sub> in the main zone of methanogenesis, which is located between approximately 4 and 10 cm depth, is 1.5 to 4 times higher than that of DIC. This observation is at odds with the equimolar production of CH<sub>4</sub> and DIC expected from the fermentation of carbohydrates such as CH<sub>2</sub>O or C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, which are typically considered as the compounds representing the metabolizable organic matter in diagenetic models. Hence, the fermentation of carbohydrates cannot constitute the exclusive source of H<sub>2</sub> for hydrogenotrophy. After ruling out the hypothesis that H<sub>2</sub> can be produced from the oxidation of reduced sulfur by Fe(III) in the zone of methanogenesis, it can be concluded that the average carbon oxidation state (COS) of the organic substrates at the origin of CH<sub>4</sub> produced in the sediment is comprised between -0.8 and -1.9. Furthermore, in the occasionally anoxic basin, these substrates can be represented by a mixture of fatty acids and alcohols instead of carbohydrates whose COS is zero. Overall, the results presented in this thesis suggest that a better characterization of the composition of the mineralized organic matter in the sediment would improve the predictions of diagenetic models concerning the alteration of the CH<sub>4</sub> cycle and its importance in global warming.

**Keywords:** methane; methanogenesis; methanotrophy; organic matter mineralization; reaction-transport modeling; carbon isotopes; boreal lake; sediment porewater.

## AVANT-PROPOS

Composée de trois parties, cette thèse présente des résultats originaux sur les voies et les vitesses de minéralisation de la matière organique dans les sédiments de trois bassins lacustres du Bouclier canadien. La première consiste en une synthèse qui situe le contexte des recherches, précise les objectifs et fait état des principales conclusions. La synthèse vise également à faire ressortir les liens entre les trois articles qui constituent le cœur de ce travail et apparaissent dans la deuxième partie. Enfin, une annexe présente en troisième partie tous les résultats des mesures effectuées.

### Articles de la thèse :

Clayer F., C. Gobeil et A. Tessier, 2016. Rates and pathways of methanogenesis and methanotrophy in the sediments from two adjacent basins of a boreal lake. *Limnology & Oceanography* **61**, p. S131–S149 doi: [10.1002/limo.10323](https://doi.org/10.1002/limo.10323)

Clayer F., A. Moritz, Y. Gélinas, A. Tessier et C. Gobeil. Modeling the carbon isotopic signature of methane and dissolved inorganic carbon to unravel mineralization pathways in boreal lake sediments. Soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta* le 10 février 2017 et présentement en cours de révision.

Clayer F., Y. Gélinas, A. Tessier et C. Gobeil. Fermenting organic substrates at the origin of methanogenesis in boreal lake sediments. Article en préparation pour *Earth and Planetary Science Letters*.



## REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à Charles, un directeur d'exception. Vous êtes dotés de grandes qualités autant sur le plan personnel que scientifique. Malgré ma méconnaissance de la biogéochimie du méthane, vous m'avez entièrement fait confiance et vous avez probablement créé la meilleure opportunité de mon parcours. Je m'estime chanceux d'avoir pu travailler avec vous car vous avez su m'apprendre les bases de la rédaction scientifique avec patience. J'espère pouvoir égaler un jour votre rigueur et vos qualités en tant que chercheur. Ému, je termine ce doctorat en sachant que je ne jouirai probablement plus d'un encadrement aussi bienveillant que le vôtre. J'espère néanmoins pouvoir continuer à collaborer avec vous aussi longtemps que possible.

On ne peut parler de Charles sans mentionner André, un co-directeur dont l'investissement n'a pas de limite. Malgré les mois et les années qui passent, malgré les tempêtes et les revirements, vous répondez toujours présent et tenez bon la barre. Surnommé quelques fois « Le Grand Chef », vos critiques scientifiques nous ont permis de produire ensemble une science que j'estime d'une grande qualité. Merci de m'avoir donné l'occasion de profiter de votre grande expérience scientifique.

Charles et André forment la paire de directeurs que tout étudiant souhaiterait avoir et je sais qu'au cours de mon doctorat j'ai pu faire quelques envieux !

J'aimerais aussi remercier Yves (Gélinas), un co-directeur avec le cœur sur la main. Ton laboratoire n'est autre qu'une grande famille et, malgré mes passages furtifs, je me suis toujours senti très bien accueilli à Concordia. Tu es un chercheur passionné et ton énergie a été très prolifique dans notre collaboration ! Merci de m'avoir donné l'opportunité d'utiliser un spectromètre de masse dans ton laboratoire.

Je suis également reconnaissant envers les membres de mon jury d'évaluation, John Molson, Yves Prairie et Warwick Vincent qui, malgré leurs nombreuses implications dans la vie académique et dans la recherche, ont pris le temps de réviser ma thèse. Je me considère encore une fois très chanceux de compter sur les appréciations de trois chercheurs estimables.

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans l'aide précieuse sur le terrain et au laboratoire de mes collègues étudiants, assistants et agents de recherche. Je remercie particulièrement Alexandre R.-L., Anthony L., Andrew B., Anja M., Lise R., Philippe G., Jean-François D., René R., Sébastien D., Anissa B. et Julie P. Je suis également très reconnaissant envers Jean-François Hélie du laboratoire de géochimie des isotopes stables du Geotop-UQÀM pour m'avoir permis de calibrer mon standard interne vis-à-vis de matériels standards reconnus internationalement en géochimie isotopique. Merci aussi à Paul Boissinot et ses collègues plongeurs pour nous avoir permis de récolter à deux reprises des eaux interstitielles dans les sédiments lacustres.

Je remercie également tous les employés de l'INRS que j'ai pu côtoyer de près ou de loin au cours de ces quatre années et qui contribuent à rendre l'INRS plus accueillant. Que ce soit le personnel des études supérieures, de la direction du centre ETE, de la bibliothèque, du bâtiment ou du soutien aux étudiants, vous formez tous une belle et grande famille.

Un grand merci également à mes collègues et amis qui ont rendu mes journées de travail un peu moins longues et ennuyeuses. Nastassia a mis la barre très haute en illuminant notre bureau de bonne humeur et je doute retrouver une voisine de bureau aussi agréable dans les prochaines années. Lorsqu'on bloque dans la rédaction, on peut toujours rendre visite à Thomas et Flora, que ce soit pour vider son sac ou pour les taquiner, ils sauront toujours vous accueillir. Caro, quant à elle, a toujours le mot pour rire. Il suffit qu'elle vous parle de ses problèmes avec l'ICP pour vous redonner espoir... Pour une petite jasette ou pour profiter de son expérience universitaire, on peut aller saluer Stéphanie. Quand on veut prendre l'air, il suffit d'aller rejoindre Didi pour une petite course sur l'heure du midi ! Exprimer sa frustration en chanson ? Pas de problème avec Marc, Yo, Pierre et Alex pour un petit barbershop improvisé. En soirée, Frank, Josué et Jean-Philippe étaient toujours partant pour une petite bière. Et Guillaume avec son énergie et son optimisme m'a permis de mieux apprécier certaines heures de cours.

Je remercie ma famille qui m'a été d'un précieux soutien. Bien qu'ils ne comprennent pas toujours les raisons qui nous poussent à continuer nos études, ils nous encouragent et ne manquent pas une occasion de nous réconforter en nous rapportant des fromages français ou du bon chocolat !

Enfin, j'aimerais dédier ce travail aux deux personnes qui comptent le plus dans ma vie, à ma femme et mon fils. Marie-Cath, je te suis infiniment reconnaissant pour ton soutien

indéfectible et tes encouragements jusqu'à la dernière minute. Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans toi. Tu sais me guider dans les moments difficiles avant même que je ne manifeste un besoin car tu me connais mieux que moi-même. Tu as mis de côté tes intérêts personnels pour permettre à notre famille de traverser les périodes houleuses et pour me donner l'occasion de terminer mon doctorat serein et comblé. Je suis fier de ce que nous avons accompli ensemble et ne peux rêver mieux que de partager mon quotidien avec Hugo et toi. Ce doctorat est un peu à vous car vous êtes mon roc et vous me redonnez le sourire quand le stress me l'a volé que ce soit par ton amour ou par ses rires. Marie-Cath, je t'aime et j'admire la personne que tu es, une femme épanouie, une docteure accomplie et une maman aimante et bienveillante.



## TABLE DES MATIÈRES

Résumé .....	iii
Abstract.....	v
Avant-propos .....	vii
Remerciements .....	ix
Table des matières.....	xiii
Liste des figures.....	xvii
Liste des tableaux.....	xxi
Liste des équations .....	xxiii
Liste des abréviations .....	xxvii
<b>I – SYNTHÈSE.....</b>	<b>1</b>
1.        Introduction .....	3
1.1.    Le cycle du méthane dans les lacs boréaux .....	6
1.1.1.  La minéralisation de la matière organique .....	6
1.1.2.  Les processus de transport des solutés dans les sédiments .....	9
1.1.2.1.  La diffusion moléculaire .....	9
1.1.2.2.  L'advection.....	10
1.1.2.3.  La bioirrigation.....	11
1.1.2.4.  La bioturbation .....	11
1.1.2.5.  Autres processus de transport.....	12
1.1.3.  L'équation de la diagénèse .....	13
1.2.    Application des isotopes du carbone à l'étude des réactions de minéralisation de la matière organique .....	14
1.3.    Composition de la matière organique à l'origine de la méthanogenèse .....	18
2.        Objectifs .....	20
3.        Matériels et méthodes.....	22
3.1.    Sites d'étude .....	22
3.2.    Défis reliés à l'échantillonnage et aux analyses .....	26
3.3.    Réseau de réactions .....	29
3.4.    Modélisation .....	29

3.4.1. Calculs de spéciation .....	29
3.4.2. Estimation des vitesses nettes des réactions par modélisation inverse .....	30
3.4.3. Modélisation des profils de $\delta^{13}\text{C}$ .....	31
4. Résultats .....	33
4.1. Profils des concentrations.....	33
4.2. Profils du $\delta^{13}\text{C}$ du $\text{CH}_4$ et du CID .....	35
5. Discussion .....	36
5.1. Modélisation du transport réactif des solutés .....	36
5.1.1. Appréciation des processus de transport .....	36
5.1.1.1. Les processus de transport négligeables.....	36
5.1.1.2. Estimation de la vitesse d'advection des solutés.....	37
5.1.1.3. Estimation des coefficients de diffusion .....	41
5.1.1.4. Estimation du coefficient de bioirrigation.....	42
5.1.2. Estimation des vitesses nettes des réactions.....	45
5.2. Voies de minéralisation de la MO en milieu sédimentaire lacustre .....	48
5.2.1. La méthanotrophie et l'oxydation de la MO .....	48
5.2.2. La méthano-génèse .....	51
5.2.3. Substrats organiques à l'origine de la méthano-génèse .....	52
5.3. Sensibilité des voies de minéralisation de la MO sédimentaire aux concentrations en $\text{O}_2$ dans l'hypolimnion.....	53
6. Conclusion.....	55
6.1. Avancement des connaissances.....	55
6.2. Perspectives .....	57
7. Bibliographie .....	59
<b>II – ARTICLES .....</b>	<b>71</b>
<b>Article 1 : Rates and pathways of sedimentary organic matter mineralization in two basins of a boreal lake: Emphasis on methanogenesis and methanotrophy .....</b>	<b>73</b>
1. Introduction .....	76
2. Methods .....	78
2.1. Study site .....	78
2.2. Sampling.....	78

2.3.	Analyses .....	79
2.4.	Modeling .....	80
2.5.	Redox reaction network.....	84
3.	Results .....	88
3.1.	Porewater and solid-phase profiles.....	88
3.1.1.	Basin A .....	88
3.1.2	Basin B .....	91
3.2.	Inverse modeling of CH <sub>4</sub> and DIC profiles .....	93
4.	Discussion .....	97
4.1.	Mechanisms of methanogenesis and methanotrophy .....	97
4.1.1.	Zone of net methanogenesis .....	97
4.1.2.	Zone of net methanotrophy .....	98
4.2.	Sensitivity of CH <sub>4</sub> cycling to bottom water O <sub>2</sub> concentrations .....	102
5.	References .....	106

**Article 2 : Modeling the carbon isotope signatures of methane and dissolved inorganic carbon to unravel mineralization pathways in boreal lake sediments..... 113**

1.	Introduction .....	116
2.	Methods .....	118
2.1.	Sampling.....	118
2.2.	Analyses .....	119
2.3.	Thermodynamic and inverse modeling of porewater solutes.....	120
2.4.	Reaction network.....	122
3.	Results .....	124
3.1.	Profiles of solutes concentrations.....	124
3.2.	Profiles of δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> and δ <sup>13</sup> C-DIC.....	129
4.	Discussion .....	131
4.1.	Pathways of OM degradation .....	131
4.1.1.	Constraining the rates of OM mineralization reactions .....	131
4.1.2.	Modeling the δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> and δ <sup>13</sup> C-DIC profiles.....	134
4.1.3.	Selecting the best scenario .....	137
4.2.	Sources of H <sub>2</sub> in the zones of CH <sub>4</sub> production .....	142

4.2.1. The importance of a cryptic Fe-S cycle .....	142
4.2.2. The importance of reduced OM .....	143
5.    Conclusions .....	147
6.    References .....	149
<b>Article 3 : Fermenting organic substrates at the origin of methanogenesis in boreal lake sediments.....</b>	<b>157</b>
1.    Introduction .....	161
2.    Methods .....	162
2.1. Study sites.....	162
2.2. Sampling.....	162
2.3. Analyses .....	163
2.4. Thermodynamic and inverse modeling .....	164
2.5. Reaction network.....	165
2.6. Modeling of the $\delta^{13}\text{C}$ profiles.....	167
3.    Results .....	169
3.1. Solute concentration profiles.....	169
3.2. Modeled CH <sub>4</sub> and DIC concentration profiles .....	172
3.3. The $\delta^{13}\text{C}$ profiles .....	173
3.4. Modeled $\delta^{13}\text{C}$ profiles .....	174
4.    Discussion .....	177
4.1. Origin of the highly $^{13}\text{C}$ -depleted CH <sub>4</sub> in the methanotrophic zone of Tantaré A sediments .....	177
4.2. DIC production in the anoxic basin sediments.....	178
4.3. Organic substrates for methanogenesis .....	180
5.    Annexes .....	184
5.1. Annex A .....	184
5.2. Annex B: Procedure for modeling the $\delta^{13}\text{C}$ profiles .....	185
6.    References .....	196
<b>III – ANNEXES.....</b>	<b>201</b>

## LISTE DES FIGURES

### SYNTHÈSE

Figure 1.1.	Représentation des modes de vibration du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et du méthane ( $\text{CH}_4$ ).....	3
Figure 1.2.	Schéma du cycle du méthane dans un bassin lacustre dont l'hypolimnion est anoxique .....	7
Figure 1.3	Exemple théorique illustrant l'influence du gradient de concentration sur le flux diffusif d'une espèce isotopique.....	17
Figure 1.4.	Localisation dans la province de Québec et cartes bathymétriques des lacs Tantaré et Bédard .....	24
Figure 1.5.	Schéma d'un dialyseur .....	28
Figure 1.6.	Profils schématiques de concentration de divers solutés obtenus dans les eaux porales .....	34
Figure 1.7.	Profils théoriques de la concentration d'un soluté soumis à la diffusion et l'advection.....	38
Figure 1.8.	Estimation de la vitesse d'advection à partir du profil de Na .....	40
Figure 1.9.	Profils théoriques de la concentration du $\text{CH}_4$ en absence et en présence de bioirrigation .....	44
Figure 1.10.	Profils théoriques de la concentration en $\text{CH}_4$ et en sulfate lorsque ces espèces sont impliquées dans des réactions.....	46
Figure 1.11.	Exemples de profils mesurés et modélisés de la concentration de $\text{CH}_4$ et de CID 47	

### ARTICLES

#### Article 1

Figure 2.1.	Triplicate porewater solute profiles in the Basin A of Lake Tantaré.....	89
Figure 2.2.	Triplicate porewater solute profiles in the Basin B of Lake Tantaré .....	90
Figure 2.3.	Solid-phase profiles in Lake Tantaré Basins A and B .....	92
Figure 2.4.	Modeled and measured concentration profiles in Basin A sediments .....	95
Figure 2.5.	Modeled and measured concentration profiles in Basin B sediments .....	96

Figure 2.6.	Schematic representation of sediment OM mineralization in both basins of Lake Tantaré .....	104
-------------	---	-----

## **Article 2**

Figure 3.1.	Replicate porewater profiles of CH <sub>4</sub> (a, b and c), δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> (d), DIC (e), δ <sup>13</sup> C-DIC (f), sulfate (g), ΣS(-II) (h) and Fe (i). ....	125
Figure 3.2.	Comparison of modeled (red line) and average (n = 3) measured (empty symbols) concentrations and δ <sup>13</sup> C profiles of CH <sub>4</sub> (a and c) and DIC (b and d).....	127
Figure 3.3.	δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> versus δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> graph showing the hydrogenotrophic (blue), acetoclastic (red) and CH <sub>4</sub> oxidation (green) domains (modified from Whiticar 1999) along with our measured data (empty symbols). ....	130
Figure 3.4.	Comparison of the simulated (lines) and measured average (n = 3) δ <sup>13</sup> C profiles of CH <sub>4</sub> (empty squares) and DIC (empty circles). ....	138
Figure 3.5.	Norm of residuals (N <sub>res</sub> ), calculated with Equation 3.10, for the δ <sup>13</sup> C-DIC (blue line) and the δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> (red line) profiles as a function of α <sub>3</sub> (a) or as a function of the proportion of CH <sub>4</sub> produced through acetoclasty (b).....	140
Supplementary Figure S3.1.	Comparison of profiles modeled with PROFILE (blue line) and REC (white line) with the average (n = 3) measured (symbols) concentrations of CH <sub>4</sub> (left) and DIC (right). ....	128

## **Article 3**

Figure 4.1.	Replicate porewater profiles of CH <sub>4</sub> (a and i), δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> (b and j), DIC (c and k), δ <sup>13</sup> C-DIC (d and l), sulfate (e and m), Fe and ΣS(-II) (f and n) and comparison of the modeled (blue lines) and average (n = 3) measured (symbols) concentration profiles of CH <sub>4</sub> (g and o) and DIC (h and p) in Lakes Tantaré A (a–h) and Bédard (i–p).....	170
Figure 4.2.	δ <sup>13</sup> C-CH <sub>4</sub> versus δ <sup>13</sup> CO <sub>2</sub> graph showing the hydrogenotrophy domain (modified from Whiticar 1999) along with the measured δ <sup>13</sup> C data (symbols) in Lakes Tantaré A (triangles) and Bédard (circles).....	175
Figure 4.3.	Comparison of the simulated (lines) and measured average (n = 3) δ <sup>13</sup> C profiles of CH <sub>4</sub> (circles) and DIC (squares) in the porewater of Tantaré A (a) and Lake Bédard (b). ....	179

Figure A4.1.	Comparison of profiles modeled with PROFILE (blue line) and REC (white line) with the average ( $n = 3$ ) measured (symbols) concentrations of CH <sub>4</sub> (a and c) and DIC (b and d) for Lake Tantaré A (a and b) and Lake Bédard (c and d).....	184
Figure A4.2.	Comparison of the simulated (lines) and measured average ( $n = 3$ ) $\delta^{13}\text{C}$ profiles of CH <sub>4</sub> (circles) and DIC (squares) in the porewater of Tantaré A (a) and Lake Bédard (b). .....	191
Figure A4.3.	Norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ), calculated with Equation 4.9, for the simulated $\delta^{13}\text{C}$ -DIC (dashed line) and the $\delta^{13}\text{C}$ -CH <sub>4</sub> (dotted line) profiles.....	194
Figure A4.4.	Norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ), calculated with Equation 4.9, for the simulated $\delta^{13}\text{C}$ -DIC (dashed line) and the $\delta^{13}\text{C}$ -CH <sub>4</sub> (dotted line) profiles as a function of the value of $\alpha_1$ in the $Z_2$ of Lake Bédard. ....	195



## LISTE DES TABLEAUX

### SYNTHÈSE

Tableau 1.1.	Énergies libres standards de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) des réactions de méthanotrophie .....	9
Tableau 1.2.	État moyen d'oxydation du carbone (EOC) des substrats de la fermentation .....	19
Tableau 1.3.	Sites d'études, dates des campagnes de prélèvement et paramètres mesurés dans les eaux interstitielles des sédiments.....	22
Tableau 1.4.	Caractéristiques des lacs étudiés .....	23
Tableau 1.5.	Méthodes, limites de détection, précision et justesse analytiques .....	27
Tableau 1.6.	Différence ( $D$ ) et gamme des vitesses nettes des réactions du CH <sub>4</sub> , CID et des oxydants importants dans l'intégralité de la zone de méthanotrophie pour chaque saison d'échantillonnage aux deux bassins du lac Tantaré .....	49

### ARTICLES

#### Article 1

Table 2.1.	Main reactions considered in CH <sub>4</sub> diagenesis.....	85
Table 2.2.	Areal net reation rates of CH <sub>4</sub> , DIC and the EAs (O <sub>2</sub> , Fe(III) and sulfate) .....	87
Table 2.3.	Areal production rates and fluxes (fmol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ) of CH <sub>4</sub> and DIC due to OM mineralization .....	103

#### Article 2

Table 3.1.	Main reactions ( $r_1-r_6$ ) considered in sediment OM mineralization along with their reaction rates (R <sub>1</sub> –R <sub>6</sub> ) and carbon isotopic fractionation factors ( $\alpha_1-\alpha_6$ ) .....	123
Table 3.2.	Net reaction rates (fmol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ) of CH <sub>4</sub> and DIC as well as rates (R <sub>1</sub> –R <sub>6</sub> ) of reactions involved in OM mineralization in each zone according to scenarios S1 and S2.....	132
Table 3.3.	Values of the isotopic fractionation factors ( $\alpha$ ) and molecular diffusivity ratios (f) used as input parameters in Equation 3.9.....	137
Table 3.4.	Influence of the average carbon oxidation state (COS) of organic substrates on fermentation products .....	143

**Article 3**

Table 4.1.	Main reactions (r1–r7) considered in sediment OM mineralization along with their reaction rates ( $R_1$ – $R_7$ ) and carbon isotopic fractionation factors ( $\alpha_1$ – $\alpha_7$ ). ....	166
Table 4.2.	Net reaction rates of $CH_4$ , DIC and oxidants obtained with the code PROFILE in the three $CH_4$ zone ( $Z_1$ , $Z_2$ and $Z_3$ ) for each sampling site. ....	173
Table 4.3.	Adjustable parameters used as inputs in Equation 4.8 including the molecular diffusivity ratio of $CH_4$ ( $f$ - $CH_4$ ) as well as the isotopic fractionation factors ( $\alpha_1$ , $\alpha_3$ – $\alpha_6$ ) and rates ( $R_1$ , $R_2$ – $R_6$ ; fmol $cm^{-3}$ $s^{-1}$ ) of each reaction involved in OM mineralization in each zone of each sampling site.....	176
Table A4.1.	Values of the $\delta^{13}C$ of organic matter (OM), the carboxyl group (Ac-carboxyl) and the methyl group (Ac-methyl) of acetate, and those of the molecular diffusivity ratios ( $f$ ) and the isotopic fractionation factors ( $\alpha_i$ ) used as input parameters in Equation 4.8.	186
Table A4.2.	Rates ( $R_1$ – $R_5$ ; fmol $cm^{-3}$ $s^{-1}$ ) of reactions involved in OM mineralization in each zone of each sampling site. For each reaction rate, a default value is given and, when applicable, the range of rate values tested. ....	188

# LISTE DES ÉQUATIONS

## SYNTHÈSE

(1.1) Deuxième loi de Fick .....	10
(1.2) Coefficient de diffusion effectif ( $D_s$ ) .....	10
(1.3) Expression de l'advection .....	10
(1.4) Expression de la bioirrigation .....	11
(1.5) Équation de la diagénèse qui décrit la concentration d'un soluté en fonction du temps....	13
(1.6) Expression de la signature isotopique ( $\delta^{13}\text{C}$ ) .....	14
(1.7) Expression du facteur de fractionnement isotopique ( $\alpha$ ).....	15
(1.8) Réaction simplifiée de la photosynthèse .....	18
(1.9) Équation de la diagénèse pour le soluté contenant l'isotope lourd .....	31
(1.10) Expression simplifiée de la signature isotopique ( $\delta^{13}\text{C}$ ) .....	32
(1.11) Norme des résiduels ( $N_{\text{res}}$ ).....	32
(1.12) Nombre de Peclet ( $P$ ) .....	37
(1.13) Modèle advection-diffusion .....	39
(1.14) Équation de la diagénèse sans advection ni bioturbation.....	39
(1.15) Estimation du coefficient de diffusion ( $D_w$ ).....	41
(1.16) Différence ( $D$ ) entre le taux de production de CID et la somme des taux de consommation des accepteurs d'électrons.....	49

## ARTICLES

### Article 1

(2.1) Calculation of gaz concentrations .....	80
(2.2) Diagenetic equation.....	81
(2.3) Effective diffusion coefficient ( $D_s$ ).....	81
(2.4) Simplified diagenetic equation.....	81
(2.5) Bioirrigation coefficient .....	83
(2.6) Depth-integrated net reaction rate .....	84
(2.7) Net areal production rate of DIC.....	86

(2.8) Net areal production rate of CH <sub>4</sub> .....	86
(2.9) DIC production due to HMW OM fermentation.....	98
(2.10) Net areal reaction rate of DIC in the zone of net methanotrophy .....	99
(2.11) Eq. (2.10) expressed in terms of net areal rate of EAs.....	99
(2.12) Simplified Eq. (2.11).....	99
(2.13) Equation 2.8 expressed in terms of net areal rate of EAs .....	99
(2.14) Difference between the areal rate of DIC production and of EA consumption .....	99
(2.15) Net areal reaction rate of Fe(II).....	100
(2.16) Net areal reactionrate of sulfate .....	100
(2.17) Net areal reaction rate of O <sub>2</sub> .....	100

## **Article 2**

(3.1) Expression of the isotopic signature ( $\delta^{13}\text{C}$ ).....	119
(3.2) Simplified diagenetic equation.....	120
(3.3) Net production rate of CH <sub>4</sub> .....	122
(3.4) Net production rate of DIC.....	122
(3.5) Modified expression of the $\delta^{13}\text{C}$ .....	134
(3.6) Equation 3.2 expressed for the isotopically heavy solute .....	134
(3.7) Net reaction rate of the isotopically heavy solute .....	135
(3.8) Modified Equation 3.6.....	135
(3.9) Diagenetic equation expressed for the isotopically heavy solute.....	135
(3.10) Norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ) .....	137
(3.11) Cryptic Fe-S cycle with sulfate production.....	142
(3.12) Cryptic Fe-S cycle without sulfate production.....	142
(3.13) Simplified reaction of fermentation ( $r_1$ ) .....	144
(3.14) Rate of CO <sub>2</sub> production in Equation 3.13 .....	144
(3.15) Rate of H <sub>2</sub> production in Equation 3.13 .....	144
(3.16) Modified Equation 3.15.....	144
(3.17) Average carbon oxidation state (COS).....	144
(3.18) Estimation of the COS of fermenting substrates .....	144
(3.19) Maximum sum of the number of O and H atoms.....	145
(3.20) Maximum number of O atoms .....	145

(3.21) Explicit reaction of fermentation (r1).....	145
(3.22) Sum reaction of methanogenic fermentation .....	145

### **Article 3**

(4.1) Expression of the isotopic signature ( $\delta^{13}\text{C}$ ).....	163
(4.2) Diagenetic equation.....	164
(4.3) Net reaction rate of $\text{CH}_4$ .....	166
(4.4) Net reaction rate of DIC .....	166
(4.5) Net reaction rate of Oxidants .....	167
(4.6) Depth integrated reaction rate .....	167
(4.7) Modified expression of the $\delta^{13}\text{C}$ .....	167
(4.8) Diagenetic equation expressed for the isotopically heavy solute.....	168
(4.9) Norm of residuals .....	168
(4.10) Simplified reaction of fermentation (r1) .....	180
(4.11) Rate of $\text{CO}_2$ production in the $Z_2$ of Tantaré A.....	180
(4.12) Rate of $\text{CH}_4$ production.....	181
(4.13) Simplified Equation 4.11.....	181
(4.14) Rate of $\text{H}_2$ production.....	181
(4.15) Modified Equation 4.14.....	181
(4.16) Simplified Equation 4.15.....	181
(4.17) Average carbon oxidation state (COS).....	181
(4.18) Modified Equation 4.17.....	181
(4.19) Estimation of the COS in Tantaré A sediments .....	181
(4.20) Estimation of the COS Lake in Bédard sediments .....	182
(A4.1) Net reaction rate of Oxidants in the $Z_1$ of Tantaré A .....	187
(A4.2) Rate of methanotrophy .....	192
(A4.3) Rate of OM oxidation.....	192
(A4.4) Sum of the rates of acetocalsty and hydrogenotrophy .....	192
(A4.5) Rate of hydrogenotrophy .....	192
(A4.6) Rate of acetoclasty.....	192
(A4.7) Rate of $\text{CO}_2$ production during fermentation (r1) .....	192
(A4.8) Modified Equation A4.7 .....	192



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

$\Delta G^0$ – énergie libre standard de Gibbs .....	9
AE – accepteur d'électron .....	8
CID – carbone inorganique dissous .....	6
EOC – état moyen d'oxydation du carbone .....	18
GES – gaz à effet de serre .....	3
GIEC – groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat .....	4
IES – interface eau-sédiment .....	5
MO – matière organique .....	5
$\delta^{13}\text{C}$ – signature isotopique du carbone .....	8
$\delta^{13}\text{C-CH}_4$ – signature isotopique du carbone du méthane .....	14
$\delta^{13}\text{C-CID}$ – signature isotopique du carbone inorganique dissous .....	14
$\delta^2\text{H-CH}_4$ – signature isotopique de l'hydrogène du méthane .....	27



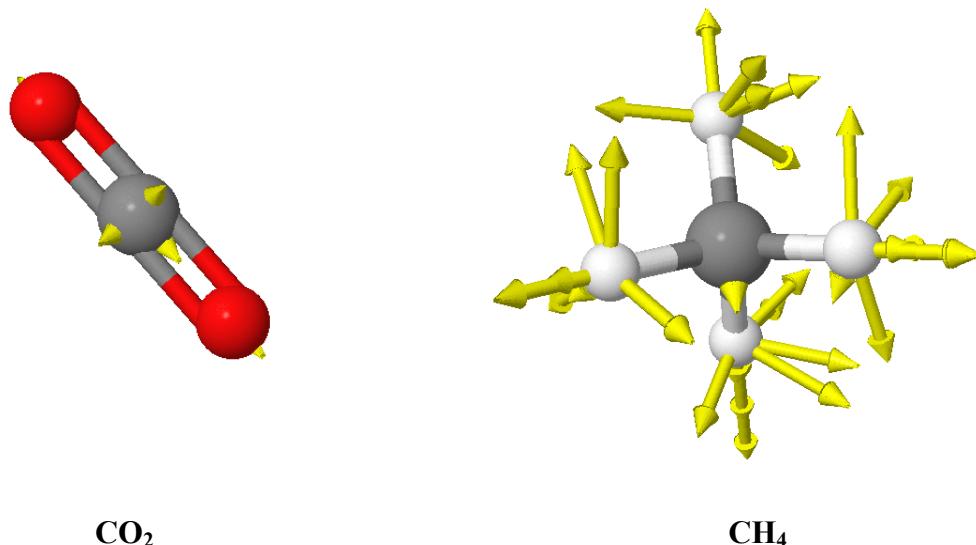
# I – SYNTHÈSE



## 1. INTRODUCTION

---

Le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) peuvent absorber l'énergie de deux façons, soit (i) en augmentant leur énergie cinétique, *i.e.*, la vitesse à laquelle ces molécules se déplacent, soit (ii) en augmentant l'état de vibration de leurs liaisons covalentes. Dans ce deuxième cas, les liaisons sont excitées et se mettent à vibrer dans diverses directions et selon des amplitudes variables qui sont propres à chaque molécule. Ainsi, leur capacité d'absorption énergétique augmente avec la diversité des modes de vibration. La molécule de  $\text{CH}_4$  dispose de quatre liaisons covalentes simples qui sont plus souples et peuvent vibrer de façon plus intense que les deux liaisons doubles de la molécule de  $\text{CO}_2$  (Figure 1.1). Cette observation explique pourquoi le pouvoir de radiation du  $\text{CH}_4$  est plus important que celui du  $\text{CO}_2$ , ce qui en fait un gaz à effet de serre (GES) plus puissant.



**Figure 1.1.** Représentation des modes de vibration du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et du méthane ( $\text{CH}_4$ )

Les flèches jaunes indiquent la direction et l'amplitude de chaque mode de vibration pour chaque molécule. Les images sont tirées de ChemTube3D® 2017.

Lorsque l'énergie émise par le soleil atteint la surface de la Terre, cette dernière en réemet une partie vers l'atmosphère sous forme de rayons infrarouges. Les molécules ayant une grande capacité vibrationnelle, tel le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>, absorbent alors une fraction de cette énergie et la renvoient vers la surface terrestre. Cette boucle de rétroaction est communément appelée l'« effet de serre ». De cette façon, la contribution du CH<sub>4</sub> a été essentielle dans le maintien d'un environnement propice à la vie terrestre. Par exemple, à l'époque archéenne, le CH<sub>4</sub> atmosphérique était près de 1000 fois plus abondant qu'aujourd'hui (Catling et al. 2001; Kasting 2005). En conséquence, l'effet de serre était bien plus puissant et aurait permis de maintenir une température positive malgré des émissions solaires jusqu'à 30% plus faibles qu'à notre époque (Pavlov et al. 2000; Zahnle et al. 2006; Lyons et al. 2014). Au cours des deux derniers siècles, en revanche, l'ajout de CH<sub>4</sub> atmosphérique est responsable d'environ 20% de la hausse précipitée des températures de surface (Nisbet et al. 2014). Bien qu'à l'Archéen le CH<sub>4</sub> atmosphérique était profitable pour le maintien d'un climat favorable au développement de la vie, il est aujourd'hui indésirable car il contribue aux changements climatiques et, par conséquent, à la détérioration de nombreux écosystèmes.

Au cours de l'ère préindustrielle (*i.e.*, avant 1750), la concentration en CH<sub>4</sub> atmosphérique est restée aux alentours de 700 ppb avant d'augmenter de façon exponentielle pour dépasser les 1800 ppb en 2011 (MacFarling Meure et al. 2006; Nisbet et al. 2014). Cette hausse est essentiellement causée par l'apparition et l'augmentation des émissions anthropiques de CH<sub>4</sub> due à l'agriculture, la combustion fossile ainsi qu'à l'amoncellement des déchets dans les décharges publiques (IPCC 2013). Les émissions totales de CH<sub>4</sub> représentent actuellement plus de 500 Tg C a<sup>-1</sup> dont 25–45 % proviendrait de sources naturelles (Wuebbles et Hayhoe 2002; Turner et al. 2015). Néanmoins, au cours des vingt dernières années, la concentration atmosphérique en CH<sub>4</sub> a montré des variations inexplicées (Nisbet et al. 2014). En effet, après une période de stabilisation entre les années 2000 et 2005, la concentration est repartie à la hausse avec une croissance annuelle d'environ 5 ppb (IPCC 2013). Une telle augmentation n'a été prédicté que par le scénario le plus pessimiste du groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (GIEC), *i.e.*, le scénario RCP 8.5, prévoyant un réchauffement de 4°C d'ici l'horizon 2100 (IPCC 2013; Saunois et al. 2016). La principale source de variabilité des prédictions au sein du bilan global du CH<sub>4</sub> est attribuable aux estimations des émissions de CH<sub>4</sub> issues des plans d'eau continentaux dont l'incertitude atteint 100%, voire plus (Saunois et al.

2016). Une des priorités est donc de développer des outils de modélisation capables de simuler le cycle du CH<sub>4</sub> observé dans les environnements aquatiques continentaux pour mieux prédire le mécanisme de rétroaction de ces environnements sur le climat (Saunois et al. 2016).

Le CH<sub>4</sub> est produit (méthanogenèse) par décomposition microbienne de la matière organique (MO) dans les sédiments aquatiques une fois que les principaux accepteurs d'électrons (O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mn(IV), Fe(III) et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) sont consommés (Bridgham et al. 2013). Il peut migrer à travers l'interface eau-sédiment (IES), la colonne d'eau et éventuellement s'échapper vers l'atmosphère s'il n'est pas oxydé avant (méthanotrophie). Les émissions de CH<sub>4</sub> sont ainsi difficiles à prédire car une quantité significative mais très variable du CH<sub>4</sub> est oxydée en CO<sub>2</sub> avant d'atteindre l'atmosphère (Bastviken et al. 2002; McGinnis et al. 2006; Reeburgh 2007). Il devient impératif de bien quantifier l'ensemble des processus de méthanogenèse et de méthanotrophie car le pouvoir de radiation du CH<sub>4</sub> est jusqu'à 105 fois plus fort que celui du CO<sub>2</sub> sur un horizon de 20 ans (Shindell et al. 2009).

La plupart de nos connaissances sur les voies de méthanogenèse et de méthanotrophie en milieu aquatique proviennent d'études sur les sédiments marins (*e.g.*, Reeburgh 2007; Regnier et al. 2011) et les environnements marécageux (*e.g.*, Whalen 2005; Bridgham et al. 2013). Étonnamment, ces processus n'ont été que peu étudiés dans les sédiments lacustres, même si la contribution estimée des lacs (6–16%) aux émissions naturelles globales de CH<sub>4</sub> est bien plus importante que celle des océans (~3% ; Bastviken et al. 2004). À ce jour, l'imagerie satellite a permis de dénombrer près de 27 millions de lacs d'une superficie d'au moins 0.01 km<sup>2</sup> sur notre planète, dont une majorité se trouve entre les 45<sup>ème</sup> et 75<sup>ème</sup> parallèles nord, *i.e.*, dans les zones arctiques et boréales (Verpoorter et al. 2014). Le Canada en comprendrait à lui seul au moins deux millions (Monk et al. 2010). Sachant que les moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère nord continueront d'être particulièrement affectées par le réchauffement global (IPCC 2013), il est capital de développer des outils pour être capable d'estimer et de prédire le rôle des lacs boréaux dans la régulation du climat planétaire.

## **1.1. Le cycle du méthane dans les lacs boréaux**

La photosynthèse va à l'encontre de l'équilibre thermodynamique en produisant des liaisons intramoléculaires riches en énergie, alors que la respiration tend à rétablir cet équilibre en dégradant ces liaisons (Stumm et Morgan 1996). Les flux de respiration du carbone (C) sont principalement contrôlés par des réactions d'oxydoréduction, elles-mêmes catalysées par les microorganismes et contraintes par la thermodynamique (Falkowski et al. 2008). Ainsi, les réactions d'oxydoréduction constituent un élément clef des cycles biogéochimiques dont celui du CH<sub>4</sub>. Cependant, quantifier le poids de ces réactions dans le cycle du CH<sub>4</sub> est complexe car elles sont nombreuses, impliquent des composés organiques et des oxydants diversifiés, ainsi que plusieurs organismes vivants et leur rendement peut être affecté par les processus de transport dans les sédiments et la colonne d'eau (Berner 1980). Pour ce faire, les modèles de transport-réactions sont très utiles car ils ont la capacité de prendre en compte cette complexité pour prédire le devenir d'éléments, ou d'espèces chimiques comme le CH<sub>4</sub>, dans un environnement en transition (Regnier et al. 2003; Paraska et al. 2014). La qualité des prédictions obtenues par cette approche de modélisation requiert toutefois une formulation juste des réactions de minéralisation de la MO et une prise en compte adéquate des processus de transport.

### **1.1.1. La minéralisation de la matière organique**

La MO lacustre provient de l'activité photosynthétique soit dans la colonne d'eau (autochtone), soit sur le bassin versant (terrigène; Figure 1.2). La MO autochtone est moins réfractaire à la dégradation que la MO terrigène car cette dernière est en partie décomposée pendant son séjour dans le bassin versant et son transport vers le lac (*e.g.*, Hedges et al. 2000).

La fermentation est principalement confinée dans les sédiments dépourvus d'oxydants (Bastviken et al. 2008; Bridgham et al. 2013) et mène à la production de CH<sub>4</sub> et de carbone inorganique dissous (CID) via une chaîne complexe de réactions impliquant plusieurs groupes de microorganismes (Conrad 1999). Les polymères organiques sont d'abord dégradés en monomères, acides gras et alcools, puis, en acétate, CO<sub>2</sub> et dihydrogène (H<sub>2</sub>). Ces petites molécules servent alors de substrats pour les méthanogènes, microorganismes appartenant au règne Archaea (Garcia 1990).

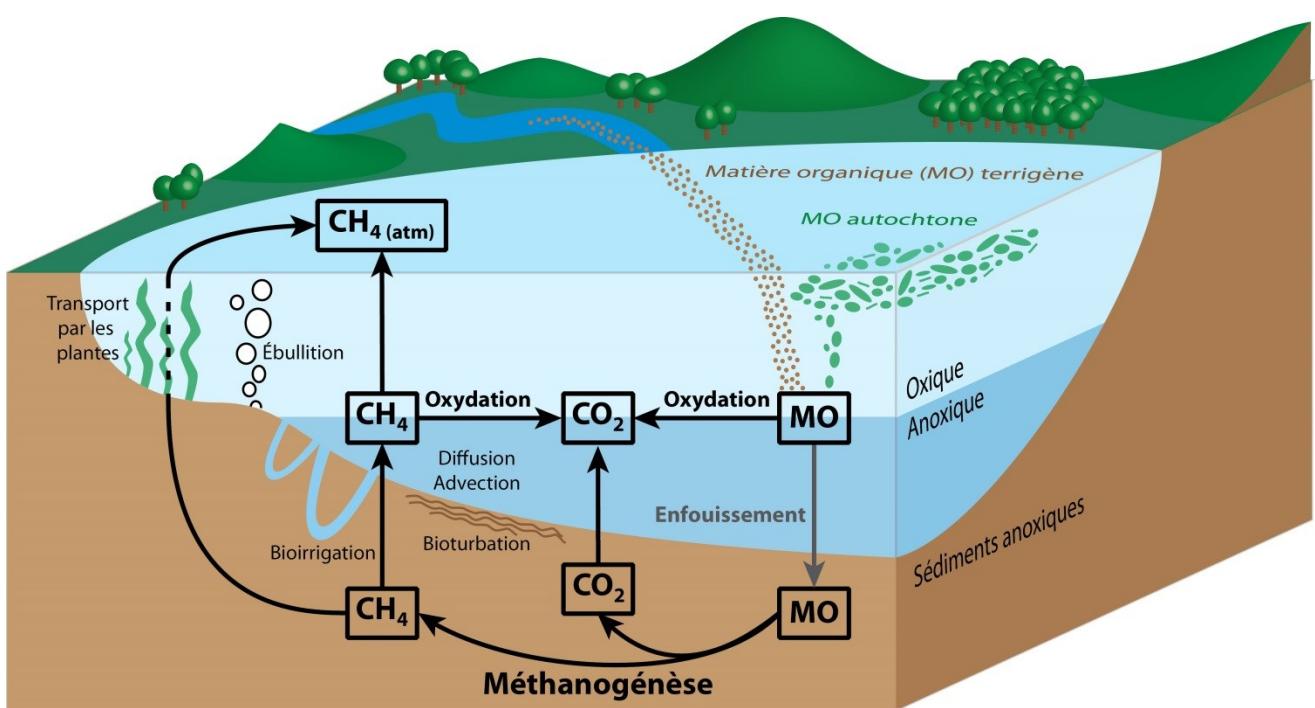


Figure 1.2. Schéma du cycle du méthane dans un bassin lacustre dont l'hypolimnion est anoxique

Les deux principales voies de méthanogenèse sont qualifiées (i) d'acétoclastique, lorsque l'acétate est décomposé en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, et (ii) d'hydrogénotrophique, lorsque le CO<sub>2</sub> est réduit en CH<sub>4</sub> à l'aide du H<sub>2</sub>. Il a été suggéré qu'en milieu marin l'hydrogénotrophie est la voie principale de méthanogenèse (Whiticar 1999), alors que dans les plans d'eau continentaux, les deux voies sont concomitantes bien que l'acétoclastie soit privilégiée (Nusslein et Conrad 2000). Par ailleurs, il apparaît que le type de microorganismes présent influence la voie de méthanogenèse (Galand et al. 2010) et qu'il y a beaucoup moins de taxons capables d'utiliser l'acétate comme substrat que le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub> (Garcia 1990; Zinder 1993; Conrad 2005; Borrel et al. 2011). Plusieurs études montrent en outre que l'importance de l'hydrogénotrophie augmente avec la profondeur dans les sédiments (Hornibrook et al. 1997; Conrad et al. 2009; Bridgham et al. 2013) ou lorsque la production primaire dans la colonne d'eau diminue (Wand et al. 2006; Galand et al. 2010). Il a donc été suggéré que l'hydrogénotrophie est favorisée lorsque la MO labile se raréfie, (Whiticar et al. 1986; Chasar et al. 2000; Hornibrook et al. 2000). Il n'est toutefois pas facile de distinguer les voies de méthanogenèse car les concentrations des substrats sont habituellement très faibles, soit entre 1 et 100 µM pour l'acétate (e.g., Brandl et Hanselmann 1991; Schulz et Conrad 1995) et de l'ordre du nM pour le H<sub>2</sub> (Conrad 1999). Les signatures isotopiques du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) du CH<sub>4</sub> et du CID peuvent toutefois aider à identifier et même quantifier les voies de méthanogenèse tel que décrit à la sous-section 1.2 ci-après (Conrad 2005).

Le CH<sub>4</sub> produit dans les sédiments peut éventuellement migrer vers une zone où des oxydants sont disponibles et y être oxydé en CO<sub>2</sub> (Reeburgh 1976; Raghoebarsing et al. 2006; Bastviken et al. 2008; Beal et al. 2009). L'ordre d'utilisation des principaux oxydants, également nommés accepteurs d'électrons (AE), c'est-à-dire l'O<sub>2</sub>, le NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, le Mn(IV), le Fe(III) et le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, dépend du rendement énergétique des réactions de méthanolotrophie (Tableau 1.1) et de la cinétique de ces réactions. L'oxydation aérobie du CH<sub>4</sub> est théoriquement la réaction la plus favorable et on considère généralement qu'elle est responsable de la plupart de la méthanolotrophie dans les lacs, à l'IES ou dans la colonne d'eau (Bastviken et al. 2008). L'oxydation anaérobiose du CH<sub>4</sub> par le NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, le Mn(IV), le Fe(III) et le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans les sédiments lacustres demeure peu documentée à ce jour (Sivan et al. 2011; Norði et Thamdrup 2014), tout comme celle par les substances humiques qui sont aussi des AE potentiels (Keller et Bridgham 2007; Galand et al. 2010; Blodau et Deppe 2012; Segarra et al. 2013). Tous ces oxydants

susceptibles d'être impliqués dans la méthanotrophie peuvent oxyder de surcroît la MO (Lovley et al. 1996; Wang et Van Cappellen 1996). Ce double rôle rend par conséquent plus complexe l'identification des réactions importantes dans le cycle du CH<sub>4</sub> lacustre.

**Tableau 1.1. Énergies libres standards de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) des réactions de méthanotrophie**

Réaction	$\Delta G^0$ (kJ mol CH <sub>4</sub> <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
CH <sub>4</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + HS <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	-33
CH <sub>4</sub> + 8Fe(OH) <sub>3(s)</sub> + 15H <sup>+</sup> → HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 8Fe <sup>2+</sup> + 21H <sub>2</sub> O	-572
CH <sub>4</sub> + 4MnO <sub>2(s)</sub> + 7H <sup>+</sup> → HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4Mn <sup>2+</sup> + 5H <sub>2</sub> O	-790
5CH <sub>4</sub> + 8NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3H <sup>+</sup> → 5HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4N <sub>2</sub> + 9H <sub>2</sub> O	-801
CH <sub>4</sub> + 2O <sub>2</sub> → HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + H <sup>+</sup>	-822

<sup>a</sup> calculées à partir de Stumm et Morgan 1996

### 1.1.2. Les processus de transport des solutés dans les sédiments

Les profils des concentrations des espèces chimiques dans les eaux porales des sédiments sont déterminés par les réactions dans lesquelles ces espèces sont impliquées et par les processus de transport qui les affectent (Berner 1980). Par conséquent, il est primordial de bien comprendre quels processus de transport sont importants pour pouvoir quantifier les vitesses des réactions de façon réaliste à partir des profils des concentrations du CH<sub>4</sub>, du CID ou de toutes autres espèces d'intérêt. Lorsqu'on considère le CH<sub>4</sub>, la quantification de ses flux entre les différents compartiments de l'environnement se complique car il peut se trouver sous forme de soluté ou de gaz.

#### 1.1.2.1. La diffusion moléculaire

La diffusion résulte des mouvements moléculaires aléatoires (Crank 1975) par lesquels la nature tend vers un état d'équilibre uniforme. Ainsi, lorsqu'une région d'un fluide contient plus d'ions ou de molécules qu'une autre, les collisions aléatoires intermoléculaires mènent, à terme, à son homogénéisation (Boudreau 1997). Il y a donc diffusion moléculaire dès lors qu'il existe un gradient de concentration et le sens privilégié du mouvement s'effectue du point le plus concentré vers le moins concentré. Il faut noter que la dispersion mécanique est négligée dans cette thèse car les sédiments étudiés sont homogènes (sous-section 3.1) et il est montré que l'advection est négligeable (sous-paragraphe 5.1.1.2). La variation de concentration d'un soluté

en fonction du temps dans un sédiment où la diffusion est l'unique processus de transport peut s'écrire selon la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial (\varphi D_S \frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} \quad (1.1) \text{ Deuxième loi de Fick}$$

où **C** est la concentration du soluté ( $\text{mol cm}^{-3}$ ), **t** le temps (s), **x** la profondeur (cm),  $\varphi$  la porosité du sédiment, et  $D_S$  le coefficient de diffusion effectif du soluté ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ).

Le coefficient de diffusion effectif ( $D_S$ ) dépend de l'ion ou de la molécule considéré, de la température (Li et Gregory 1974), mais aussi de la tortuosité du milieu qui influence la trajectoire de la molécule (Boudreau 1997). Une façon de prendre en compte ces paramètres, quand la porosité est supérieure ou égale à 0.7, consiste à présumer que (Ullman et Aller 1982) :

$$D_S = \varphi^2 D_w \quad (1.2) \text{ Coefficient de diffusion effectif (}D_S\text{)}$$

où **D<sub>w</sub>** est le coefficient de diffusion de l'espèce chimique dans l'eau corrigé pour la température

### 1.1.2.2. L'advection

Lorsqu'un fluide est en mouvement, comme par exemple lorsque l'eau s'écoule, on convient qu'il s'agit d'un transport advectif et ce, peu importe la cause à l'origine du mouvement (Boudreau 1997). Dans un système où l'advection est le seul processus de transport, la variation de la concentration d'une espèce dissoute en fonction du temps dépend principalement de la vitesse d'écoulement du fluide et s'écrit (Boudreau 1997) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial (\varphi \theta C)}{\partial x} \quad (1.3) \text{ Expression de l'advection}$$

où  **$\theta$**  est la vitesse d'écoulement de l'eau.

Dans les sédiments, les causes à l'origine de l'advection sont principalement l'enfouissement, la compaction des sédiments ou un flux imposé comme une source d'eau souterraine. Les vitesses d'advection *in situ* peuvent être estimées à l'aide d'une équation de diffusion-advection appliquée aux variations des concentrations d'espèces dissoutes passives voire non réactives telles que  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$  (Mortimer et al. 1999; Lapham et al. 2008).

### 1.1.2.3. La bioirrigation

L'activité biologique d'invertébrés benthiques influence les propriétés chimiques des sédiments (Aller 1978; Aller et Yingst 1978). En particulier, certaines chironomes peuvent irriguer leur terrier jusqu'à plusieurs centimètres de profondeur sous l'IES avec l'eau sus-jacente aux sédiments également qualifiée ci-après d'eau surnageante (Aller 1980). Ce processus de bioirrigation peut être pris en compte dans les modèles de transport-réactions en considérant qu'à une profondeur donnée où ce processus est effectif, il y a un échange, qualifié de non-local, entre l'eau interstitielle et l'eau surnageante (Boudreau 1984). Dans des sédiments où la bioirrigation est le seul processus de transport actif, la variation de concentration d'un soluté en fonction du temps peut s'exprimer sous la forme (Emerson et al. 1984) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \varphi \alpha_{\text{Irrigation}} (C_b - C) \quad (1.4) \text{ Expression de la bioirrigation}$$

où  $C_b$  est la concentration du soluté dans l'eau contenue dans le terrier qui est supposée identique à celle dans l'eau surnageante et  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  est le coefficient de bioirrigation.

Le coefficient de bioirrigation à un site donné dépend des espèces d'organismes benthiques présents et de leur densité (voir la sous-section 2.4 de l'article 1). Il est souvent présumé que la bioirrigation est négligeable dans les sédiments des lacs saisonnièrement anoxiques (e.g., Chappaz et al. 2008; Couture et al. 2010a). Cependant, certaines espèces de chironomes, notamment *Sergentia coracina*, subsistent même lorsque les concentrations en O<sub>2</sub> sont faibles (1–4 mg L<sup>-1</sup>) dans les lacs du sud de l'Ontario (Quinlan et Smol 2001) et sont capables d'irriguer leur terrier dans ces conditions (Luoto et Salonen 2010; Nevalainen et Luoto 2012). L'équation 1.4 montre que l'impact de la bioirrigation sur la concentration d'un soluté dans l'eau interstitielle dépend de la différence entre la concentration dans les sédiments et celle dans l'eau surnageante. Il est donc particulièrement important de considérer la bioirrigation lorsqu'il y a une grande différence de concentration entre l'eau surnageante et l'eau porale des sédiments.

### 1.1.2.4. La bioturbation

La bioturbation inclut tous les flux qui résultent de l'activité biologique à la surface ou dans les sédiments (Boudreau 1997). Selon cette définition, la bioirrigation est un processus de

bioturbation. Toutefois, on distingue généralement le mélange aléatoire des sédiments et de l'eau interstitielle, qui peut être considéré comme un processus de transport diffusif accru (Berner 1980), et l'irrigation des sédiments décrite au sous-paragraphe 1.1.2.3 ci-dessus (Aller 1980). Une façon de prendre en compte la diffusion accrue est simplement d'ajouter un terme de biodiffusion ( $D_B$ ) au coefficient de diffusion effectif dans l'expression du transport diffusif décrite par l'équation 1.1 (Berner 1980; Aller 1980). Il existe tout de même des alternatives plus complexes comme celle de considérer une fonction décroissante de bioturbation avec la profondeur (Dale et al. 2009). Néanmoins, les mesures sur le benthos indiquent souvent que la valeur de  $D_B$  est inférieure à celle de  $D_S$  par plusieurs ordres de grandeur et que, par conséquent, la biodiffusion peut souvent être négligée vis-à-vis de la diffusion moléculaire (Boudreau 1997).

#### 1.1.2.5. Autres processus de transport

La solubilité à saturation du CH<sub>4</sub> dans l'eau varie avec la température et la pression; elle est de 1.6 mmol L<sup>-1</sup> à 20°C et à 1 atm de pression (Duan et Mao 2006). Si la concentration du CH<sub>4</sub> dans les eaux de surface dépasse cette concentration à saturation, des bulles de CH<sub>4</sub> peuvent se former et éventuellement s'échapper vers l'atmosphère. Ce phénomène est appelé ébullition. Par ailleurs, les plantes aquatiques, telles que les macrophytes, présentes dans les zones littorales des lacs peuvent favoriser l'évasion du CH<sub>4</sub> des sédiments vers l'atmosphère (Chanton et al. 1989; Wang et al. 2006). Ces plantes servent alors de conduits pour le CH<sub>4</sub> dissous et gazeux favorisant ainsi son transport à travers l'IES et la colonne d'eau tout en étant peu soumis à l'oxydation (Chanton et al. 1993). L'ébullition et le transport par les plantes sont souvent considérés comme les modes de transport responsables de la plupart des émissions de CH<sub>4</sub> lacustres (Casper et al. 2000; Walter et al. 2006; Bastviken et al. 2008; Bastviken et al. 2011; Andresen et al. 2017). Ces processus sont cependant difficiles à mesurer en raison de leur forte variabilité spatiale et temporelle (Natchimuthu et al. 2016; Podgrajsek et al. 2016). De plus, la végétation ne favorise pas forcément les émissions de CH<sub>4</sub> car elle peut également agir comme une barrière empêchant les bulles de CH<sub>4</sub> de s'échapper (*e.g.*, Knoblauch et al. 2015). Ainsi, la littérature n'est pas unanime quant à l'importance des émissions de CH<sub>4</sub> lacustres via ces processus et plusieurs études rapportent plutôt que la diffusion est la principale voie d'évasion de CH<sub>4</sub> vers l'atmosphère dans plusieurs écosystèmes aquatiques (DelSontro et al. 2016; Matveev et al. 2016). Par contre, l'ébullition est probablement le processus de transport dominant dans les

sédiments lacustres peu profonds (< 3–10 m) lorsque la méthanogenèse est intense (Walter et al. 2007; Delsontro et al. 2010; Sobek et al. 2012; West et al. 2016). Sachant que la concentration à saturation du CH<sub>4</sub> augmente avec la pression (Duan et Mao 2006), il est plus rare que des bulles de CH<sub>4</sub> se forment dans les sédiments profonds (> 3–10 m) et, s'il y a formation de bulles de CH<sub>4</sub>, celles-ci tendent à se dissoudre dans la colonne d'eau (Sobek et al. 2012).

D'autres processus de transport impliquant le CH<sub>4</sub> en milieu lacustre sont en outre parfois évoqués. Ainsi, l'évasion de microbulles de CH<sub>4</sub> a été proposée pour expliquer des émissions de CH<sub>4</sub> plus élevées que celles attendues par diffusion selon la loi de Fick dans de nombreux lacs et réservoirs du Québec (Prairie et del Giorgio 2013). Par ailleurs, d'autres auteurs ont suggéré que les émissions de CH<sub>4</sub> lacustres peuvent aussi être favorisées par l'hydrodynamisme interne du plan d'eau, c'est-à-dire par l'effet combiné de la diffusion, de l'advection et du mélange vertical de la colonne d'eau suite au refroidissement des eaux de surface (Poindexter et al. 2016).

### 1.1.3. L'équation de la diagénèse

L'équation classique de la diagénèse appliquée aux eaux porales tient compte de la diffusion, de l'advection, de la bioirrigation et de la bioturbation et permet notamment d'examiner le transport réactif du CH<sub>4</sub> lorsque l'ébullition et les processus de transport par les plantes sont négligeables. En combinant les équations 1.1 à 1.4 et en considérant la vitesse nette des réactions du soluté considéré ( $R_{\text{net}}^{\text{soluté}}$ ), cette équation décrit la variation de la concentration d'un soluté en fonction du temps (e.g., Boudreau 1997) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial (\varphi(D_S + D_B) \frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} + \varphi \alpha_{\text{Irrigation}} (C_b - C) - \frac{\partial (\varphi \theta C)}{\partial x} + R_{\text{net}}^{\text{soluté}}$$

**(1.5) Équation de la diagénèse qui décrit la concentration d'un soluté en fonction du temps**

Lorsque l'hypothèse de l'état stationnaire est valide, *i.e.*, quand C tend à demeurer constant dans le temps, l'équation 1.5 devient égale à zéro et peut être résolue numériquement si les coefficients  $\varphi$ ,  $D_S$ ,  $D_B$ ,  $\alpha_{\text{Irrigation}}$ ,  $C_b$  et  $\theta$  sont connus (voir la sous-section 2.4 de l'article 1 pour plus de détails). Il est alors possible d'estimer la vitesse nette des réactions d'un soluté comme le CH<sub>4</sub> ( $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$ ) et les flux liés à chacun des différents modes de transport. Cette approche qualifiée de modélisation inverse constitue une méthode de choix pour étudier le cycle du CH<sub>4</sub> dans les sédiments (Fossing et al. 2000; Beer et Blodau 2007; Norði et al. 2013; lire le paragraphe 3.4.2 pour plus de détails).

## 1.2. Application des isotopes du carbone à l'étude des réactions de minéralisation de la matière organique

La détection des variations de l'abondance relative des isotopes stables du C s'est avérée un outil performant au cours des dernières années pour étudier les réactions de production et de consommation du CH<sub>4</sub> en milieu aquatique (*e.g.*, Conrad et al. 2011; Egger et al. 2015). Le <sup>12</sup>C et le <sup>13</sup>C sont les deux seuls isotopes stables du C et représentent, respectivement, environ 98.9% et 1.1% du C total (Faure 1998). Ces deux isotopes sont souvent exploités pour retracer l'origine de la MO (*e.g.*, Perga et al. 2008) ou les processus microbiens susceptibles de l'altérer (*e.g.*, Conrad 2005). L'abondance relative du <sup>13</sup>C par rapport au <sup>12</sup>C s'exprime comme suit (Craig 1957) :

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \left( \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \quad (1.6) \text{ Expression de la signature isotopique } (\delta^{13}\text{C})$$

où  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}}$  et  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}$  sont respectivement les rapports des abondances du <sup>13</sup>C et du <sup>12</sup>C dans l'échantillon et le standard de référence.

La différence de masse entre le <sup>12</sup>C et le <sup>13</sup>C induit une disparité de comportement qui se traduit souvent par un fractionnement isotopique (Hoefs 2015). Ainsi, une molécule contenant du <sup>12</sup>C est plus volatile et ne réagit pas forcément à la même vitesse lors d'un changement de phase que celle contenant du <sup>13</sup>C (Hoefs 2015). Des fractionnements isotopiques peuvent également se produire lors du transport diffusif de molécules carbonées ou lorsque ces dernières sont impliquées dans des réactions biochimiques notamment au cours de la minéralisation de la MO (Whiticar 1999; Chanton 2005; Conrad 2005).

La mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  du CH<sub>4</sub> ( $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ ) permet de distinguer le CH<sub>4</sub> d'origine thermogénique du CH<sub>4</sub> biogénique (Whiticar et al. 1986). De plus, lorsqu'elle est combinée à celle du  $\delta^{13}\text{C}$  du CID ( $\delta^{13}\text{C-CID}$ ), elle permet d'identifier la principale voie de méthanogenèse (Whiticar 1999; Conrad 2005). De même, lors de son oxydation, le CH<sub>4</sub> contenant du <sup>12</sup>C (<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>) est consommé plus rapidement que celui contenant du <sup>13</sup>C (<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>), ce qui est mis en évidence par une augmentation des valeurs du  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  (Borowski et al. 1997; Martens et al. 1999; Pohlman et al. 2008; Norði et al. 2013; Treude et al. 2014; Egger et al. 2015).

Le  $\delta^{13}\text{C}$  est un outil éprouvé pour distinguer les voies de méthanogenèse et de méthanotrophie (Regnier et al. 2011). En revanche, bien qu'il existe une littérature conséquente sur le  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  et le  $\delta^{13}\text{C-CID}$  dans les environnements naturels (Whiticar et al. 1986; Chanton et al. 1997; Hornibrook et al. 2000; Conrad 2005; Conrad et al. 2010; Bridgman et al. 2013; Komada et al. 2016), celle-ci ne fournit pas systématiquement d'interprétations explicites sur les processus microbiens sous-jacents (Conrad et al. 2009). En effet, il est nécessaire de connaître les facteurs de fractionnement isotopique ( $\alpha$ ) spécifiques à l'environnement étudié pour quantifier précisément les voies méthano-géniques (Conrad 2005). On peut noter ici qu'un système isotopique est mieux caractérisé par des valeurs de  $\alpha$  que par des valeurs de  $\delta^{13}\text{C}$  (Hayes 1993) car les premières tiennent compte de la vitesse de réaction spécifique à chaque isotope comme le décrit l'équation suivante (Rees 1973; Alperin et al. 1988) :

$$\alpha = \frac{R_i [{}^{13}\text{C}]_i^{\text{réactif}}}{R_i^* [C]_i^{\text{réactif}}}$$

(1.7) Expression du facteur de fractionnement isotopique ( $\alpha$ )

où  $R_i$  et  $R_i^*$  sont respectivement les vitesses de la réaction  $i$  du composé considéré et du composé contenant l'isotope lourd,  $[C]_i^{\text{réactif}}$  et  $[{}^{13}\text{C}]_i^{\text{réactif}}$  sont respectivement la concentration totale du composé et celle du composé contenant l'isotope lourd du réactif dans la réaction  $i$ .

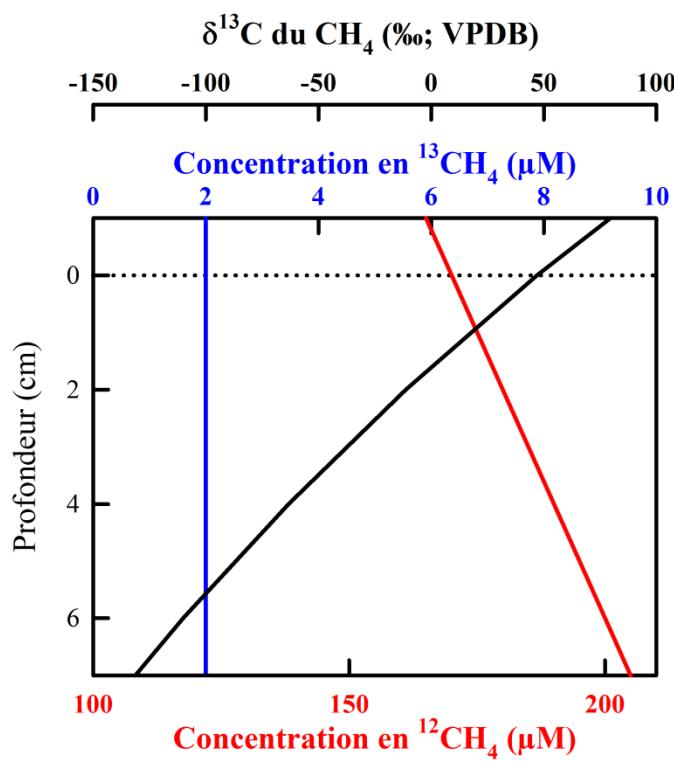
À titre d'exemple, le  $\alpha$  de l'hydrogénotrophie varie généralement entre 1.050 et 1.095 (Whiticar 1999; Conrad et al. 2014) alors que celui de l'acétoxylase est plutôt compris entre 1.021 et 1.027 (Krzycki et al. 1987; Gelwicks et al. 1994).

La détermination expérimentale du  $\alpha$  de l'hydrogénotrophie et de l'acétoxylase dans les sédiments requiert de mesurer le  $\delta^{13}\text{C}$  des substrats de ces réactions, soit l'acétate et le CID (Conrad 2005), ce qui peut représenter un défi analytique de taille (Conrad et al. 2014). De plus, cette approche implique notamment la réalisation d'expériences d'incubation de sédiments (Alstad et Whiticar 2011) qui, par définition, nécessitent de considérer un système chimique fermé. Or, en milieu naturel les sédiments sont des systèmes ouverts et l'effet du transport des solutés sur le  $\delta^{13}\text{C}$  ne devrait pas être négligé (Alperin et al. 1988). Il est donc approprié de prendre en compte l'effet des processus de transport et les réactions dans une équation de transport-réactions pour contraindre les  $\alpha$  à partir de mesures *in situ* (e.g., Alperin et al. 1988).

La vitesse de diffusion d'une espèce chimique dépend de son gradient de concentration et de la valeur de son coefficient de diffusion effectif  $D_S$  comme le décrit l'équation 1.1. Or, la

valeur de  $D_S$  et le gradient de concentration du CH<sub>4</sub> ou du CID contenant du <sup>13</sup>C (<sup>13</sup>CH<sub>4</sub> ou <sup>13</sup>CID) ne sont pas forcément les mêmes que pour le CH<sub>4</sub> ou le CID contenant du <sup>12</sup>C (<sup>12</sup>CH<sub>4</sub> ou <sup>12</sup>CID ; Goldhaber 1974). Cette diffusion différentielle implique que la composition isotopique d'un soluté qui diffuse à travers une couche sédimentaire donnée n'est pas forcément la même que celle du soluté contenu dans cette couche (Jorgensen 1979). Par exemple, dans un cas extrême où la concentration de <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> diminue vers le haut mais que la valeur du  $\delta^{13}\text{C}$  augmente de manière à ce qu'il n'y ait pas de gradient de concentration de <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> avec la profondeur tel que décrit à la figure 1.3, le flux diffusif de CH<sub>4</sub> vers le haut sera composé à 100% de <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>. En d'autres termes, même si à l'IES, le  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  vaut environ 47‰, le  $\delta^{13}\text{C}$  du CH<sub>4</sub> qui diffuse à travers l'IES sera de -1000‰ (Figure 1.3 ; calculée à l'aide de l'équation 1.6 sachant que le terme  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}}$  est égal à zéro). Il est donc essentiel d'utiliser deux équations de transport-réactions distinctes pour le <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> (ou <sup>13</sup>CID) et le <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> (ou <sup>12</sup>CID) afin de prendre en compte l'effet de la diffusion différentielle sur le  $\delta^{13}\text{C}$  et de déterminer les  $\alpha$  les plus justes possibles pour les réactions de méthanogenèse et de méthanotrophie.

En résumé, l'ensemble des effets isotopiques associés aux réactions de minéralisation de la MO et aux processus de transport considérés dans l'équation de la diagénèse (1.5) peuvent être pris en compte dans une équation de transport-réactions appliquée à la concentration de <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> (ou de <sup>13</sup>CID) pour simuler les profils du  $\delta^{13}\text{C}$  du CH<sub>4</sub> et du CID. Cette approche, décrite en détail aux paragraphes 3.4.3 de la synthèse et 4.1.2 de l'article 2, permet de quantifier chacune des voies de minéralisation de la MO, incluant l'hydrogénotrophie et l'acétoclastie, et de déterminer les facteurs de fractionnement isotopique de ces réactions et les coefficients de diffusion *in situ*. Cet exercice de modélisation isotopique a déjà été utilisé avec succès pour étudier les mécanismes de méthanotrophie (*e.g.*, Alperin et al. 1988; Egger et al. 2015), mais n'a pas à ce jour été appliqué à la clarification de l'ensemble des processus de minéralisation de la MO dans les sédiments lacustres.

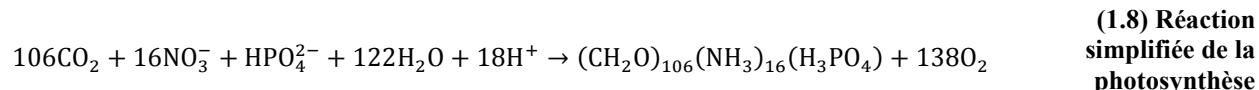


**Figure 1.3** Exemple théorique illustrant l'influence du gradient de concentration sur le flux diffusif d'une espèce isotopique

L'IES est indiquée par la ligne en pointillé. Étant donné que la concentration en  $^{13}\text{CH}_4$  ne varie pas avec la profondeur, il n'existe pas de flux diffusif de  $^{13}\text{CH}_4$ . Pour le  $^{12}\text{CH}_4$ , par contre, le gradient de concentration indique un flux diffusif à travers l'IES vers la colonne d'eau. Ainsi, dans cet exemple théorique, le  $\text{CH}_4$  qui diffuse vers le haut sera à 100% du  $^{12}\text{CH}_4$  ce qui équivaut à une valeur de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-1000\text{\textperthousand}$  (calculée à l'aide de l'équation 1.6 sachant que le terme  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}}$  est égal à zéro).

### 1.3. Composition de la matière organique à l'origine de la méthanogenèse

Dans les modèles de transport-réactions, une formule chimique, qualifiée ci-après de molécule modèle, doit être choisie pour représenter la MO qui sert de substrat pour les réactions d'oxydation et de méthanogenèse. Bien que la MO naturelle soit un mélange complexe de polymères biologiques comprenant de la cellulose, de la lignine, des protéines, des lipides, des substances humiques et des glucides (Hedges et Oades 1997; Burdige 2007), la formule « CH<sub>2</sub>O » est couramment utilisée comme molécule modèle (Paraska et al. 2014; Arning et al. 2016). Cette simplification a été justifiée par le fait que la grande majorité du carbone organique labile déposée à l'IES est fixée par l'activité photosynthétique dans la colonne d'eau et sur le bassin versant (Stumm et Morgan 1996; Arndt et al. 2013), qui peut se traduire par la réaction suivante (Redfield et al. 1963) :



Dans cette réaction, (CH<sub>2</sub>O)<sub>106</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) représente la composition moyenne d'un protoplasme algal du phytoplancton marin formé de glucides, de protéines, d'acides aminés, de lipides et d'autres substances organiques. La thermodynamique prédit que les composés azotés tels que les protéines et les acides aminés sont dégradés rapidement (LaRowe et Van Cappellen 2011; Arndt et al. 2013), de telle sorte que la MO qui atteint les sédiments est généralement moins riche en azote que le protoplasme algal (Burdige 2007). Pour sa part, le phosphore n'est présent qu'en faible quantité dans la MO sédimentaire (Hedges et al. 2002). Ainsi, on considère souvent que la composition de la MO métabolisée dans les sédiments s'apparente à une molécule simple de glucide, soit CH<sub>2</sub>O, dont l'état moyen d'oxydation du carbone (EOC) est zéro (Arndt et al. 2013; Paraska et al. 2014; Arning et al. 2016).

La simplification de la composition de la MO sous la forme de CH<sub>2</sub>O dans les modèles de transport-réactions appliqués aux sédiments lacustres mérite cependant d'être discutée. Par exemple, l'oxydation de CH<sub>2</sub>O couplée à la réduction du sulfate produit deux molécules de CID par molécule de sulfate réduite (réaction r11 dans le Tableau 2.1). Or, plusieurs études sur les sédiments marins côtiers, où une fraction importante de la MO est terrigène, rapportent que l'oxydation de la MO génère, en moyenne, moins de deux molécules de CID pour une molécule de sulfate réduite (Alperin et al. 1994; Berelson et al. 2005; Jørgensen et Parkes 2010; Burdige et

Komada 2011). Ces observations suggèrent que la composition de la MO minéralisée est différente de CH<sub>2</sub>O. De même, le ratio CH<sub>4</sub> : CID au cours de la méthanogenèse dépend de l'EOC des substrats qui fermentent (Tableau 1.2) et ce dernier varie probablement d'un site d'étude à un autre. La pertinence de représenter la MO métabolisée dans les sédiments de lacs boréaux oligotrophes par CH<sub>2</sub>O mérite d'être examinée car les lacs enfouissent plus de MO que le milieu océanique (Tranvik et al. 2009) et que cette MO présente des caractéristiques différentes de celle qui compose le phytoplancton marin (Westrich et Berner 1984; Hedges et Oades 1997).

Des efforts doivent en conséquence être déployés pour mieux définir la composition de la MO à l'origine de la fermentation dans les sédiments lacustres. Cette thèse contribue à cet objectif par le biais de la modélisation des profils de la concentration et du δ<sup>13</sup>C du CH<sub>4</sub> et du CID, ce qui a permis d'estimer l'EOC des substrats organiques qui fermentent dans les sédiments.

**Tableau 1.2. État moyen d'oxydation du carbone (EOC) des substrats de la fermentation**

Composés	Formule	EOC	Ratio CH <sub>4</sub> : CID au cours de la fermentation	Références
Acide glycolique	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	+1.00	0.6	LaRowe et Van Cappellen 2011
Glucose (ou CH <sub>2</sub> O)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	0.00	1.00	LaRowe et Van Cappellen 2011
Acide gras C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	-1.75	2.56	Arning et al. 2016
Alcool gras C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	-2.00	3.00	Arning et al. 2016

## **2. OBJECTIFS**

---

L'objectif général de cette thèse est de mieux comprendre le cycle du CH<sub>4</sub> dans les sédiments de lacs boréaux, en particulier à l'IES et dans les premiers centimètres sous cette interface, là où le CH<sub>4</sub> est produit et éventuellement consommé avant d'atteindre la colonne d'eau. Pour ce faire, les objectifs spécifiques suivant ont été fixés :

- 1) Quantifier les vitesses des réactions de minéralisation de la MO dans les sédiments lacustres incluant celles de la méthanogenèse et de la méthanotrophie

Cet objectif est central dans chacun des trois articles qui composent cette thèse. Les profils des concentrations du CH<sub>4</sub>, du CID et d'autres solutés clefs dans les eaux interstitielles des sédiments de trois bassins lacustres du Bouclier canadien, de même que les profils du δ<sup>13</sup>C du CH<sub>4</sub> et du CID, ont été modélisés à l'aide d'une équation de transport-réactions sous la contrainte d'un état stationnaire. Cette approche de modélisation inverse combinée à des calculs thermodynamiques de spéciation, a permis d'identifier les réactions importantes et d'estimer leur vitesse.

- 2) Évaluer la sensibilité du cycle du CH<sub>4</sub> dans les sédiments vis-à-vis de la concentration en O<sub>2</sub> dans la colonne d'eau

Cet objectif est principalement traité dans le premier article de cette thèse. La comparaison des résultats obtenus pour les eaux interstitielles des sédiments de deux bassins d'un même lac, l'un oxygéné en permanence et l'autre périodiquement anoxique, a permis d'apprécier la sensibilité du cycle naturel du CH<sub>4</sub> à de faibles différences de concentration en O<sub>2</sub> dans les sédiments d'un lac boréal. Cet exercice a servi à prédire l'évolution de la production de CH<sub>4</sub> et de la minéralisation de la MO suite à une variation de la concentration en O<sub>2</sub> dans les eaux hypolimnétiques.

- 3) Évaluer la pertinence d'utiliser la molécule modèle CH<sub>2</sub>O pour représenter la MO qui fermente dans les modèles de transport-réactions

Cet objectif revient dans chacun des trois articles qui composent cette thèse. Pour l'atteindre, les vitesses nettes de production de CH<sub>4</sub> et de CID au cours de la méthanolisation ont été comparées aux vitesses de production théoriques résultant de la fermentation de CH<sub>2</sub>O et à celles d'autres réactions de fermentation. Un raisonnement par éliminations successives mène à la conclusion que CH<sub>2</sub>O ne constitue pas la molécule modèle adéquate pour représenter la MO minéralisée lors de la fermentation dans les sédiments des bassins lacustres étudiés.

- 4) Estimer l'EOC de la MO qui fermente dans les sédiments des sites d'études

Cet objectif est abordé dans les articles 2 et 3 de cette thèse. Les résultats de la modélisation des profils des concentrations et des signatures isotopiques ( $\delta^{13}\text{C}$ ) du CH<sub>4</sub> et du CID ont servi à calculer l'EOC théorique des substrats de la fermentation. Ce travail propose une approche pour formuler de façon rigoureuse la composition de la MO minéralisée dans les sédiments lacustres.

### 3. MATÉRIELS ET MÉTHODES

---

Cette section expose les techniques de prélèvement d'échantillons d'eaux porales et les méthodes analytiques utilisées pour acquérir les données essentielles aux travaux de recherche. Une courte description des logiciels nécessaires à l'interprétation des données est également fournie. Le tableau 1.3 distingue les données acquises durant cette thèse de celles acquises par d'anciens étudiants des professeurs Gobeil et Tessier, mais qui n'avaient jamais été interprétées et modélisées.

**Tableau 1.3. Sites d'études, dates des campagnes de prélèvement et paramètres mesurés dans les eaux interstitielles des sédiments**

Lacs	Date	Paramètres mesurés	Références
Tantaré Bassin A	septembre 2004		Chappaz 2008
	octobre 2005	CH <sub>4</sub> , CID, COD, sulfures, anions et cations majeurs	Couture 2010
	septembre 2006		Feyte 2010
	juillet 2012		Bergeron 2014
Tantaré Bassin B	octobre 2015	CH <sub>4</sub> , CID, $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ , $\delta^{13}\text{C-CID}$ , anions et cations majeurs	Cette étude
	octobre 2006		Couture 2010
	juillet 2007	CH <sub>4</sub> , CID, COD, sulfures, anions et cations majeurs	Feyte 2010
	octobre 2011		Levasseur 2013
Bédard	octobre 2014	CH <sub>4</sub> , CID, $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ , $\delta^{13}\text{C-CID}$ , $\delta^2\text{H-CH}_4$ , sulfures, anions et cations majeurs	Bergeron 2014
	octobre 2015	CH <sub>4</sub> , CID, $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ , $\delta^{13}\text{C-CID}$ , sulfures, anions et cations majeurs	Cette étude

L'ensemble des données brutes acquises sont présentées sous forme de tableaux en annexes. L'acronyme COD est pour carbone organique dissous. Les expressions  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  et  $\delta^{13}\text{C-CID}$  désignent, respectivement, les signatures isotopiques du carbone du CH<sub>4</sub> et du CID.

#### 3.1. Sites d'étude

Trois bassins lacustres au sein de deux lacs ont été étudiés dans le cadre de cette thèse. Deux d'entre eux sont situés dans le lac Tantaré de la réserve écologique éponyme, et le troisième se trouve dans le lac Bédard de la forêt Montmorency (Figure 1.4 et Tableau 1.4). Ces trois bassins lacustres ont été choisis pour les concentrations en O<sub>2</sub> contrastées dans leur hypolimnion (*e.g.*, Tableau 1.4). Ainsi, l'hypolimnion du bassin A du lac Tantaré est oxygéné en

permanence, celui du bassin B devient occasionnellement anoxique en profondeur pour une courte période pendant l'automne, tandis que celui du Lac Bédard est anoxique pendant la majorité de la saison estivale.

Par ailleurs, les deux lacs étudiés sont oligotrophes (Feyte et al. 2012). La production primaire au Lac Tantaré a notamment été estimée à seulement  $\sim 50 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Hare et al., 1994). Toutefois, les teneurs en C organique dans les sédiments atteignent respectivement 25%, 20% et 21%, aux bassins A et B du lac Tantaré et au lac Bédard (Feyte et al. 2012). Les valeurs du rapport molaire C : N dans les sédiments des trois bassins ( $\sim 17$ ; Feyte et al. 2012) ainsi que celles du  $\delta^{13}\text{C}$  de la MO des sédiments du lac Tantaré ( $-28\text{\textperthousand}$  à  $-29\text{\textperthousand}$ ; Joshani 2015) indiquent que le C organique provient principalement du bassin versant (O'Leary 1981; Buffle 1988). Les sédiments aux trois sites étudiés sont homogènes et ont une porosité de plus de 0.95 entre l'IES et 30 cm de profondeur.

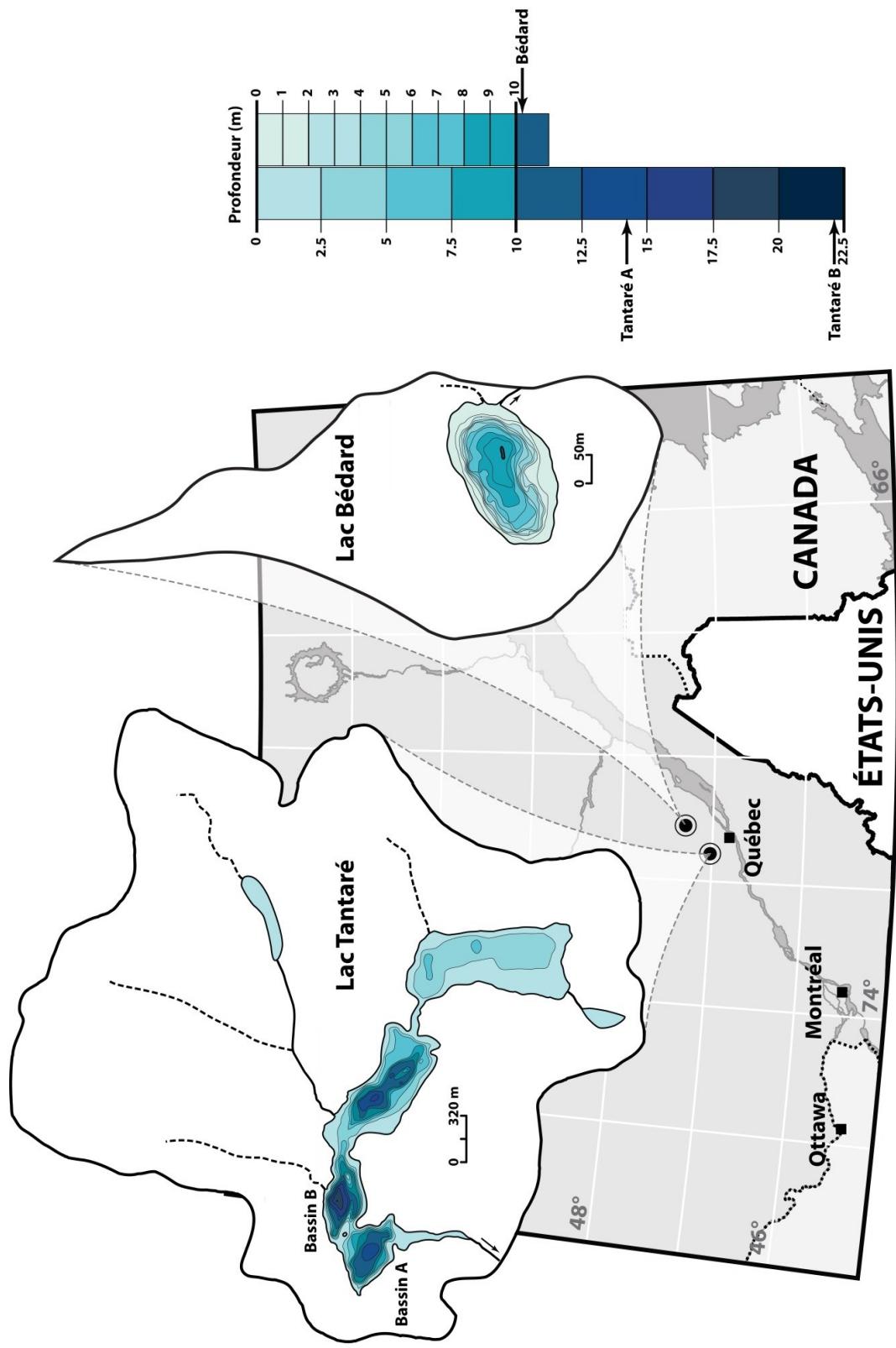
**Tableau 1.4. Caractéristiques des lacs étudiés**

Lac	Tantaré		Bédard
	Bassin A	Bassin B	
Coordonnées géographiques	47° 04' N, 71° 32' W		47° 16' N, 71° 07' W
Altitude (m)	450		680
Région géologique	Bouclier Canadien		Bouclier Canadien
Surface du bassin versant ( $\text{km}^2$ )	10.5		0.27
Surface du lac ( $\text{km}^2$ )	1.1		0.045
Profondeur maximale (m)	14	22	10
Hypolimnion	Oxygéné en permanence	Occasionnellement anoxique	Longue période d'anoxie
Taux d'accumulation des sédiments ( $\text{mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ )	4.0–7.3	10.8	2.4–46.8
pH de l'eau interstitielle	5.5–5.8	6.6–7.0	6.5–7.0

---

**Figure 1.4. Localisation dans la province de Québec et cartes bathymétriques des lacs Tantaré et Bédard**

**La carte bathymétrique du lac Tantaré a été reproduite à partir de la carte C-9287 du Service des eaux de surface du Ministère de l'Environnement du Québec, elle-même tracée à partir de levées bathymétriques datant d'octobre 1980. Celle du lac Bédard a été reproduite à partir de D'Arcy (1993).**



### **3.2. Défis reliés à l'échantillonnage et aux analyses**

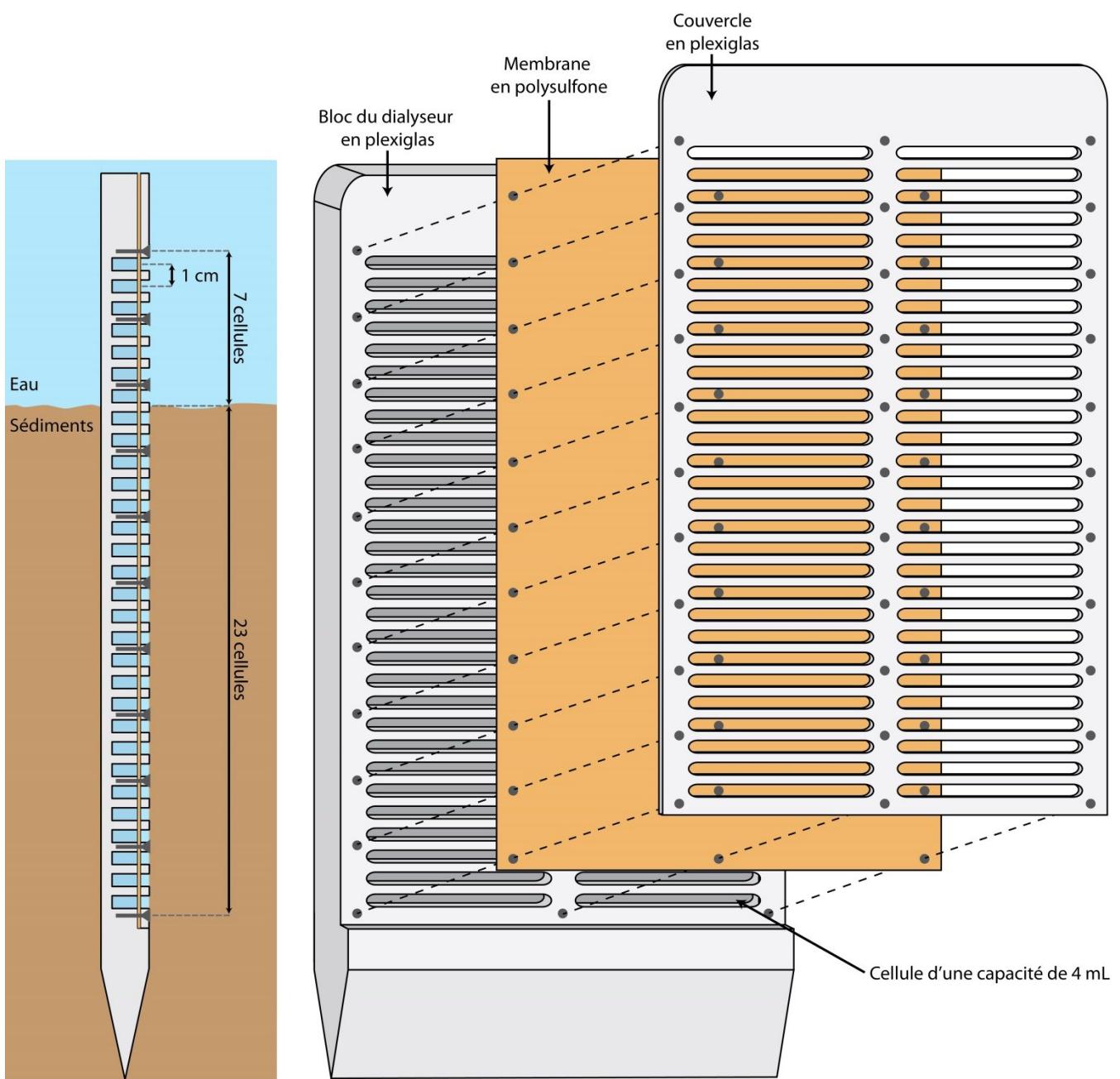
Le CH<sub>4</sub> étant un gaz peu soluble dans l'eau (Duan et Mao 2006), il est prompt à se dégazer quand survient une baisse de pression, comme par exemple lorsque des échantillons d'eau interstitielle des sédiments sont soumis à la pression atmosphérique. Le prélèvement d'échantillons d'eau interstitielle dans le but d'y mesurer la concentration du CH<sub>4</sub> dissous représente par conséquent un défi important. Une méthode reconnue pour sa fiabilité est la dialyse *in situ* (Hesslein 1976; Carignan et al. 1985; Beer et Blodau 2007). Cette méthode consiste à enfoncer dans les sédiments un dialyseur comme celui représenté à la figure 1.5 et à l'y laisser pour une période d'au moins 14 jours afin que la composition de l'eau contenue dans les cavités du dialyseur s'équilibre avec celle de l'eau interstitielle (Carignan 1984). Cette durée est supérieure à celles nécessaires (5–10 d) pour permettre aux différents solutés, dont le CH<sub>4</sub>, d'atteindre un tel équilibre par diffusion moléculaire (Hesslein 1976; Carignan 1984). Contrairement à d'autres méthodes, la dialyse *in situ* permet d'obtenir des échantillons d'eau interstitielle qui sont très peu affectés par des pertes de CH<sub>4</sub> (Hesslein 1976). Lorsque les dialyseurs sont récupérés, les échantillons d'eau interstitielle doivent toutefois être isolés rapidement et manipulés avec prudence. Les échantillons destinés à la mesure du CH<sub>4</sub> dans cette étude furent immédiatement prélevés à l'aide d'une seringue purgée à l'hélium dont l'aiguille fut aussitôt plantée dans un septum en caoutchouc. Les échantillons contenus dans les seringues furent ensuite conservés dans une glacière, pendant quelques minutes, puis injectés à travers un septum dans des flacons exetainer (3.85 mL; Labco limited) préalablement purgés à l'hélium et acidifiés. Avant d'injecter l'échantillon d'eau, un volume d'hélium équivalent à celui de l'échantillon fut retiré du flacon afin d'éviter des problèmes de surpression. Cette dernière procédure n'a cependant pas été appliquée lors des campagnes de prélèvement qui eurent lieu avant 2014. Les échantillons furent ensuite conservés à 4°C et analysés dans un délai d'au plus 48h. Les détails concernant la préparation et le déploiement des dialyseurs ainsi que les méthodes utilisées pour prélever et préserver les échantillons pour les mesures de tous les solutés sont donnés aux sous-sections 2.2 de l'article 1 et 2.1 de l'article 2. Les méthodes utilisées pour analyser les échantillons sont, quant à elles, résumées au tableau 1.5 et décrites en détails aux sous-sections 2.3 de l'article 1 et 2.2 de l'article 2.

Les dialyseurs utilisés dans le cadre de cette thèse permettent de prélever 8 mL d'eau interstitielle par intervalle de profondeur de 1 cm et ce, entre 5 cm au-dessus l'IES et 24 cm sous l'interface (Figure 1.5). Un tel volume était suffisant pour mesurer les concentrations de tous les solutés énumérés au tableau 1.5, ainsi que les signatures isotopiques du carbone du CH<sub>4</sub> ( $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ ) et du CID ( $\delta^{13}\text{C-CID}$ ) en 2014 et 2015 et celle de l'hydrogène du CH<sub>4</sub> ( $\delta^2\text{H-CH}_4$ ) en 2014. Pour pouvoir mesurer précisément le  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ , le  $\delta^{13}\text{C-CID}$ , et le  $\delta^2\text{H-CH}_4$ , il a cependant fallu injecter un plus grand volume (1–2 mL) d'eau interstitielle dans les flacons de 3.85 mL que celui (0.5 mL) prélevé lors des études précédentes (*e.g.*, Laforte et al. 2005). Cet ajustement a eu pour effet de réduire le volume résiduel de la phase gazeuse dans les flacons et d'y concentrer les deux gaz d'intérêt.

**Tableau 1.5. Méthodes, limites de détection, précision et justesse analytiques**

Soluté(s)	Méthodes	Limite de détection	Precision et justesse
CH <sub>4</sub>	Chromatographie gazeuse	2 µM	3 % $\leq$ 1 %
CID	Chromatographie gazeuse	10 µM	3 % $\leq$ 1 %
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Chromatographie ionique	0.6 µM	2 % $\leq$ 1 %
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Chromatographie ionique	0.8 µM	2 % $\leq$ 1 %
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Chromatographie ionique	$\leq$ 1.4 µM	3 % $\leq$ 1 %
$\Sigma\text{S-(II)}$	Colorimétrie	10 nM	1 % $\leq$ 4 %
Fe	ICP-AES	7 µM	1–4 % $\leq$ 4 %
Mn	ICP-AES	2 µM	1–4 % $\leq$ 4 %
<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> et <sup>13</sup> CH <sub>4</sub>	GC-C-IRMS	Indéterminée	0.2 %o -
CH <sub>3</sub> D	GC-TC-IRMS	Indéterminée	2.5 %o -

ICP-AES désigne un spectrophotomètre d'émission atomique avec un plasma couplé par induction. GC-C-IRMS désigne un chromatographe en phase gazeuse couplé à une interface de combustion et un spectromètre de masse à ratio isotopique. GC-TC-IRMS désigne un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse à ratio isotopique via un réacteur de pyrolyse.



**Figure 1.5.** Schéma d'un dialyseur

Les dialyseurs sont constitués de deux plaques de plexiglas : un bloc de 1.3 cm d'épaisseur dans lequel deux colonnes de cellules de 4 mL ont été burinées et un couvercle de 0.3 cm d'épaisseur comportant des ouvertures disposées vis-à-vis des cellules. Une paire de cellules permet d'obtenir 8 mL d'eau interstitielle par intervalle de 1 cm de profondeur.

### **3.3. Réseau de réactions**

Les principales réactions ( $r_i$ ) impliquées de façon directe ou indirecte dans la minéralisation de la MO au cours de la diagénèse sont décrites aux sous-sections 2.5 de l'article 1 et 2.4 de l'article 2 et listées aux tableaux 2.1 et 3.1. À moins de mention explicite dans le texte, les numéros des réactions se réfèrent au tableau 2.1. Les polysaccharides sont souvent présumés être le substrat principal pour la fermentation et l'oxydation de la MO (Conrad 1999) et sont couramment représentés par la molécule modèle  $\text{CH}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (Conrad et al., 2009; Van Cappellen et Wang 1996; Canavan et al. 2006; Corbett et al. 2013; Aller 2014; Arning et al. 2016). Lorsque les eaux interstitielles sont dépourvues d'oxydants, la fermentation de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  produit de l'acétate, du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{H}_2$  ( $r_1$ ). Les méthanogènes transforment ces molécules en  $\text{CH}_4$  via l'acétoclastie ( $r_2$ ) ou l'hydrogénotrophie ( $r_3$ ), et ce dernier peut à son tour être oxydé en  $\text{CO}_2$  en condition aérobie ( $r_4$ ) ou anaérobie ( $r_5-r_7$ ). Il faut noter que les réactions de méthanotrophie qui impliquent le Mn et le  $\text{NO}_3^-$  sont négligées dans cette thèse car les concentrations de  $\text{NO}_3^-$  sont très faibles ( $< 5 \mu\text{M}$ ) et que la formation d'oxyhydroxydes de Mn est négligeable aux sites étudiés (voir les sous-sections 2.5 de l'article 1 et 2.4 de l'article 2). La fermentation peut également être décrite par une réaction plus générale où la MO de composition inconnue ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) est dégradée en acétate,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  ( $r_1$  dans le Tableau 3.1). D'autres réactions impliquant le CID sont également considérées comme, par exemple, la précipitation des carbonates de Ca, de Mg et de Fe. Ces réactions doivent être prises en compte étant donné que le CID est l'une des espèces clefs dans la dégradation de la MO.

### **3.4. Modélisation**

#### **3.4.1. Calculs de spéciation**

Les réactions de dégradation de la MO impliquent de nombreuses espèces chimiques en solution susceptibles de précipiter comme par exemple lorsque le CID réagit avec le Fe pour former la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ). Il est donc essentiel de tenir compte adéquatement de la contribution des réactions de précipitation aux vitesses nettes des réactions estimées par modélisation inverse, comme décrit au paragraphe 3.4.2 ci-dessous. Pour ce faire, des calculs thermodynamiques ont été effectués à l'aide des versions 6 et 7 du programme d'équilibre chimique WHAM

(*Windermere Humic Aqueous Model*; Tipping 2002) en vue de prédire les produits d'activités ioniques de divers solides susceptibles de précipiter dans les sédiments. L'ensemble de toutes les données acquises sur le pH et les solutés dans les échantillons d'eau interstitielle a servi d'intrant pour WHAM. Cette procédure est décrite en détails à la sous-section 2.4 de l'article 1. Les résultats suggèrent que, dans la plupart des cas, les eaux interstitielles n'étaient pas saturées vis-à-vis des carbonates de Ca, de Mg et de Fe, ni vis-à-vis de la mackinawite ( $\text{FeS}_m$ ). La vitesse de la plupart des réactions de précipitation a ainsi pu être négligée.

### 3.4.2. Estimation des vitesses nettes des réactions par modélisation inverse

La vitesse nette des réactions d'un soluté, comme par exemple le  $\text{CH}_4$ , dans les sédiments peut être déterminée par des expériences d'incubation *ex situ* ou par une approche de modélisation du transport réactif du soluté dans les eaux interstitielles. Les incubations consistent à isoler en laboratoire des sédiments prélevés sur le terrain et à mesurer les variations de la concentration en  $\text{CH}_4$  pendant un certain laps de temps (*e.g.*, Conrad et al. 2012), ou encore celles d'un réactif radio-marqué (*e.g.*,  $^{14}\text{CH}_4$  ou  $^{14}\text{CO}_2$ ) ajouté aux sédiments en début d'expérience (Joye et al. 2004). Selon Adler et al. 2011, cette méthode est cependant susceptible de fournir des taux surestimés en raison de la difficulté de reproduire en laboratoire les conditions *in situ* (Alperin et Hoehler 2010). De plus, il existe un risque de dégazage au cours de la manipulation, et l'homogénéisation des échantillons de sédiment avant l'expérience entraîne la perte de tout gradient d'oxydoréduction naturellement présent (Treude et al. 2003).

Parmi les approches de modélisation de transport-réactions, la modélisation inverse permet d'estimer les vitesses nettes des réactions à partir des profils de concentration mesurés *in situ* (Berg et al. 1998; Lettmann et al. 2012). Cette méthode, décrite en détails à la sous-section 2.4 de l'article 1, consiste à résoudre numériquement l'équation de la diagénèse (Eq. 1.5) sous la contrainte d'un état stationnaire. Les programmes PROFILE (Berg et al. 1998) et REC (Rate Estimation from Concentrations; Lettmann et al. 2012) sont utilisés dans cette thèse pour estimer la vitesse nette des réactions impliquant le  $\text{CH}_4$  ( $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$ ) ou tout autre soluté ( $R_{\text{net}}^{\text{soluté}}$ ) dans les eaux interstitielles. Ces deux modèles font appel à des méthodes statistiques distinctes afin de choisir objectivement la distribution verticale de la vitesse nette des réactions qui génère le profil de concentration modélisé le plus proche de celui mesuré. Tandis que PROFILE fait appel à un

test statistique (F-test) selon la méthode des moindres carrés, REC utilise une technique toute aussi robuste appelée régularisation de Tikhonov (Engl et al. 2000).

La comparaison des profils de  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  et de  $R_{\text{net}}^{\text{CID}}$ , par exemple, permet d'obtenir par déduction une estimation de la vitesse ( $R_i$ ) de chaque réaction  $r_i$  de minéralisation de la MO décrite à la sous-section 3.3 ci-dessus. Il faut néanmoins considérer que les vitesses nettes correspondent à la somme des vitesses de toutes les réactions qui impliquent l'espèce en question. Par exemple, le terme  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  est égal à la somme des vitesses de production du CH<sub>4</sub> par acétoxylase (R<sub>2</sub>) et hydrogénotrophie (R<sub>3</sub>), qui sont toutes deux positives ou nulles, et de celles des réactions de consommation du CH<sub>4</sub> (R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>), qui sont toutes négatives ou nulles. Une valeur de  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  positive indique alors qu'il y a plus de production que de consommation de CH<sub>4</sub>. À noter, toutefois, que plusieurs ensembles de vitesses de réaction peuvent conduire aux valeurs de  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  et de  $R_{\text{net}}^{\text{CID}}$  simulées. Tel que décrit ci-dessous, la modélisation des profils du δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> et du δ<sup>13</sup>C-CID peut également aider à distinguer l'ensemble des réactions le plus probable et à quantifier les vitesses des réactions individuelles.

### 3.4.3. Modélisation des profils de δ<sup>13</sup>C

La procédure pour modéliser les profils du δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> et du δ<sup>13</sup>C-CID, qui est décrite en détail au paragraphe 4.1.2 de l'article 2, prévoit de résoudre numériquement l'équation de la diagénèse exprimée vis-à-vis de la concentration du CH<sub>4</sub> ou du CID contenant du <sup>13</sup>C ([<sup>13</sup>C]) :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi \frac{D_s}{f} \frac{\partial [^{13}\text{C}]}{\partial x} \right) + \varphi \alpha_{\text{Irrigation}} ([^{13}\text{C}]_b - [^{13}\text{C}]) + \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{\alpha_i} \left( \frac{\delta^{13}\text{C}_i^{\text{réactif}}}{1000} + 1 \right) \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}} = 0$$

(1.9) Équation de la diagénèse pour le soluté contenant l'isotope lourd

où **φ** est la porosité,  $D_s$  est le coefficient de diffusion effectif,  $f$  est le coefficient de diffusion du soluté total divisé par celui du soluté lourd,  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  est le coefficient de bioirrigation,  $[^{13}\text{C}]_b$  est la concentration de CH<sub>4</sub> ou CID contenant du <sup>13</sup>C dans les terriers des organismes (supposée identique à celle dans l'eau surnageante),  $R_i$  est la vitesse de la réaction  $r_i$ ,  $\alpha_i$  est le facteur de fractionnement de la réaction  $r_i$ ,  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{réactif}}$  est le δ<sup>13</sup>C du réactif dans la réaction  $r_i$  et  $n$  le nombre de réactions considérées.

Si la porosité φ, les coefficients  $D_s$ ,  $f$ ,  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  et  $\alpha_i$ , les valeurs de  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{réactif}}$  et celles de  $R_i$  sont connus à partir des mesures sur le terrain, d'après la littérature (voir le Tableau 3.3) ou d'après la modélisation inverse des concentrations de CH<sub>4</sub> ou CID, l'équation 1.9 peut être

résolue pour la variable [ $^{13}\text{C}$ ]. Le  $\delta^{13}\text{C}$  peut ensuite être calculé avec une version modifiée de l'équation 1.6 :

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \left( \frac{\left( \frac{[\text{C}]}{[\text{C}]_{\text{échantillon}}} - 1 \right)}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}}} \right)$$

(1.10) Expression simplifiée de la signature isotopique ( $\delta^{13}\text{C}$ )

où [C] est la concentration totale de  $\text{CH}_4$  ou CID calculée à l'aide de l'équation 1.5, [C] est une approximation pour la concentration du soluté contenant l'isotope léger [ $^{12}\text{C}$ ], sachant que le  $^{12}\text{C}$  compte pour environ 99% du carbone total (Faure 1998).

Néanmoins, il peut être difficile d'obtenir des profils simulés du  $\delta^{13}\text{C}$  bien ajustés aux profils mesurés car il existe un grand nombre de paramètres ajustables dans l'équation 1.9. La procédure pour optimiser les profils simulés du  $\delta^{13}\text{C}$  est décrite au paragraphe 4.1.3 de l'article 2 et à l'annexe B de l'article 3. En particulier, l'équation 1.9 peut être résolue avec différentes valeurs de vitesse pour une même réaction en maintenant les autres paramètres constants. Les divers profils du  $\delta^{13}\text{C}$  ainsi simulés sont alors comparés au profil mesuré et celui montrant le meilleur ajustement est sélectionné. De cette façon, les valeurs des vitesses des réactions individuelles sont précisées et l'ensemble de réactions le plus probable est identifié. La qualité de l'ajustement entre le profil modélisé et celui mesuré est évaluée selon la méthode de la norme des résiduels ( $N_{\text{res}}$ ):

$$N_{\text{res}} = \sqrt{\sum_{x=0.5}^{22.5} (\delta^{13}\text{C}_m - \delta^{13}\text{C}_s)^2}$$

(1.11) Norme des résiduels ( $N_{\text{res}}$ )

où  $\delta^{13}\text{C}_m$  et  $\delta^{13}\text{C}_s$  sont, respectivement, les valeurs mesurée et simulée du  $\delta^{13}\text{C}$

La valeur de  $N_{\text{res}}$  varie entre 0 et l'infini et plus les valeurs sont faibles, meilleur est l'ajustement.

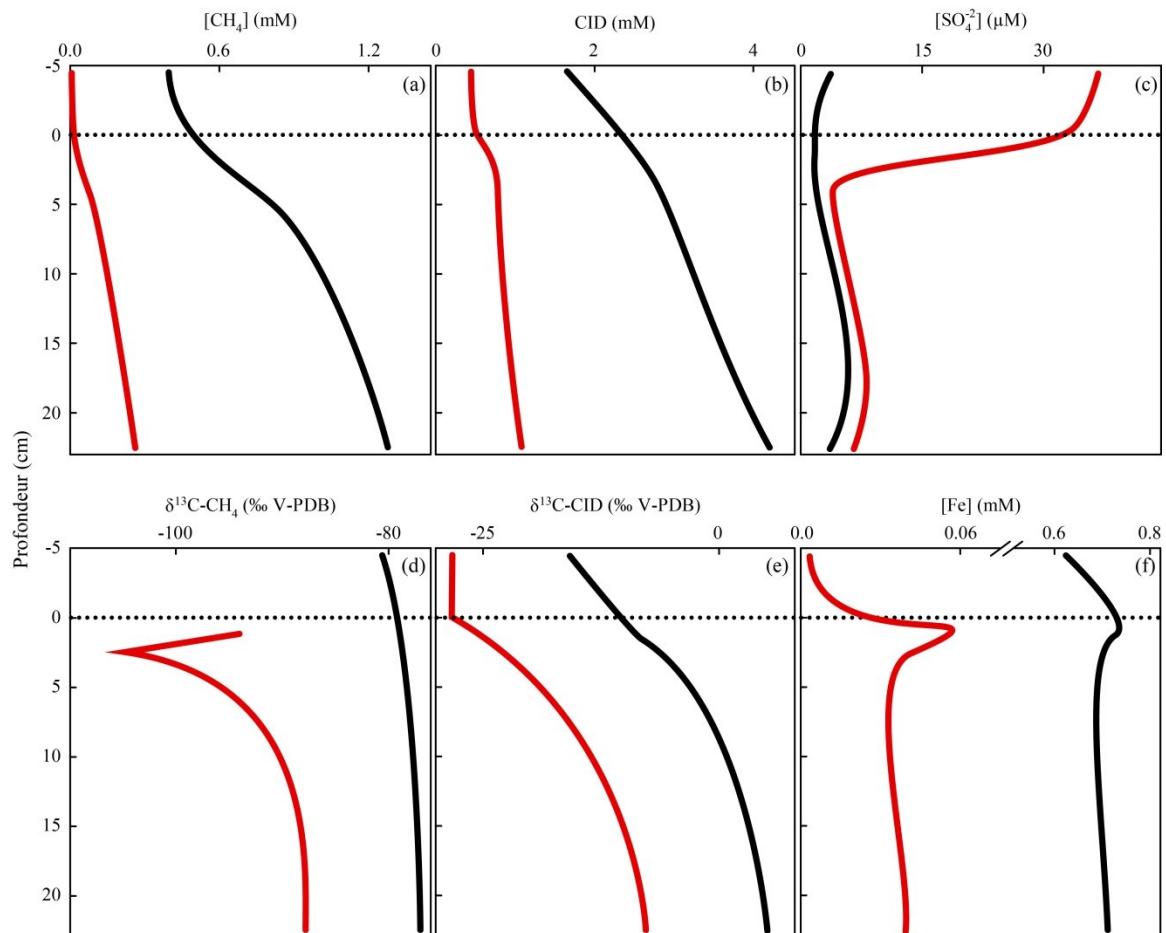
## 4. RÉSULTATS

---

Les concentrations du CH<sub>4</sub> et des autres solutés d'intérêt furent déterminées dans les eaux interstitielles des sédiments suite à huit sorties sur le terrain, dont quatre et trois respectivement aux bassins A et B du lac Tantaré, et une au lac Bédard (voir le Tableau 1.3). Le  $\delta^{13}\text{C}$  du CH<sub>4</sub> et du CID a également été déterminé à chaque site d'étude à une seule occasion. Ces résultats sont colligés en annexe et résumés succinctement ci-dessous. Leur description détaillée apparaît par ailleurs dans les articles présentés ci-après dans cette thèse.

### 4.1. Profils des concentrations

Les profils schématiques du CH<sub>4</sub> dans les eaux porales aux trois sites d'étude montrent tous une augmentation de concentration avec la profondeur (Figure 1.6a). Hormis cette caractéristique commune, des différences dans les profils entre les sites et les dates d'échantillonnage peuvent être soulignées. Par exemple, les concentrations du CH<sub>4</sub> au bassin A du lac Tantaré sont de 5 à 100 fois inférieures à celles du bassin B et du Lac Bédard. Comme pour le CH<sub>4</sub>, les concentrations du CID augmentent avec la profondeur et sont plus faibles au bassin A du lac Tantaré qu'aux deux autres sites (Figure 1.6b). Les profils de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, quant à eux, montrent deux motifs distincts (Figure 1.6c). Lorsque l'eau surnageante est oxygénée comme dans le bassin A du lac Tantaré, les concentrations du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont relativement élevées au-dessus des sédiments et diminuent abruptement sous l'IES. Lorsque l'eau surnageante est dépourvue d'O<sub>2</sub>, les concentrations en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont déjà faibles au-dessus des sédiments et le demeurent sous l'IES. Les concentrations en Fe sont également variables d'un site à l'autre (Figure 1.6f). Au bassin A du lac Tantaré, dont l'hypolimnion est oxygéné en permanence, les concentrations en Fe sont faibles au-dessus des sédiments, puis, augmentent à travers l'IES et atteignent un maximum à 1 cm de profondeur. Dans les deux bassins dont les eaux profondes deviennent occasionnellement ou régulièrement anoxiques, les concentrations en Fe sont élevées dans la colonne d'eau et exhibent peu de variations sous l'IES.



**Figure 1.6. Profils schématiques de concentration de divers solutés obtenus dans les eaux porales**

Les tendances générales des variations verticales des concentrations en  $\text{CH}_4$  (a), CID (b),  $\text{SO}_4^{2-}$  (c) et Fe (f) ainsi que ceux du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_4$  (d) et du CID (e) sont illustrés profils schématiques pour le bassin oxygéné en permanence en rouge et les deux autres bassins en noir. L'interface eau-sédiment est indiquée par la ligne horizontale pointillée.

En examinant davantage les profils des concentrations du CH<sub>4</sub> et des autres solutés décrits ci-dessus, il est possible de distinguer des sections de profil arborant des formes concaves ou convexes bien définies. La position et l'intensité de la courbure de ces portions de profil divergent d'un site d'étude à l'autre. Par exemple, le profil du CID en rouge dans la figure 1.6b exhibe une zone convexe prononcée entre 0 et 3 cm de profondeur alors que celui en noir dans la même figure montre une zone convexe moins prononcée entre 0 et environ 7 cm de profondeur. À l'aide de l'équation de la diagénèse décrite au paragraphe 1.1.3, ces observations qualitatives peuvent être traduites en données quantitatives. En effet, la forme des profils des concentrations des solutés permet d'apprécier les vitesses nettes des réactions impliquant les solutés à l'aide des programmes PROFILE et REC. Cette procédure de modélisation inverse et les résultats qui en découlent sont présentés et discutés à la sous-section 5.1.

## 4.2. Profils du δ<sup>13</sup>C du CH<sub>4</sub> et du CID

Les valeurs du δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> rapportées aux trois sites d'étude sont toutes inférieures à -70 ‰ (Figure 1.6d) et augmentent avec la profondeur dans les sédiments, tout comme les valeurs du δ<sup>13</sup>C-CID. Ces deux observations suggèrent que la majorité du CH<sub>4</sub> est produit via l'hydrogénotrophie (voir les sous-sections 3.2 de l'article 2 et 3.3 de l'article 3 pour plus de détails). Malgré ces points communs, plusieurs différences peuvent être notées entre les profils selon les sites d'étude. Par exemple, le profil du δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> au bassin A du lac Tantaré (Figure 1.6d) montre une diminution abrupte des valeurs du δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> entre l'IES et 2.5 cm de profondeur suivie d'une inversion radicale de tendance sous cette profondeur. Ce type de profil a aussi été observé dans d'autres études et fut expliqué par l'oxydation du CH<sub>4</sub> à proximité de l'IES (Chanton et al. 1997; Norði et al. 2013). L'absence d'un tel profil dans l'autre bassin du lac Tantaré est discutée au paragraphe 4.1.3 de l'article 2. Par ailleurs, les valeurs du δ<sup>13</sup>C-CID de l'eau au-dessus de l'IES au bassin A du lac Tantaré (-28.2 ± 0.4 ‰) sont très proches du δ<sup>13</sup>C de la MO contenue dans les sédiments (-29 ‰ ; Joshani 2015), alors que celles des mêmes eaux au lac Bédard et au bassin B du lac Tantaré (> -17.2 ‰) sont significativement plus élevées que le δ<sup>13</sup>C de la MO sédimentaire. Cette observation indique que le CID du bassin A du lac Tantaré, contrairement à ce qu'on observe dans les sédiments des deux autres bassins, est très peu affecté par des processus qui engendrent un fractionnement isotopique tels que la méthanogenèse.

## **5. DISCUSSION**

---

### **5.1. Modélisation du transport réactif des solutés**

Les profils des concentrations du CH<sub>4</sub>, du CID et des autres solutés mesurées dans les eaux interstitielles des sédiments lacustres reflètent la vitesse nette des réactions qui les produisent ou les consomment (Berner 1980). En présumant un état stationnaire, il est alors possible d'extraire la valeur de la vitesse nette des réactions de chaque soluté ( $R_{\text{net}}^{\text{soluté}}$ ) en reproduisant fidèlement leur profil mesuré dans les eaux porales à l'aide de l'équation de la diagénèse (Équation 1.5). La réussite de cette approche de modélisation inverse nécessite toutefois de considérer tous les modes de transport qui affectent chaque soluté, c'est-à-dire le transport par diffusion, advection, bioturbation, bioirrigation, ébullition, de même que celui par les plantes, à moins de pouvoir démontrer que certaines de ces voies sont négligeables. Ci-dessous, l'importance des divers processus de transport à nos sites d'étude est discutée avant de décrire les résultats de la modélisation inverse.

#### **5.1.1. Appréciation des processus de transport**

##### **5.1.1.1. Les processus de transport négligeables**

Les concentrations en CH<sub>4</sub> mesurées dans les sédiments des trois bassins étudiés sont, à une exception près, toujours inférieures à la concentration à saturation, c'est-à-dire celle au-delà de laquelle des bulles de gaz se forment. À 4°C et à la pression ambiante au fond des bassins, cette concentration est respectivement de 5.0, 7.1 et 4.4 mM aux bassins A et B du lac Tantaré et au lac Bédard (calculées à partir de Duan et Mao 2006). L'exception concerne un seul des trois profils de CH<sub>4</sub> mesurés au bassin B du lac Tantaré en juillet 2007 qui présente à sa base des concentrations s'approchant de la concentration à saturation. Hormis ce cas isolé, le transport de CH<sub>4</sub> par ébullition peut par conséquent être négligé.

De même, le transport de CH<sub>4</sub> et d'autres solutés par les plantes peut être négligé puisque les eaux interstitielles de cette étude furent prélevées à des profondeurs (10–22 m) qui se situent dans tous les cas bien en-dessous de la zone euphotique.

Enfin, le transport de solutés par les organismes benthiques qui mélagent le sédiment (bioturbation) est aussi un processus mineur à nos sites d'étude. En effet, la valeur du coefficient de bioturbation ( $D_B$ ), telle qu'estimée par Alfaro-De La Torre et Tessier (2002) ( $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) à partir de l'inventaire de la faune benthique effectué au bassin A du lac Tantaré (*e.g.*, Hare et al. 1994) et des valeurs du coefficient de bioturbation ( $D_B$ ) rapportées pour des chironomes benthiques individuelles (Matisoff et Wang 2000), est plus de trois ordres de grandeur inférieure à celle des coefficients de diffusion des solutés et peut donc être négligée. De plus, il est très probable que la valeur de  $D_B$  soit encore plus faible aux deux autres sites d'étude dont les eaux profondes sont périodiquement anoxiques.

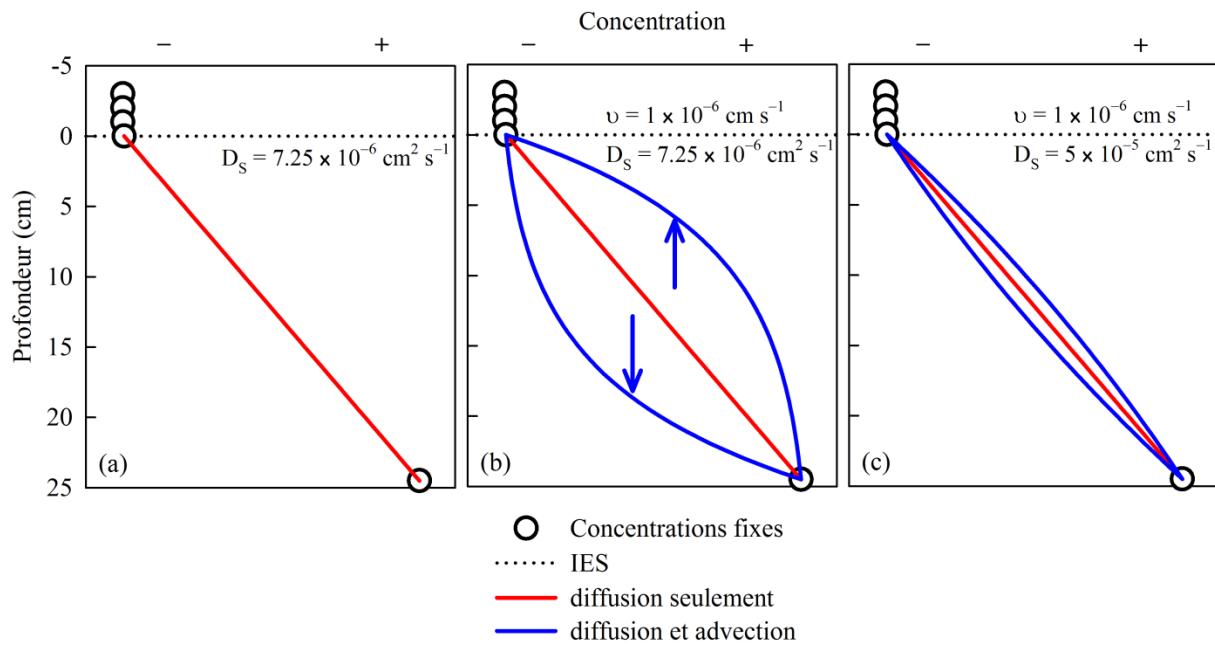
#### 5.1.1.2. Estimation de la vitesse d'advection des solutés

Contrairement à l'ébullition qui dépend principalement de la concentration du CH<sub>4</sub>, les autres processus de transport sont plus difficiles à percevoir. Prenons le cas de l'advection dans une colonne de sédiment où la concentration croissante d'un soluté avec la profondeur est connue à la base et au sommet de cette colonne. Lorsque seule la diffusion intervient, le profil de concentration est décrit par une droite qui relie les deux valeurs de concentration (ligne rouge dans la Figure 1.7a). Si toutefois un transport advectif s'ajoute à la diffusion, le profil est courbé et sa forme dépend du sens du flux (Craig, 1969). Il prend une forme concave vue par le haut (ou convexe vue par le bas) si le flux est dirigé vers le bas, et une forme convexe vue par le haut (ou concave vue par le bas) si le flux est dirigé vers le haut (flèches dans la Figure 1.7b). Le degré d'incurvation dépend quant à lui de l'importance de l'advection par rapport à la diffusion : plus la vitesse d'advection ( $\vartheta$ ) est élevée par rapport à celle de la diffusion, plus l'incurvation sera prononcée (Figure 1.7b et c). Une façon de comparer les deux modes de transport est d'estimer la valeur du nombre de Peclet (P) :

$$P = \frac{\vartheta \times L}{D_S} \quad (1.12) \text{ Nombre de Peclet (P)}$$

où **L** est la hauteur de la colonne sédimentaire considérée

L'advection est considérée plus importante que la diffusion quand la valeur de P est supérieure à 1 (Figure 1.7b) et, inversement, lorsque celle-ci est inférieure à 1 (Figure 1.7c ; Boudreau 1997). Il est admis que l'advection peut être négligée pour des valeurs de P inférieures à 0.4 (Fetter 1993).



**Figure 1.7. Profils théoriques de la concentration d'un soluté soumis à la diffusion et l'advection**

La figure 1.7 présente les profils théoriques de la concentration d'un soluté soumis seulement à la diffusion (a) ou à la diffusion et à l'advection (b et c). Les graphiques (b) et (c) illustrent, respectivement, un cas où l'advection domine le transport du soluté et un cas où la diffusion domine. Les valeurs de la vitesse d'advection ( $v$ ) et du coefficient de diffusion effectif ( $D_S$ ) sont données dans chaque cas. Ainsi, les valeurs de  $P$ , calculées avec l'équation 1.12, sont, respectivement, de 3.38 et 0.49 dans les exemples (b) et (c). L'interface eau-sédiment (IES) est indiquée par la ligne en pointillée. Les flèches bleues indiquent le sens du flux advectif.

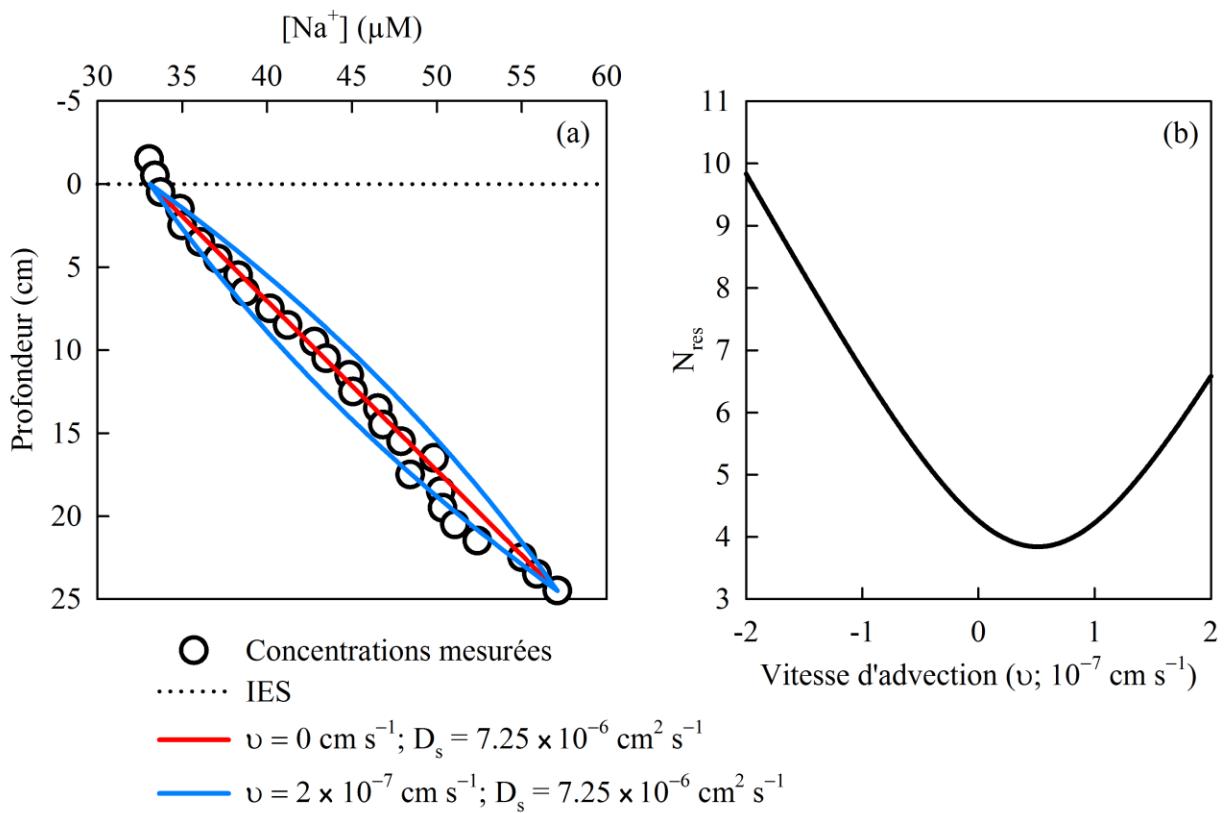
Pour déterminer la vitesse d'advection, il est possible d'utiliser les profils d'éléments dont le comportement est conservatif comme le Cl et le Na (Craig 1969; Mortimer et al. 1999; Lapham et al. 2008). Considérons par exemple le profil de la concentration en Na mesurée dans les sédiments du lac Bédard en octobre 2015 (Figure 1.8). En combinant les équations 1.1 et 1.3 et en supposant que le système est à l'état stationnaire, un modèle d'advection-diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial (\varphi D_s \frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} - \frac{\partial (\varphi \theta C)}{\partial x} = 0 \quad (1.13) \text{ Modèle advection-diffusion}$$

La valeur de  $D_s$  étant connue ( $7.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) et celles de  $\varphi$  ayant été mesurées, l'équation 1.13 peut être résolue pour différentes valeurs de  $\theta$  via une fonction MATLAB® afin de reproduire le profil de la concentration en Na. La vitesse d'advection au site d'étude sera celle qui génère le profil modélisé qui s'apparente le plus au profil mesuré. La figure 1.8a montre que le profil modélisé avec une vitesse d'advection nulle (ligne rouge) est plus proche des concentrations mesurées que les profils simulés avec des vitesses d'advection de  $2 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  (lignes bleues). Par ailleurs, la figure 1.8b montre que la norme des résiduels ( $N_{\text{res}}$ ) calculée avec l'équation 1.11 augmente abruptement lorsque la vitesse d'advection est négative ou lorsqu'elle est supérieure à  $1 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ . En d'autres termes, les meilleurs ajustements entre le profil calculé et les points de mesure sont obtenus pour des vitesses d'advection comprises entre 0 et  $1 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ . Il apparaît ainsi que la vitesse d'advection ne devrait pas dépasser la valeur de  $1 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  dans les sédiments du lac Bédard. De même, il est possible de montrer que la vitesse d'advection est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  dans les deux bassins du lac Tantaré (voir la sous-section 2.4 de l'article 1).

Une vitesse d'advection de l'ordre de  $10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  est cohérente avec les taux de sédimentation estimés inférieurs à  $10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$  à chacun des sites (Couture et al. 2010b). De plus, le socle rocheux constitué essentiellement de roches imperméables comme des granites ou des gneiss sur lequel reposent les lacs Tantaré et Bédard n'est pas propice à d'importants mouvements d'eau souterraine. En considérant une vitesse d'advection de  $1 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ , les valeurs du nombre de Peclet calculées pour chaque soluté sont comprises entre 0.09 et 0.17, ce qui indique que l'advection, tout comme la bioturbation, peut être négligée par rapport à la diffusion. L'équation de la diagénèse (1.5) peut ainsi être simplifiée :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial (\varphi D_s \frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} + \varphi \alpha_{\text{Irrigation}} (C_b - C) + R_{\text{net}}^{\text{soluté}} \quad (1.14) \text{ Équation de la diagénèse sans advection ni bioturbation}$$



**Figure 1.8.** Estimation de la vitesse d'advection à partir du profil de Na

**(a)** Comparaison du profil de Na dissous mesuré (symboles) en octobre 2015 dans les sédiments du lac Bédard et des profils modélisés (courbes) à l'aide de l'équation (1.13). Les profils en rouge et bleu ont respectivement été calculés avec une vitesse d'advection ( $v$ ) de 0 et de  $2 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ . L'interface eau-sédiment (IES) est indiquée par la ligne pointillée. **(b)** Valeurs de la norme des résiduels ( $N_{\text{res}}$ ) calculées avec l'équation (1.11) en fonction de la vitesse d'advection. La  $N_{\text{res}}$  dépend principalement de l'écart entre le profil calculé et les points de mesure.

### 5.1.1.3. Estimation des coefficients de diffusion

Les graphiques b et c de la figure 1.7 montrent que l'incurvation du profil de concentration causée par un transport advectif varie en fonction de la valeur de  $D_S$ . En effet, pour une vitesse d'advection donnée, plus  $D_S$  prend une valeur élevée, plus le profil de concentration est rectiligne. À l'inverse, pour un profil de concentration donné, la vitesse d'advection estimée avec l'équation 1.13 dépendra de celle de  $D_S$ . Il en est de même pour la valeur de  $R_{\text{net}}^{\text{soluté}}$  dans l'équation de la diagénèse simplifiée (1.14). Ainsi, l'utilisation d'une mauvaise valeur de  $D_S$  dans cette équation se répercute sur l'évaluation de  $R_{\text{net}}^{\text{soluté}}$ . Afin d'obtenir une estimation juste de  $R_{\text{net}}^{\text{soluté}}$ , il est donc nécessaire de déterminer la valeur de  $D_S$  de façon rigoureuse. Rappelons ici que  $D_S$  dépend principalement du coefficient de diffusion dans l'eau de l'espèce chimique considérée corrigé pour la température in situ ( $D_w$ ; voir l'Équation 1.2)

Dans le cas d'un soluté non-électrolyte comme le CH<sub>4</sub>, deux méthodes sont généralement utilisées pour estimer la valeur de  $D_w$ . La première consiste à exprimer le coefficient de diffusion de façon théorique en fonction de la température, de la taille des molécules en solution et de la viscosité dynamique de l'eau (*e.g.*, Sutherland 1905). On considère alors que le fluide et le soluté sont idéalisés. Le modèle de Sutherland (1905), aussi appelé équation de Stokes-Einstein considère, par exemple, que les molécules d'eau et celles du soluté sont des sphères parfaites. Ce modèle fournit des valeurs de  $D_w$  avec une précision de l'ordre de 20 à 30% (Reid et al. 1977). À l'inverse, l'autre méthode est basée sur des déterminations expérimentales de la valeur de  $D_w$ . Plusieurs études ont mis en évidence une corrélation entre les valeurs de  $D_w$  et le ratio température : viscosité dynamique de l'eau (*e.g.*, Wilke et Chang 1955; Hayduk et Laudie 1974). Cette méthode empirique offre pour sa part une meilleure précision que les expressions théoriques (Boudreau 1997). Un modèle couramment utilisé est celui proposé par Wilke et Chang 1955 puis corrigé par Hayduk et Laudie 1974 :

$$D_w = 4.72 \times 10^{-9} \frac{T}{\mu V_b^{0.6}} \quad (1.15) \text{ Estimation du coefficient de diffusion } (D_w)$$

où T est la température absolue,  $\mu$  est la viscosité dynamique de l'eau, et  $V_b$  est le volume molaire du soluté non-électrolyte

Plus récemment, Jähne et al. 1987 et Oelkers 1991 ont proposé d'autres méthodes empiriques sous la forme d'équations d'Arrhenius pour estimer la valeur de  $D_w$  du CH<sub>4</sub> et d'autres solutés. Ces équations ont été rigoureusement calibrées à l'aide de mesures en laboratoire et dépendent

uniquement de la température et d'une constante propre à chaque soluté qui est l'énergie d'activation de la diffusion en milieu aqueux. Toutes ces méthodes fournissent des valeurs similaires de  $D_w$  pour le CH<sub>4</sub> qui sont comprises entre  $8.9 \times 10^{-6}$  et  $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Dans cette étude, une valeur médiane de  $9.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a été choisie.

La valeur de  $D_w$  pour le CID peut être estimée à partir des équations proposées par Hayduk et Laudie (1974), Jähne et al. (1987) ou Boudreau (1997). Néanmoins, il est nécessaire de considérer les différentes espèces constituant le CID, dont l'importance varie en fonction du pH ambiant. À 4°C quand le pH est inférieur à 6.53 (pK<sub>1</sub> de l'acide carbonique calculé à partir de Plummer et Busenberg 1982), le CO<sub>2</sub> est plus abondant que l'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, et inversement lorsque le pH est supérieur à 6.53. À nos sites d'étude, le pH se situe entre 5.6 et 6.9 ce qui implique que l'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> représente entre 10 et 70% du CID. Sachant que la valeur de  $D_w$  pour le CO<sub>2</sub> ( $1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) est près du double de celle de l'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $6.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ; Zeebe 2011), il est essentiel de calculer rigoureusement les proportions de chacune des espèces afin d'obtenir une valeur juste de  $D_w$  pour le CID. Dans un souci de cohérence, les équations proposées par Zeebe (2011) ont été privilégiées pour calculer cette valeur car cette étude était la seule à proposer des équations pour l'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et le CO<sub>2</sub>.

Dans le cas d'un soluté ionique, l'équation de Nernst-Einstein est couramment utilisée pour calculer les valeurs de  $D_w$  (Li et Gregory 1974; Boudreau 1997) mais il est également possible d'utiliser des relations linéaires (Boudreau 1997). Celles-ci ont été adoptées pour les espèces SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup> étant donné qu'elles fournissent des valeurs similaires à celles calculées à l'aide de l'équation de Nernst-Einstein.

#### 5.1.1.4. Estimation du coefficient de bioirrigation

L'irrigation des sédiments par les organismes benthiques (bioirrigation) est un processus difficile à décrire dans un modèle de transport-réactions. Elle dépend des espèces d'animaux benthiques présentes et de leur abondance (Matisoff et Wang 1998), et varie dans le temps (Gallon et al. 2008) et dans l'espace (Aller 1980; Meysman et al. 2006). Un tel phénomène serait probablement mieux décrit par un modèle tridimensionnel transitoire que par un modèle unidimensionnel simplifié à l'état stationnaire tel que celui défini par l'équation 1.4 (Meysman et al. 2006). Néanmoins, il est important de ne pas augmenter de façon excessive le nombre de paramètres ajustables dans les modèles car cela peut engendrer des erreurs qui se compensent et

qui, de ce fait, sont invisibles aux yeux de l'utilisateur (Meile et al. 2001). La façon de représenter la bioirrigation est encore en cours de développement dans les modèles de transport-réactions (Paraska et al. 2014) mais l'équation adoptée par Boudreau (1984) et Emerson et al. (1984), *i.e.*, l'équation 1.4, offre pour le moment le meilleur compromis entre simplicité et justesse pour un modèle unidimensionnel (Wang et Van Cappellen 1996; Berg et al. 1998; Fossing et al. 2000; Koretsky et al. 2002; Meile et al. 2005; Feyte et al. 2012; Dale et al. 2013; Couture et al. 2016).

Il est important de considérer la bioirrigation dans les modèles de transport-réactions car elle peut jouer un rôle clef dans les échanges des solutés à l'IES (Van Cappellen et Wang 1996; Meile et al. 2005). La figure 1.9 illustre l'effet de la bioirrigation sur un profil montrant une augmentation de la concentration du CH<sub>4</sub> en fonction de la profondeur dans les eaux porales. En absence de bioirrigation, le CH<sub>4</sub> s'échappe des sédiments uniquement via la diffusion (Figure 1.9a). L'ajout de la bioirrigation à la diffusion (Figure 1.9b) a pour effet d'augmenter la quantité de CH<sub>4</sub> exportée vers la colonne d'eau en générant un flux de CH<sub>4</sub> additionnel via la bioirrigation ( $J_I$ ). Cette observation s'applique également aux flux de solutés de la colonne d'eau vers le sédiment lorsque la concentration du soluté est plus élevée dans la colonne d'eau. La bioirrigation est notamment un processus qui influence de façon majeure l'échange d'O<sub>2</sub> à l'IES et contribue à favoriser l'oxydation d'espèces réduites dans les sédiments sous-jacents à cette interface (Meile et al. 2005).

Dans le cadre de cette thèse, l'expression du coefficient de bioirrigation ( $\alpha_{\text{Irrigation}}$ ) est fonction du coefficient de diffusion du soluté et d'autres paramètres qui sont liés à la densité de la population locale d'irrigateurs benthiques (voir la sous-section 2.4 et l'équation 2.5 de l'article 1). La valeur de  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  au bassin A du lac Tantaré ( $0.064 \times D_S$ ) a été estimée par Alfaro-De La Torre et Tessier (2002) à partir de l'inventaire des organismes benthiques disponible dans la littérature (Hare et al. 1994) et de l'équation 2.5. En revanche, un tel inventaire n'est pas disponible pour le bassin B et la valeur de  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  pour ce bassin a dû être contrainte au cours des calculs de modélisation inverse pour obtenir des vitesses nettes de réactions pour le CH<sub>4</sub> et le CID qui soient cohérentes avec celles des réactions de dégradation de la MO (voir la sous-section 2.4 et le paragraphe 4.1.2 de l'article 1 pour plus de détails). Enfin, j'ai présumé que la bioirrigation pouvait être négligée au lac Bédard en raison de la période prolongée d'anoxie des eaux profondes dans ce lac.

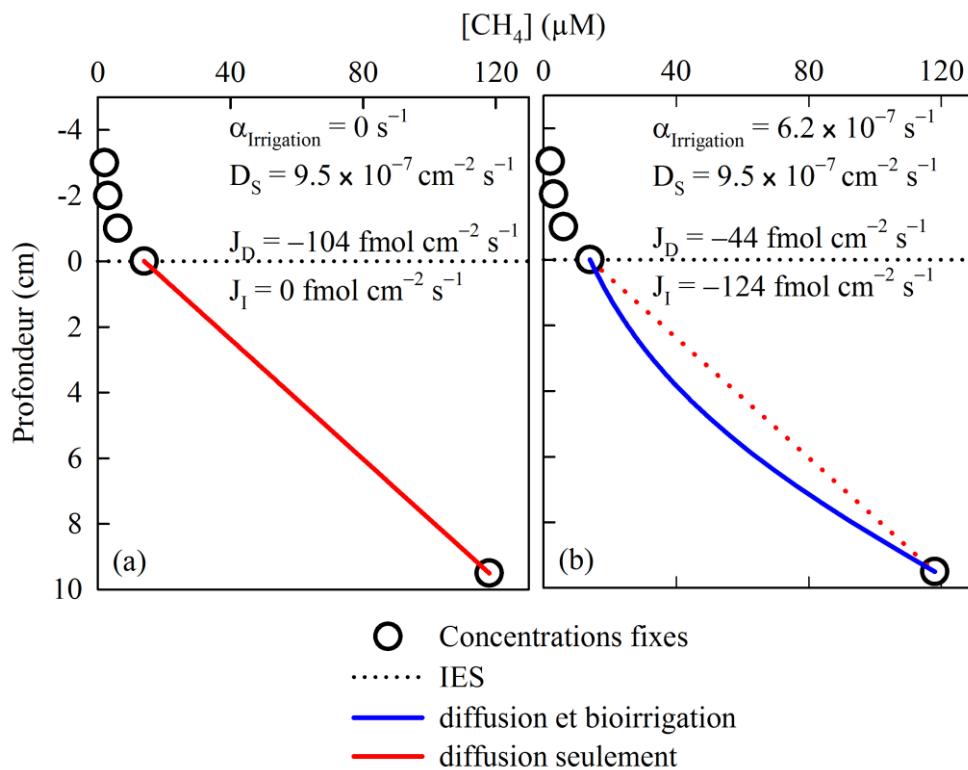


Figure 1.9. Profils théoriques de la concentration du  $\text{CH}_4$  en absence et en présence de bioirrigation

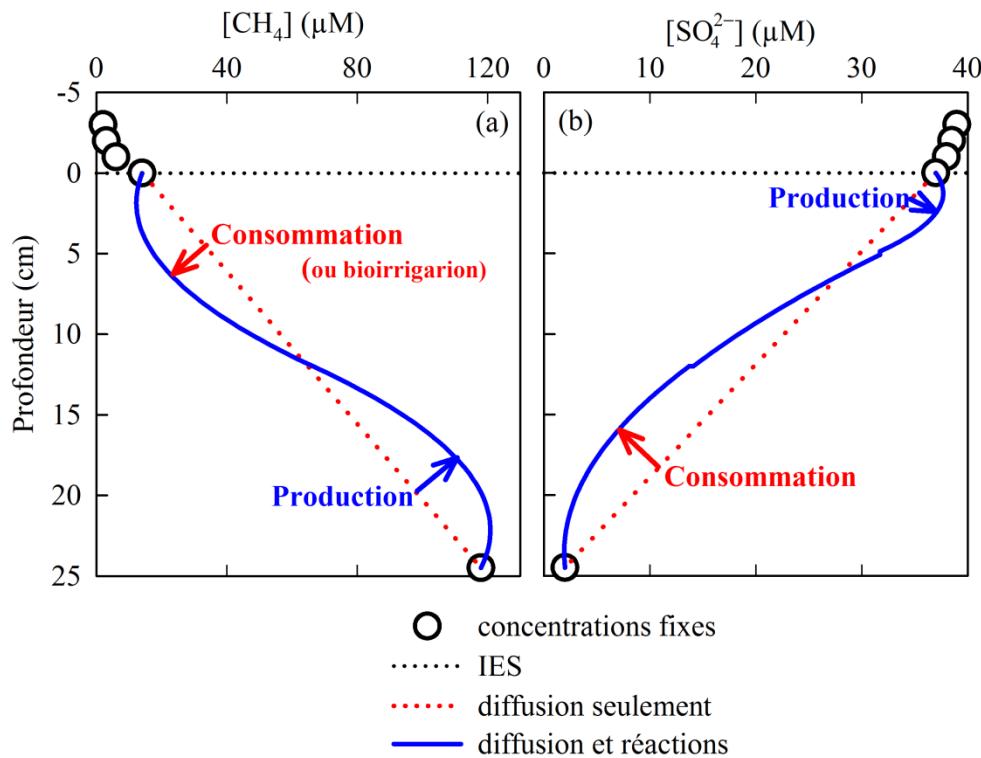
La figure 1.9 illustre les profils théoriques de la concentration du  $\text{CH}_4$  soumis uniquement à la diffusion (a) et soumis à la diffusion et la bioirrigation (b). L'interface eau-sédiment (IES) est indiquée par la ligne pointillée. Les valeurs des coefficients de bioirrigation ( $\alpha_{\text{Irrigation}}$ ) et de diffusion ( $D_S$ ), ainsi que celles du flux diffusif ( $J_D$ ) et du flux de bioirrigation ( $J_I$ ) sont données pour chaque cas. Notez que la somme des flux ( $J_D + J_I$ ) est plus importante d'environ 60% lorsque la bioirrigation est active dans cet exemple.

### **5.1.2. Estimation des vitesses nettes des réactions**

À l'image de l'advection et de la bioirrigation, les réactions qui produisent et consomment un soluté influencent la forme de son profil de concentration dans les eaux porales (Figure 1.10). La forme du profil dépend de la vitesse nette et du type des réactions qui peuvent soit produire soit consommer le soluté. Par exemple, lorsque la concentration augmente avec la profondeur, une forme concave vue par le haut témoigne d'une consommation (Figure 1.10a).

La figure 1.11 présente la moyenne ( $n = 3$ ) des profils mesurés et les profils modélisés de la concentration du CH<sub>4</sub> et du CID au bassin A du lac Tantaré en octobre 2015. L'examen attentif des profils mesurés révèle plusieurs zones de formes distinctes. Vue d'en haut le profil de CH<sub>4</sub> laisse paraître une zone discrètement concave dans les trois premiers centimètres, sous laquelle se trouve une zone convexe dont le point culminant se situe autour de 5 cm de profondeur. Ces observations suggèrent que le CH<sub>4</sub> est consommé jusqu'à 3 cm de profondeur et qu'il est produit sous cet horizon avec le taux le plus élevé autour de 5 cm de profondeur. De la même façon, on distingue une zone nettement convexe dans les dix premiers cm du profil de CID qui révèle une production de CID et, et sous celle-ci, une zone légèrement concave qui témoigne d'une consommation (Figure 1.11). Ces conjectures peuvent être traduites en données quantitatives via la modélisation inverse. Les processus de transport ayant été circonscrits tel qu'expliqués ci-dessus, l'équation de la diagénèse simplifiée (1.14) peut être résolue afin de prédire les valeurs des  $R_{\text{net}}^{\text{soluté}}$  à partir des variations observées dans les profils de concentration.

Cet exercice est décrit ci-dessous pour les profils présentés à la figure 1.11. Les résultats de ce calcul prédit notamment qu'il y a une zone de consommation nette de CH<sub>4</sub> entre 0 et 3.6 cm de profondeur ( $Z_1$ ) au bassin A du lac Tantaré en octobre 2015 (Figure 1.11a), sous laquelle se trouvent deux zones de production nette ( $Z_2$  et  $Z_3$ ). On peut également noter que la vitesse nette des réactions la plus élevée se situe dans la zone  $Z_2$  comprise entre 3.6 et 7.2 cm de profondeur. La figure 1.11b montre par ailleurs que le CID est produit dans les zones  $Z_1$  et  $Z_2$  déjà définies, et consommé dans la  $Z_3$ . En général, les zones de production et de consommation de CH<sub>4</sub> et de CID à toutes les saisons d'échantillonnage et aux trois sites d'étude sont organisées d'une manière très similaire à celles présentées ici (voir les Figures 2.4, 2.5, 3.2 et 4.1).



**Figure 1.10.** Profils théoriques de la concentration en  $\text{CH}_4$  (a) et  $\text{SO}_4^{2-}$  (b) lorsque ces espèces sont impliquées dans des réactions

Profils théoriques de la concentration en  $\text{CH}_4$  (a) et  $\text{SO}_4^{2-}$  (b) lorsque ces espèces participent (courbe continue) ou ne participent pas (courbe pointillée) à des réactions dans les sédiments. L'interface eau-sédiment (IES) est indiquée par la ligne horizontale pointillée. Dans le cas où la concentration augmente avec la profondeur (a), les profils concave et convexe vus par le haut indiquent respectivement une zone de consommation (rouge) et de production (bleu). À l'inverse, dans le cas où la concentration diminue avec la profondeur (b), les profils concave et convexe observés par le bas indiquent respectivement une zone de consommation (rouge) et une zone de production (bleu).

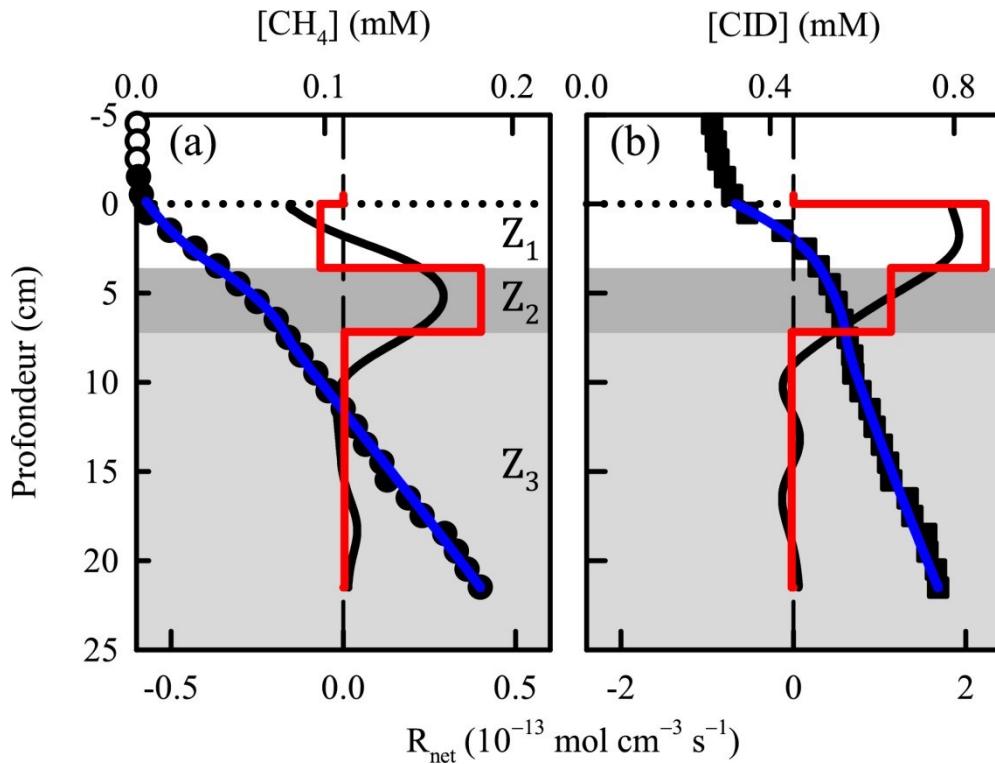


Figure 1.11. Exemples de profils mesurés et modélisés de la concentration de CH<sub>4</sub> et de CID

Comparaison des profils calculés (lignes bleues) et des profils mesurés moyens (symboles) pour les concentrations en CH<sub>4</sub> (a) et CID (b) au bassin A du lac Tantaré en octobre 2015. Les variations verticales des valeurs du R<sub>net</sub><sup>soluté</sup> estimées à l'aide des codes PROFILE et REC sont respectivement représentées par les lignes continues rouges et noires. L'interface eau-sédiment (IES) est indiquée par la ligne pointillée. Les zones grisées et blanches délimitent des zones de production et de consommation numérotées de Z<sub>1</sub> à Z<sub>3</sub>.

À deux exceptions près discutées dans les articles, on note systématiquement une zone de consommation nette de CH<sub>4</sub> dans les premiers centimètres sous l'IES, sous laquelle une ou deux zone(s) de production de CH<sub>4</sub> sont présentes selon les profils considérés. La section ci-après illustre comment ces résultats peuvent servir à quantifier les voies de minéralisation de la MO.

## 5.2. Voies de minéralisation de la MO en milieu sédimentaire lacustre

Dans cette sous-section, les valeurs de  ${}^aR_{net}^{soluté}$  estimées par modélisation inverse et rapportées aux tableaux 1.6, 2.2, 3.2 et 4.2 sont d'abord utilisées pour quantifier les vitesses des réactions de dégradation de la MO (Tableaux 2.1 et 3.1). Ces informations servent par la suite d'intrants dans l'équation de transport-réactions (1.9) pour simuler les profils du δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> et du δ<sup>13</sup>C-CID. Cette procédure permet de préciser la contribution relative des deux voies méthanogéniques et d'estimer les facteurs de fractionnement spécifiques à chaque réaction dans chacun des lacs. L'état d'oxydation du carbone (EOC) des substrats à l'origine de la méthanolécèse sera enfin évalué à partir des résultats de la modélisation des profils de concentration et du δ<sup>13</sup>C du CH<sub>4</sub> et du CID.

### 5.2.1. La méthanolécie et l'oxydation de la MO

Dans les deux bassins du lac Tantaré, la zone de méthanolécie s'étend entre l'IES et au plus 7 cm de profondeur. Les résultats de la modélisation inverse et des calculs thermodynamiques décrits au paragraphe 4.1.2 de l'article 1, suggèrent que l'O<sub>2</sub> transporté dans les sédiments par diffusion et bioirrigation, de même que le Fe(III) et le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> contribuent ensemble à l'oxydation du CH<sub>4</sub> dans cette zone. En prenant en compte la stoechiométrie des réactions de méthanolécie et d'oxydation de la MO ainsi que le taux de consommation de chacun des AE mentionnés, les contributions respectives de ces derniers à l'oxydation de la MO et du CH<sub>4</sub> ont pu être estimées. Il s'avère que les valeurs de R<sub>net</sub> de l'O<sub>2</sub> sont plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles du Fe(III) et du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Table 2.2), ce qui indique que l'O<sub>2</sub> est de loin l'oxydant principal pour l'oxydation de la MO et du CH<sub>4</sub>.

L'équation 2.14 de l'article 1, permet de déterminer la différence (*D*) entre la vitesse de production du CID et la somme des vitesses de consommation des oxydants au cours des réactions d'oxydation de la MO et du CH<sub>4</sub> lorsqu'on néglige la méthanolécie dans la zone de

méthanotrophie. Si on définit le terme  ${}^aR_{net}^{Ox}$  comme étant la somme de  ${}^aR_{net}^{O_2}$ ,  $\frac{1}{4} {}^aR_{net}^{Fe(III)}$  et  $2 {}^aR_{net}^{SO_4^{2-}}$ , cette équation devient:

$$D = {}^aR_{net}^{CID} - {}^aR_{net}^{CH_4} + {}^aR_{net}^{Ox}$$

(1.16) Différence ( $D$ ) entre le taux de production de CID et la somme des taux de consommation des accepteurs d'électrons

où  ${}^aR_{net}^{CID}$ ,  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  et  ${}^aR_{net}^{Ox}$  sont respectivement les vitesses nettes des réactions du CID, du CH<sub>4</sub> et des AE intégrées sur toute la zone de méthanotrophie.

Les vitesses nettes des réactions impliquant le CH<sub>4</sub> ( ${}^aR_{net}^{CH_4}$ ) ainsi que celles impliquant le CID ( ${}^aR_{net}^{CID}$ ) et les oxydants ( ${}^aR_{net}^{Ox}$ ) intégrées sur toute la zone de méthanotrophie sont rapportées au tableau 1.6 pour les diverses dates d'échantillonnage, à l'exception de celles d'octobre 2006 au bassin B du lac Tantaré et d'octobre 2015 au lac Bédard et ce, en raison de l'absence de méthanotrophie dans ces deux cas (voir la sous-section 3.2 de l'article 1 et l'annexe B de l'article 3). Ce tableau montre que la valeur de  $D$  est négative dans trois cas sur quatre, ce qui indique que le taux de consommation des oxydants est généralement suffisant pour soutenir les taux d'oxydation de la MO et du CH<sub>4</sub>. Les cas où  $D$  prend une valeur positive (bassin B du lac Tantaré en octobre 2011 et 2014) sont discutés ci-après. Le fait que la valeur de  $D$  soit différente de 0 indique qu'il existe un déséquilibre entre le taux de production du CID et le taux de consommation des AE (Tableau 1.6). Une partie de ce déséquilibre peut notamment s'expliquer par des imprécisions dans l'estimation de  ${}^aR_{net}^{Ox}$  ou par l'incertitude sur le coefficient de bioirrigation ( $\alpha_{Irrigation}$ ) tel qu'argumenté au paragraphe 4.1.2 de l'article 1.

**Tableau 1.6.** Différence ( $D$ ) et gamme des vitesses nettes des réactions du CH<sub>4</sub>, CID et des oxydants importants dans l'intégralité de la zone de méthanotrophie pour chaque saison d'échantillonnage aux deux bassins du lac Tantaré

Site d'étude ([O <sub>2</sub> ] en mg L <sup>-1</sup> )	${}^aR_{net}^{CID}$	${}^aR_{net}^{CH_4}$ (fmol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	${}^aR_{net}^{Ox}$	$D$
Tantaré A	septembre–octobre <sup>a</sup> (2.5–4.6)	803 à 1391	-25 à -91	-1206 à -2 685
	juillet <sup>b</sup> (6.0)	784	-73	-3535
Tantaré B	octobre <sup>c</sup> (0–0.4)	548 et 570	-115 et -375	-125 et -290
	juillet <sup>d</sup> (4.1)	1760	-154	-2131

<sup>a</sup> Valeurs obtenues pour quatre dates d'échantillonnage : 2004, 2005, 2006 et 2015

<sup>b</sup> Valeurs obtenues pour une date d'échantillonnage : 2012

<sup>c</sup> Valeurs obtenues pour deux dates d'échantillonnage : 2011 et 2014

<sup>d</sup> Valeurs obtenues pour une date d'échantillonnage : 2007

Une valeur négative de  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  n'implique pas que la production de CH<sub>4</sub> soit négligeable dans la zone de méthanotrophie. Lorsque le CH<sub>4</sub> est à la fois produit et consommé dans cette zone, la méthanotrophie totale doit alors surpasser la vitesse nette de consommation du CH<sub>4</sub> donnée par la valeur de  ${}^aR_{net}^{CH_4}$ . Le CH<sub>4</sub> qui est oxydé en surplus de celui donné par la valeur de  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  implique une consommation d'AE, qui a pour conséquence d'augmenter la valeur de  $D$ .

L'occurrence d'une production de CH<sub>4</sub> dans la zone de méthanotrophie n'explique cependant pas que la vitesse de consommation d'oxydants soit inférieure à celle de l'oxydation de la MO et du CH<sub>4</sub> ( $D > 0$ ; Tableau 1.6) en octobre 2011 et 2014 au bassin B du lac Tantaré. Dans les articles ci-après, il est proposé à partir de la littérature (Keller et Bridgham 2007; Galand et al. 2010) que des substances humiques puissent en condition anaérobie contribuer à la méthanotrophie en tant qu'AE complémentaires. Si tel était le cas, les valeurs de  $D$  obtenues en octobre 2011 et 2014 seraient alors plus proches de zéro. De plus, cela pourrait également expliquer en partie les valeurs de  $D$  excessivement négatives au début de l'été dans les deux bassins du lac Tantaré. En effet, il a été démontré que les acides humiques sont des AE régénérables suite à l'injection d'O<sub>2</sub> dans des sédiments anoxiques (Klüpfel et al. 2014). Ainsi, la bioirrigation des sédiments avec de l'eau riche en O<sub>2</sub> au début de l'été pourrait favoriser la régénération du pouvoir oxydatif des substances humiques qui seraient utilisées plus tard au cours de la saison lorsque l'O<sub>2</sub> et les autres oxydants viennent à manquer.

En résumé, bien que l'O<sub>2</sub> soit de loin l'AE principal pour l'oxydation du CH<sub>4</sub> et de la MO dans les sédiments des deux bassins du lac Tantaré, le Fe(III), le SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et, peut-être aussi des substances humiques, sont également impliqués dans ce processus. En particulier, la méthanotrophie couplée à la réduction du Fe(III) et du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (r5 et r7 dans la Tableau 2.1) est théoriquement favorable selon la thermodynamique dans les conditions *in situ* et ne peut être ignorée. Les résultats de cette étude suggèrent que la méthanotrophie couplée à la réduction de substances humiques pourrait aussi s'avérer non négligeable sous certaines conditions fortement réductrices.

### 5.2.2. La méthanogenèse

L'avis de la communauté scientifique a récemment évolué en ce qui concerne l'importance relative des deux principales voies de méthanogenèse dans les sédiments du milieu aquatique continental, soit l'acétoclastie et l'hydrogénotrophie. Certains auteurs considéraient que la méthanogenèse dans ce type de milieu se produisait essentiellement via l'acétoclastie (Whiticar 1999; Nusslein et Conrad 2000) mais on admet désormais que les proportions des deux voies méthanogéniques peuvent être très variables d'un environnement à l'autre en fonction de la température locale ou de la qualité de la matière organique disponible (Jones et al. 1982; Lansdown et al. 1992; Schulz et Conrad 1995; Chasar et al. 2000; Hornibrook et al. 2000; Conrad et al. 2009; Conrad et al. 2010).

Dans les sédiments des trois bassins lacustres étudiés, les signatures isotopiques du CH<sub>4</sub> et du CID sont caractéristiques d'une méthanogenèse hydrogénotrophique (voir la sous-section 4.2 de la synthèse). Une quantification précise de la proportion relative des deux voies méthanogéniques peut être obtenue par la modélisation des profils du δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> et du δ<sup>13</sup>C-CID décrite au paragraphe 4.1.3 de l'article 2 et à l'annexe B de l'article 3. Les résultats de cette approche montrent sans équivoque qu'à nos trois sites d'étude la méthanogenèse se produit entièrement (~100%) via l'hydrogénotrophie. Ce constat corrobore la littérature qui soutient qu'une telle situation est courante dans les environnements peu productifs où les sédiments sont dépourvus de MO labile (Hornibrook et al. 1997; Chasar et al. 2000; Hornibrook et al. 2000).

Le travail de modélisation réalisé montre qu'il existe généralement deux zones où seules la fermentation ( $r_1$ ) et l'hydrogénotrophie ( $r_3$ ) sont actives dans les sédiments des trois bassins lacustres étudiés. Dans la zone située au-dessus de 8–10 cm de profondeur, j'estime, à partir des valeurs de  $R_{net}^{CH_4}$  et de  $R_{net}^{CID}$  rapportées aux tableaux 2.2, 3.2 et 4.2, que la majorité de la production du CH<sub>4</sub> (≥ 64–91%) dans la colonne de sédiment entre l'IES et 24 cm de profondeur est simultanée à une production de CID. On note d'ailleurs que les valeurs de  $R_{net}^{CH_4}$  sont systématiquement 1.5 à 4 fois supérieures à celles de  $R_{net}^{CID}$  dans cette zone où seule la fermentation méthanogénique intervient. L'origine de ce déséquilibre est discutée au paragraphe 5.2.3 ci-dessous. Par contre, dans la zone qui s'étend de 8–10 cm à 24 cm de profondeur, la production du reste du CH<sub>4</sub> (9–36%) généré dans la colonne sédimentaire de 24 cm est accompagnée d'une consommation équivalente de CID. Cette dernière observation

indique que l'hydrogénotrophie est la seule réaction active sous 8–10 cm et qu'il n'y a pas de production de CID ni de H<sub>2</sub> via la fermentation ( $r_1$ ) dans cette zone. Ces constats couplés à celui d'une concentration de CID croissante avec la profondeur (*e.g.*, Figure 1.11b) suggèrent que le CID utilisé comme substrat pour la méthanogénèse sous 8–10 cm de profondeur provient des sédiments sous-jacents à ceux considérés dans cette étude, *c'est-à-dire* des sédiments situés sous 24 cm de profondeur. Cela représente une quantité non négligeable de la production du CH<sub>4</sub> par hydrogénotrophie pour laquelle l'origine des substrats, *i.e.*, le CID et le H<sub>2</sub>, n'a pas pu être clairement identifiée dans le cadre de cette thèse.

### 5.2.3. Substrats organiques à l'origine de la méthanogenèse

La production de CH<sub>4</sub> via la fermentation de glucides sous la formulation CH<sub>2</sub>O (ou C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) couplée à l'hydrogénotrophie ne peut pas, à elle seule, produire davantage de CH<sub>4</sub> que de CID comme observé dans les sédiments à nos sites d'étude. Pour ce faire, une source de H<sub>2</sub> additionnelle à celle découlant de la fermentation de glucides est requise. Deux autres sources potentielles de H<sub>2</sub> sont discutées à la sous-section 4.2 de l'article 2. Du H<sub>2</sub> pourrait notamment être produit lors de la ré-oxydation du soufre réduit en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> par le Fe(III) (Mills et al. 2016). Bien que cette réaction puisse se produire dans les sédiments étudiés, une analyse quantitative des données montre qu'elle ne fournirait pas suffisamment de H<sub>2</sub> pour soutenir les vitesses estimées de production de CH<sub>4</sub>. Ainsi, la fermentation de substrats organiques plus réduits que CH<sub>2</sub>O constitue l'hypothèse la plus probable pour expliquer le déséquilibre quantifié entre la production de CH<sub>4</sub> et celle de CID. À partir des valeurs de R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> et de R<sub>net</sub><sup>CID</sup> rapportées dans les intervalles de profondeur situés au-dessus de 8–10 cm de profondeur où seule la fermentation méthanogénique intervient, il est possible d'estimer l'EOC théorique des substrats à l'origine de la production de CH<sub>4</sub>. Cette procédure, décrite en détails au paragraphe 4.2.2 de l'article 2 et à la sous-section 4.3 de l'article 3, montre que l'EOC des substrats pour la méthanogénèse est très négatif dans les sédiments à nos trois sites d'étude. Des valeurs de  $-1.21 \pm 0.25$  et de  $-1.87$  ont respectivement été estimées pour les sédiments des bassins A et B du lac Tantaré, et une valeur de  $-0.85$  pour ceux du lac Bédard. La valeur rapportée pour le bassin B du lac Tantaré est proche de celle des acides ou alcools gras à 16 C, soit respectivement  $-1.75$  et  $-2.00$ , lesquels sont des composés omniprésents dans les sédiments lacustres (Cranwell 1981; Matsumoto 1989). Bien que moins négatives, les valeurs trouvées de l'EOC des substrats pour la méthanogenèse dans les

deux autres bassins demeurent aussi résolument différents de celui de CH<sub>2</sub>O, en l'occurrence zéro. Par conséquent, représenter la MO à l'origine de la fermentation par l'expression CH<sub>2</sub>O dans les modèles de transport-réactions pourrait engendrer une sous-estimation de la production de CH<sub>4</sub> dans les sédiments des lacs boréaux.

### **5.3. Sensibilité des voies de minéralisation de la MO sédimentaire aux concentrations en O<sub>2</sub> dans l'hypolimnion**

Les résultats de modélisation montrent clairement que les vitesses des diverses voies de minéralisation de la MO dans les sédiments diffèrent entre les deux bassins adjacents du lac Tantaré. En effet, dans le bassin oxygéné en permanence (bassin A), les vitesses des réactions de méthanolégénèse et de fermentation de la MO sont bien moins élevées que dans le bassin occasionnellement anoxique (bassin B ; Tableau 2.3). À l'inverse, la vitesse d'oxydation de la MO est généralement plus faible et une plus petite proportion de CH<sub>4</sub> (~20%) est oxydée dans les sédiments du bassin B que dans ceux du bassin A, où environ la moitié du CH<sub>4</sub> produit est oxydé dans les sédiments. Par conséquent, le flux de CH<sub>4</sub> à travers l'IES vers la colonne d'eau du bassin B est jusqu'à un ordre de grandeur plus élevé que celui du bassin A. Dans ce contexte, les sédiments exportent généralement plus de CH<sub>4</sub> que de CID vers la colonne d'eau lorsque l'hypolimnion est occasionnellement anoxique alors qu'ils fournissent jusqu'à dix fois plus de CID que de CH<sub>4</sub> lorsque l'hypolimnion est oxygéné en permanence. Les résultats obtenus pour les sédiments du lac Bédard, dont l'hypolimnion est anoxique pendant la majorité de la saison estivale, confirment en outre la tendance observée aux deux autres sites d'étude (annexe B de l'article 3). En effet, les réactions de fermentation et de méthanolégénèse sont responsables de la totalité de la MO minéralisée dans les sédiments de ce bassin et 100% du CH<sub>4</sub> produit dans les sédiments s'échappe vers la colonne d'eau.



## 6. CONCLUSION

---

### 6.1. Avancement des connaissances

Cette thèse se démarque par son approche intégrative de la modélisation du transport réactif des solutés clefs impliqués dans le cycle du CH<sub>4</sub> dans les sédiments de trois bassins lacustres, un oxygéné en permanence, un occasionnellement anoxique pour une période de courte durée et une autre anoxique pendant la majeure partie de la saison estivale. Les voies de minéralisation de la MO via l'oxydation, la fermentation, la méthanogénèse et la méthanolotrophie ont notamment pu être quantifiées à partir des vitesses nettes des réactions du CH<sub>4</sub>, du CID, de l'O<sub>2</sub>, du Fe et du SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> déterminées par modélisation. Il est démontré entre autres que l'O<sub>2</sub> est l'AE principal pour l'oxydation de la MO et du CH<sub>4</sub> dans les sédiments lacustres étudiés.

Dans les sédiments du bassin dont l'hypolimnion est occasionnellement anoxique, la fermentation et la méthanogénèse sont les principales réactions de minéralisation de la MO. À l'inverse, dans les sédiments du bassin dont l'hypolimnion est constamment oxygéné, l'oxydation de la MO et la méthanolotrophie sont dominantes. Par conséquent, les sédiments du bassin occasionnellement anoxique exportent généralement plus de CH<sub>4</sub> que de CID vers la colonne d'eau alors que ceux du bassin constamment oxygéné sont principalement une source de CID pour la colonne d'eau. Les résultats obtenus pour ces deux bassins illustrent qu'un petit changement de la concentration en O<sub>2</sub> dans l'hypolimnion peut altérer de façon significative l'importance des voies de minéralisation de la MO et le devenir du CH<sub>4</sub> dans les sédiments des lacs boréaux.

À l'aide d'une équation de transport-réactions, les profils du δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> et du δ<sup>13</sup>C-CID ont pu être simulés en prenant en compte les taux de chacune des réactions de minéralisation de la MO. Cet exercice, réalisé pour la première fois pour des sédiments lacustres, révèle entre autres que la quasi-totalité du CH<sub>4</sub> est produit via l'hydrogénotrophie aux trois sites d'étude. Cette approche a de plus permis de contraindre les facteurs de fractionnement isotopique *in situ* et de suggérer que la valeur de ceux-ci peut varier le long de la colonne sédimentaire contrairement à ce qui est généralement considéré (articles 2 et 3).

La modélisation des profils de concentration et du  $\delta^{13}\text{C}$  du CH<sub>4</sub> et du CID a permis d'estimer, pour la première fois, l'EOC des substrats organiques qui fermentent dans les sédiments et de remettre en question la représentation la plus commune de la MO dans les modèles de transport-réactions appliqués aux sédiments lacustres. Ces résultats suggèrent que des composés organiques réduits (EOC < -0.8) comme, par exemple, des acides ou des alcools gras représentent plus adéquatement les substrats pour la méthanolisation que CH<sub>2</sub>O dans les sédiments des sites de cette étude. En effet, les valeurs estimées d'EOC des substrats sont comprises entre -1.87 et -0.85 ce qui est très différent de l'EOC de CH<sub>2</sub>O, soit zéro. Si ce constat se vérifie dans un plus grand nombre d'environnements sédimentaires lacustres diversifiés, il serait souhaitable de réviser la formulation actuelle de la MO disponible pour la minéralisation dans les modèles géochimiques afin d'améliorer les prédictions concernant le cycle du CH<sub>4</sub> en milieu aquatique continental.

## 6.2. Perspectives

L'exercice de modélisation des profils du  $\delta^{13}\text{C}$  du CH<sub>4</sub> et du CID développé dans cette étude s'est montré utile pour quantifier les voies de minéralisation de la MO. Divers aspects du cycle du CH<sub>4</sub> dans les sédiments des lacs étudiés demeurent toutefois inexplicables comme l'origine des substrats de l'hydrogénotrophie, soit le CID et le H<sub>2</sub> sous la profondeur de 10 cm dans les sédiments. Le CID étant généralement abondant dans les sédiments lacustres, la vitesse de méthanogenèse devrait principalement dépendre de la disponibilité du H<sub>2</sub> dans les sédiments. Il est ainsi capital d'identifier son origine afin d'affiner notre compréhension des réactions de fermentation et de mieux prédire l'altération de ces dernières lorsque les contraintes environnementales changent. L'application d'une procédure de modélisation similaire à celle adoptée pour les profils du  $\delta^{13}\text{C}$  à des profils de la signature isotopique de l'hydrogène du CH<sub>4</sub> ( $\delta^2\text{H-CH}_4$ ) permettrait éventuellement d'élucider cette énigme.

Il serait également pertinent d'étudier un plus grand nombre de sites et de prélever des échantillons à toutes les saisons, notamment pendant la période hivernale pour laquelle très peu de données sont disponibles présentement, et ce, autant en zone littorale que dans les bassins profonds. Ces études complémentaires permettraient de vérifier si les conclusions de cette thèse peuvent être généralisées et qu'elles s'appliquent à toutes les saisons. De plus, il serait pertinent de mieux quantifier l'impact de la bioirrigation sur le cycle du CH<sub>4</sub> dans les sédiments lacustres car, tel que mentionné au paragraphe 4.1.2 de l'article 1, l'influence de ce processus sur les flux de CH<sub>4</sub> à l'interface eau-sédiment est majeure.

Par ailleurs, l'approche de modélisation décrite dans cette thèse est sous la contrainte d'un état stationnaire. Bien qu'il soit justifié d'appliquer cette hypothèse dans le cadre de la présente étude (voir la sous-section 3.2 de l'article 1), les systèmes naturels n'observent jamais un état stationnaire parfait (Boudreau 1997). Une avenue de recherche pertinente serait donc d'utiliser un modèle transitoire de transport-réactions multi-composants suivant l'approche de Wang et Van Cappellen (1996) pour prédire l'altération du cycle du CH<sub>4</sub> lacustre sous divers scénarios de changements environnementaux. Un tel outil, le modèle MATSEDLAB, a déjà été développé pour décrire les cycles du Fe, de l'As, ou du S sans la contrainte d'un état stationnaire (Couture et al. 2010a; Couture et al. 2016). Il serait ainsi judicieux d'intégrer dans un tel modèle les réactions de méthanogénèse et de méthanolotrophie ainsi que leurs effets sur la composition

isotopique du CH<sub>4</sub> et du CID discutés en détails dans cette thèse. Un tel développement permettrait entre autres de prédire l'effet sur la méthanogenèse et la méthanolotrophie des variations de la concentration en O<sub>2</sub> dans l'hypolimnion (Foley et al. 2012) ou du flux de MO à l'IES (Weyhenmeyer et al. 2015; de Wit et al. 2016; Finstad et al. 2016) découlant du réchauffement planétaire.

## 7. BIBLIOGRAPHIE

---

- Adler, M., W. Eckert, and O. Sivan. 2011. Quantifying rates of methanogenesis and methanotrophy in Lake Kinneret sediments (Israel) using pore-water profiles. Limnol. Oceanogr. 56: 1525-1535.
- Alfaro-De La Torre, M. C., and A. Tessier. 2002. Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. Geochim. Cosmochim. Acta 66: 3549–3562.
- Aller, R. C. 1978. The effects of animal-sediment interactions on geochemical processes near the sediment-water interface, p. 157-172. Estuarine Interactions. Academic Press.
- Aller, R. C. 1980. Quantifying solute distributions in the bioturbated zone of marine sediments by defining an average microenvironment. Geochim. Cosmochim. Acta 44: 1955-1965.
- Aller, R. C. 2014. Sedimentary diagenesis, depositional environments, and benthic fluxes, p. 293-334. In H. Holland and K. Turekian [eds.], Treatise on Geochemistry. Elsevier.
- Aller, R. C., and J. Y. Yingst. 1978. Biogeochemistry of the tube-dwellings: a study of the sedentary polychaete *Amphirite ornata* (Leidy). J. Mar. Res. 36: 201-254.
- Alperin, M. J., D. B. Albert, and C. S. Martens. 1994. Seasonal variations in production and consumption rates of dissolved organic carbon in an organic-rich coastal sediment. Geochim. Cosmochim. Acta 58: 4909-4930.
- Alperin, M. J., and T. M. Hoehler. 2010. Anaerobic methane oxidation by archaea/sulfate-reducing bacteria aggregates: 1. Thermodynamic and physical constraints. Am. J. Sci. 309: 869-957.
- Alperin, M. J., W. S. Reeburgh, and M. J. Whiticar. 1988. Carbon and hydrogen isotope fraction resulting from anaerobic methane oxidation. Global Biogeochem. Cycles 2: 279-288.
- Alstad, K. P., and M. J. Whiticar. 2011. Carbon and hydrogen isotope ratio characterization of methane dynamics for Fluxnet Peatland Ecosystems. Org. Geochem. 42: 548-558.
- Andresen, C. G., M. J. Lara, C. E. Tweedie, and V. L. Lougheed. 2017. Rising plant-mediated methane emissions from arctic wetlands. Glob Chang Biol 23: 1128-1139.
- Arndt, S., B. B. Jørgensen, D. E. LaRowe, J. J. Middelburg, R. D. Pancost, and P. Regnier. 2013. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. Earth-Sci. Rev. 123: 53-86.
- Arning, E. T., W. van Berk, and H.-M. Schulz. 2016. Fate and behaviour of marine organic matter during burial of anoxic sediments: Testing CH<sub>2</sub>O as generalized input parameter in reaction transport models. Mar. Chem. 178: 8-21.
- Bastviken, D., J. Cole, M. Pace, and L. Tranvik. 2004. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. Global Biogeochem. Cycles 18.

- Bastviken, D., J. J. Cole, M. L. Pace, and M. C. Van de Bogert. 2008. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH<sub>4</sub> emissions. *J. Geophys. Res.* 113, doi: 10.1029/2007jg000608.
- Bastviken, D., J. Ejlersson, and L. Tranvik. 2002. Measurement of methane oxidation in lakes: A comparison of methods. *Environmental Science & Technology* 36: 3354-3361.
- Bastviken, D., L. J. Tranvik, J. A. Downing, P. M. Crill, and A. Enrich-Prast. 2011. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science* 331: 50.
- Beal, E. J., C. H. House, and V. J. Orphan. 2009. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation. *Science* 325: 184-187.
- Beer, J., and C. Blodau. 2007. Transport and thermodynamics constrain belowground carbon turnover in a northern peatland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71: 2989-3002.
- Berelson, W. M., M. Prokopenko, F. J. Sansone, A. W. Graham, J. McManus, and J. M. Bernhard. 2005. Anaerobic diagenesis of silica and carbon in continental margin sediments: Discrete zones of TCO<sub>2</sub> production. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 4611-4629.
- Berg, P., N. Risgaard-Petersen, and S. Rysgaard. 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1500-1510.
- Bergeron, J. 2014. Géochimie des terres rares dans les sédiments d'un lac du bouclier canadien. M.Sc. thesis. Université du Québec.
- Berner, R. A. 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton University Press.
- Blodau, C., and M. Deppe. 2012. Humic acid addition lowers methane release in peats of the Mer Bleue bog, Canada. *Soil Biol. Biochem.* 52: 96-98.
- Borowski, W. S., C. K. Paull, and W. Ussler. 1997. Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments; An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits. *Mar. Chem.* 57: 299-311.
- Borrel, G., D. Jezequel, C. Biderre-Petit, N. Morel-Desrosiers, J. P. Morel, P. Peyret, G. Fonty, and A. C. Lehours. 2011. Production and consumption of methane in freshwater lake ecosystems. *Res. Microbiol.* 162: 832-847.
- 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: Modelling transport and reactions in aquatic sediments, 1st ed. Springer.
- Brandl, H., and K. W. Hanselmann. 1991. Evaluation and application of dialysis porewater samplers for microbiological studies at sediment-water interfaces. *Aquat. Sci.* 53: 54-73.
- Bridgham, S. D., H. Cadillo-Quiroz, J. K. Keller, and Q. Zhuang. 2013. Methane emissions from wetlands: Biogeochemical, microbial, and modeling perspectives from local to global scales. *Glob. Chang. Biol.* 19: 1325-1346.
- Buffle, J. 1988. Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach. Ellis Horwood Limited.

- Burdige, D. J. 2007. Preservation of organic matter in marine sediments: Controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? *Chem. Rev.* 107: 467-485.
- Burdige, D. J., and T. Komada. 2011. Anaerobic oxidation of methane and the stoichiometry of remineralization processes in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* 56: 1781-1796.
- Canavan, R. W., C. P. Slomp, P. Jourabchi, P. Van Cappellen, A. M. Laverman, and G. A. van den Berg. 2006. Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 2836-2855.
- Carignan, R. 1984. Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. *Limnol. Oceanogr.* 29: 667-670.
- Carignan, R., F. Rapin, and A. Tessier. 1985. Sediment porewater sampling for metal analysis—a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 2493-2497.
- Casper, P., S. C. Maberly, G. H. Hall, and B. J. Finlay. 2000. Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere. *Biogeochemistry* 49: 1-19.
- Catling, D. C., K. J. Zahnle, and C. P. McKay. 2001. Biogenic methane, hydrogen escape, and the irreversible oxidation of early Earth. *Science* 293: 839-843.
- Chanton, J. P. 2005. The effect of gas transport on the isotope signature of methane in wetlands. *Org. Geochem.* 36: 753-768.
- Chanton, J. P., C. S. Martens, and C. A. Kelley. 1989. Gas transport from methane-saturated, tidal freshwater and wetland sediments. *Limnol. Oceanogr.* 34: 807-819.
- Chanton, J. P., G. J. Whiting, N. E. Blair, C. W. Lindau, and P. K. Bollich. 1997. Methane emission from rice: Stable isotopes, diurnal variations, and CO<sub>2</sub> exchange. *Global Biogeochem. Cycles* 11: 15-27.
- Chanton, J. P., G. J. Whiting, J. D. Happell, and G. Gerard. 1993. Contrasting rates and diurnal patterns of methane emission from emergent aquatic macrophytes. *Aquatic Botany* 46: 111-128.
- Chappaz, A. 2008. Géochimie du molybdène, du rhénium et de l'uranium dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien et des Appalaches. Ph.D. thesis. Université du Québec.
- Chappaz, A., C. Gobeil, and A. Tessier. 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.
- Chasar, L. S., J. P. Chanton, P. H. Glaser, and D. I. Siegel. 2000. Methane concentration and stable isotope distribution as evidence of rhizospheric processes: Comparison of a fen and bog in the Glacial Lake Agassiz Peatland complex. *Annals of Botany* 86: 655-663.
- Conrad, R. 1999. Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments. *FEMS Microbiol. Ecol.* 28: 193-202.
- Conrad, R. 2005. Quantification of methanogenic pathways using stable carbon isotopic signatures: a review and a proposal. *Org. Geochem.* 36: 739-752.

- Conrad, R., P. Claus, and P. Casper. 2009. Characterization of stable isotope fractionation during methane production in the sediment of a eutrophic lake, Lake Dagow, Germany. Limnol. Oceanogr. 54: 457-471.
- Conrad, R., P. Claus, and P. Casper. 2010. Stable isotope fractionation during the methanogenic degradation of organic matter in the sediment of an acidic bog lake, Lake Grosse Fuchskuhle. Limnol. Oceanogr. 55: 1932-1942.
- Conrad, R., P. Claus, A. Chidthaisong, and others. 2014. Stable carbon isotope biogeochemistry of propionate and acetate in methanogenic soils and lake sediments. Org. Geochem. 73: 1-7.
- Conrad, R., M. Klose, Q. Yuan, Y. Lu, and A. Chidthaisong. 2012. Stable carbon isotope fractionation, carbon flux partitioning and priming effects in anoxic soils during methanogenic degradation of straw and soil organic matter. Soil Biol. Biochem. 49: 193-199.
- Conrad, R., M. Noll, P. Claus, M. Klose, W. R. Bastos, and A. Enrich-Prast. 2011. Stable carbon isotope discrimination and microbiology of methane formation in tropical anoxic lake sediments. Biogeosciences 8: 795-814.
- Corbett, J. E., M. M. Tfaily, D. J. Burdige, W. T. Cooper, P. H. Glaser, and J. P. Chanton. 2013. Partitioning pathways of CO<sub>2</sub> production in peatlands with stable carbon isotopes. Biogeochemistry 114: 327-340.
- Couture, R.-M., R. Fischer, P. Van Cappellen, and C. Gobeil. 2016. Non-steady state diagenesis of organic and inorganic sulfur in lake sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 194: 15-33.
- Couture, R.-M., C. Gobeil, and A. Tessier. 2010a. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 74: 1238-1255.
- Couture, R. M. 2010. Modélisation de la diagenèse précoce de l'arsenic en milieu lacustre. Ph.D. thesis. Université du Québec.
- Couture, R. M., C. Gobeil, and A. Tessier. 2010b. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 74: 1238-1255.
- Craig, H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta 12: 133-149.
- Craig, H. 1969. Abyssal carbon and radiocarbon in the Pacific. J. Geophys. Res. 74: 5491-5506.
- Crank, J. 1975. The mathematics of diffusion. Oxford University Press.
- Cranwell, P. A. 1981. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. Org. Geochem. 3: 79-89.
- D'Arcy, P. 1993. Relations entre les propriétés du bassin versant, la morphométrie du lac et la qualité des eaux. M.Sc. thesis. Université du Québec.
- Dale, A. W., V. J. Bertics, T. Treude, S. Sommer, and K. Wallmann. 2013. Modeling benthic-pelagic nutrient exchange processes and porewater distributions in a seasonally hypoxic sediment: evidence for massive phosphate release by Beggiatoa? Biogeosciences 10: 629-651.

- Dale, A. W., V. Brüchert, M. Alperin, and P. Regnier. 2009. An integrated sulfur isotope model for Namibian shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73: 1924-1944.
- de Wit, H. A., S. Valinia, G. A. Weyhenmeyer, and others. 2016. Current Browning of Surface Waters Will Be Further Promoted by Wetter Climate. *Environmental Science & Technology Letters* 3: 430-435.
- DelSontro, T., L. Boutet, A. St-Pierre, P. A. del Giorgio, and Y. T. Prairie. 2016. Methane ebullition and diffusion from northern ponds and lakes regulated by the interaction between temperature and system productivity. *Limnol. Oceanogr.* 61: S62-S77.
- DelSontro, T., D. F. McGinnis, S. Sobek, I. Ostrovsky, and B. Wehrli. 2010. Extreme methane emissions from a Swiss hydropower reservoir: contribution from bubbling sediments. *Environmental Science & Technology* 44: 2419-2425.
- Duan, Z., and S. Mao. 2006. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523K and from 1 to 2000bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 3369-3386.
- Egger, M., O. Rasigraf, C. J. Sapart, and others. 2015. Iron-mediated anaerobic oxidation of methane in brackish coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* 49: 277-283.
- Emerson, S., R. Jahnke, and D. Heggie. 1984. Sediment-water exchange in sahllow water estuarine sediments. *J. Mar. Res.* 42: 709-730.
- Engl, H. W., M. Hanke, and A. Neubauer. 2000. Regularization of inverse problems. Kluwer Academic Publishers.
- Falkowski, P. G., T. Fenchel, and E. F. Delong. 2008. The microbial engines that drive Earth's biogeochemical cycles. *Science* 320: 1034-1039.
- Faure, G. 1998. Principles and Applications of Geochemistry, 2nd ed.
- Fetter, C. W. 1993. Contaminant hydrogeology. Maxwell Macmillan International.
- Feyte, S. 2010. Diagenèse du mercure dans les sédiments de lacs du sud du Québec. Ph.D. thesis. Université du Québec.
- Feyte, S., C. Gobeil, A. Tessier, and D. Cossa. 2012. Mercury dynamics in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 82: 92-112.
- Finstad, A. G., T. Andersen, S. Larsen, K. Tominaga, S. Blumentrath, H. A. de Wit, H. Tommervik, and D. O. Hessen. 2016. From greening to browning: Catchment vegetation development and reduced S-deposition promote organic carbon load on decadal time scales in Nordic lakes. *Scientific reports* 6: 31944.
- Foley, B., I. D. Jones, S. C. Maberly, and B. Rippey. 2012. Long-term changes in oxygen depletion in a small temperate lake: Effects of climate change and eutrophication. *Freshwater Biol.* 57: 278-289.
- Fossing, H., T. G. Ferdelman, and P. Berg. 2000. Sulfate reduction and methane oxidation in continental margin sediments influenced by irrigation (South-East Atlantic off Namibia). *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 897-910.
- Galand, P. E., K. Yrjälä, and R. Conrad. 2010. Stable carbon isotope fractionation during methanogenesis in three boreal peatland ecosystems. *Biogeosciences* 7: 3893-3900.

- Gallon, C., L. Hare, and A. Tessier. 2008. Surviving in anoxic surroundings: how burrowing aquatic insects create an oxic microhabitat. *J. N. Am. Benthol. Soc.* 27: 570-580.
- Garcia, J. L. 1990. Taxonomy and ecology of methanogens. *FEMS Microbiol. Rev.* 87: 297-309.
- Gelwicks, J. T., J. B. Risatti, and J. M. Hayes. 1994. Carbon Isotope Effects Associated with Aceticlastic Methanogenesis. *Appl Environ Microbiol* 60: 467-472.
- Goldhaber, M. B. 1974. Equilibrium and dynamic aspects of the marine geochemistry of sulfur. Ph.D. thesis. University of California.
- Hare, L., R. Carignan, and M. A. Huerta-Diaz. 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.
- Hayduk, W., and H. Laudie. 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE J.* 20: 611-615.
- Hayes, J. M. 1993. Factors Controlling C-13 Contents of Sedimentary Organic-Compounds - Principles and Evidence. *Mar Geol* 113: 111-125.
- Hedges, J. I., J. A. Baldock, Y. Gelinas, C. Lee, M. L. Peterson, and S. G. Wakeham. 2002. The biochemical and elemental compositions of marine plankton: A NMR perspective. *Mar. Chem.* 78: 47-63.
- Hedges, J. I., E. Mayorga, E. Tsamakis, and others. 2000. Organic matter in Bolivian tributaries of the Amazon River: A comparison to the lower mainstream. *Limnol. Oceanogr.* 45: 1449-1466.
- Hedges, J. I., and J. M. Oades. 1997. Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org. Geochem.* 27: 319-361.
- Hesslein, R. H. 1976. An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.* 21: 912-914.
- Hoefs, J. 2015. Stable Isotope Geochemistry. Springer.
- Hornbrook, E. R. C., F. J. Longstaffe, and W. S. Fyfe. 1997. Spatial distribution of microbial methane production pathways in temperate zone wetland soils: Stable carbon and hydrogen isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 745-753.
- Hornbrook, E. R. C., F. J. Longstaffe, and W. S. Fyfe. 2000. Evolution of stable carbon isotope compositions for methane and carbon dioxide in freshwater wetlands and other anaerobic environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 1013-1027.
- IPCC. 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.
- Jähne, B., G. Heinz, and W. Dietrich. 1987. Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J. Geophys. Res.* 92: 10767-10776.
- Jones, J. G., B. M. Simon, and S. Gardener. 1982. Factors affecting methanogenesis and associated anaerobic processes in the sediments of a stratified eutrophic lake. *J. Gen. Microbiol.* 128: 1-11.

- Jorgensen, B. B. 1979. A theoretical model of stable sulfur isotope distribution in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 363-374.
- Jørgensen, B. B., and R. J. Parkes. 2010. Role of sulfate reduction and methane production by organic carbon degradation in eutrophic fjord sediments (Limfjorden, Denmark). *Limnol. Oceanogr.* 55: 1338-1352.
- Joshani, A. 2015. Investigating organic matter preservation through complexation with iron oxides in Lake Tantaré. M.Sc. thesis. Concordia University.
- Joye, S. B., A. Boetius, B. N. Orcutt, J. P. Montoya, H. N. Schulz, M. J. Erickson, and S. K. Lugo. 2004. The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from Gulf of Mexico cold seeps. *Chem. Geol.* 205: 219-238.
- Kasting, J. 2005. Methane and climate during the Precambrian era. *Precambrian Research* 137: 119-129.
- Keller, J. K., and S. D. Bridgham. 2007. Pathways of anaerobic carbon cycling across an ombrotrophic-minerotrophic peatland gradient. *Limnol. Oceanogr.* 52: 96-107.
- Klüpfel, L., A. Piepenbrock, A. Kappler, and M. Sander. 2014. Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments. *Nat Geosci* 7: 195-200.
- Knoblauch, C., O. Spott, S. Evgrafova, L. Kutzbach, and E.-M. Pfeiffer. 2015. Regulation of methane production, oxidation, and emission by vascular plants and bryophytes in ponds of the northeast Siberian polygonal tundra. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* 120: 2525-2541.
- Komada, T., D. J. Burdige, H.-L. Li, C. Magen, J. P. Chanton, and A. K. Cada. 2016. Organic matter cycling across the sulfate-methane transition zone of the Santa Barbara Basin, California Borderland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 176: 259-278.
- Koretsky, C. M., C. Miele, and P. Van Cappellen. 2002. Quantifying bioirrigation using ecological parameters: A stochastic approach. *Geochem. T.* 3: 17-30.
- Krzycki, J. A., W. R. Kenealy, M. J. DeNiro, and J. G. Zeikus. 1987. Stable Carbon Isotope Fractionation by *Methanosarcina barkeri* during Methanogenesis from Acetate, Methanol, or Carbon Dioxide-Hydrogen. *Appl Environ Microbiol* 53: 2597-2599.
- Laforte, L., A. Tessier, C. Gobeil, and R. Carignan. 2005. Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 5295-5306.
- Lansdown, J. M., P. D. Quay, and S. L. King. 1992. CH<sub>4</sub> production via CO<sub>2</sub> reduction in a temperate bog: A source of <sup>13</sup>C-depleted CH<sub>4</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 3493-3503.
- Lapham, L. L., M. Alperin, J. Chanton, and C. Martens. 2008. Upward advection rates and methane fluxes, oxidation, and sources at two Gulf of Mexico brine seeps. *Mar. Chem.* 112: 65-71.
- LaRowe, D. E., and P. Van Cappellen. 2011. Degradation of natural organic matter: A thermodynamic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75: 2030-2042.

- Lettmann, K. A., N. Riedinger, R. Ramlau, N. Knab, M. E. Böttcher, A. Khalili, J.-O. Wolff, and B. B. Jørgensen. 2012. Estimation of biogeochemical rates from concentration profiles: A novel inverse method. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 100: 26-37.
- Levasseur, R. 2013. Chronologie des retombées atmosphériques et sources d'argent dans des lacs du Québec méridional. M.Sc. thesis. Université du Québec.
- Li, Y. H., and S. Gregory. 1974. Diffusion of Ions in Sea-Water and in Deep-Sea Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38: 703-714.
- Lovley, D. R., J. D. Coates, E. L. Blunt-Harris, E. J. P. Phillips, and J. C. Woodard. 1996. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature* 382: 445-448.
- Luoto, T. P., and V.-P. Salonen. 2010. Fossil midge larvae (Diptera: Chironomidae) as quantitative indicators of late-winter hypolimnetic oxygen in southern Finland: A calibration model, case studies and potentialities. *Boreal Environ. Res.* 15: 1-18.
- Lyons, T. W., C. T. Reinhard, and N. J. Planavsky. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature* 506: 307-315.
- MacFarling Meure, C., D. Etheridge, C. Trudinger, P. Steele, R. Langenfelds, T. van Ommen, A. Smith, and J. Elkins. 2006. Law Dome CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>and N<sub>2</sub>O ice core records extended to 2000 years BP. *Geophys. Res. Lett.* 33.
- Martens, C. S., D. B. Albert, and M. J. Alperin. 1999. Stable isotope tracing of anaerobic methane oxidation in the gassy sediments of Eckernförde Bay, German Baltic Sea. *Am. J. Sci.* 299: 589-610.
- Matisoff, G., and X. Wang. 1998. Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1487-1499.
- Matisoff, G., and X. Wang. 2000. Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (Chironomidae : Diptera) and mayflies (Ephemeridae : Ephemeroptera). *J. Great Lakes Res.* 26: 174-182.
- Matsumoto, G. I. 1989. Biogeochemical study of organic substances in Antarctic lakes. *Hydrobiologia* 172: 265-289.
- Matveev, A., I. Laurion, B. N. Deshpande, N. Bhiry, and W. F. Vincent. 2016. High methane emissions from thermokarst lakes in subarctic peatlands. *Limnol. Oceanogr.* 61: S150-S164.
- McGinnis, D. F., J. Greinert, Y. Artemov, S. E. Beaubien, and A. Wuest. 2006. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research-Oceans* 111.
- Meile, C., P. Berg, P. Van Cappellen, and K. Tuncay. 2005. Solute-specific pore water irrigation: Implications for chemical cycling in early diagenesis. *J. Mar. Res.* 63: 601-621.
- Meile, C., C. M. Koretsky, and P. Van Cappellen. 2001. Quantifying bioirrigation in aquatic sediments: An inverse modeling approach. *Limnol. Oceanogr.* 46: 164-177.
- Meysman, F., O. S. Galaktionov, B. Gribsholt, and J. J. Middelburg. 2006. Bio-irrigation in permeable sediments: An assessment of model complexity. *J. Mar. Res.* 64: 589-627.

- Mills, J. V., G. Antler, and A. V. Turchyn. 2016. Geochemical evidence for cryptic sulfur cycling in salt marsh sediments. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 453: 23-32.
- Monk, W. A., D. J. Baird, R. A. Curry, N. Glozier, and D. L. Peters. 2010. Ecosystem status and trends report: Biodiversity in Canadian lakes and rivers. *Canadian Biodiversity: Ecosystem Status and Trends 2010*, Technical Thematic Report Series No. 20. Canadian Councils of Resource Ministers. Ottawa, ON.
- Mortimer, R. J. G., M. D. Krom, D. R. Boyle, and A. Nishri. 1999. Use of a high-resolution pore-water gel profiler to measure groundwater fluxes at an underwater saline seepage site in Lake Kinneret, Israel. *Limnol. Oceanogr.* 44: 1802-1809.
- Natchimuthu, S., I. Sundgren, M. Gålfalk, L. Klemedtsson, P. Crill, Å. Danielsson, and D. Bastviken. 2016. Spatio-temporal variability of lake CH<sub>4</sub>fluxes and its influence on annual whole lake emission estimates. *Limnol. Oceanogr.* 61: S13-S26.
- Nevalainen, L., and T. P. Luoto. 2012. Faunal (Chironomidae, Cladocera) responses to post-Little Ice Age climate warming in the high Austrian Alps. *J. Paleolimnol.* 48: 711-724.
- Nisbet, E. G., E. J. Duglokencky, and P. Bousquet. 2014. Methane on the rise—Again. *Science* 343: 493-495.
- Norði, K. á., and B. Thamdrup. 2014. Nitrate-dependent anaerobic methane oxidation in a freshwater sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 132: 141-150.
- Norði, K. á., B. Thamdrup, and C. J. Schubert. 2013. Anaerobic oxidation of methane in an iron-rich Danish freshwater lake sediment. *Limnol. Oceanogr.* 58: 546-554.
- Nusslein, B., and R. Conrad. 2000. Methane production in eutrophic Lake Plussee: seasonal change, temperature effect and metabolic processes in the profundal sediment. *Arch Hydrobiol* 149: 597-623.
- O'Leary, M. H. 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20: 309-312.
- Oelkers, E. H. 1991. Calculation of diffusion coefficients for aqueous organic species at temperatures from 0 to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55: 3515-3529.
- Paraska, D. W., M. R. Hipsey, and S. U. Salmon. 2014. Sediment diagenesis models: Review of approaches, challenges and opportunities. *Environmental Modelling & Software* 61: 297-325.
- Pavlov, A. A., J. F. Kasting, L. L. Brown, K. A. Rages, and R. Freedman. 2000. Greenhouse warming by CH<sub>4</sub>in the atmosphere of early Earth. *Journal of Geophysical Research: Planets* 105: 11981-11990.
- Perga, M.-E., M. Kainz, and A. Mazumder. 2008. Terrestrial carbon contribution to lake food webs: could the classical stable isotope approach be misleading? *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 65: 2719-2727.
- Plummer, L. N., and E. Busenberg. 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 1011-1040.

- Podgrajsek, E., E. Sahlée, D. Bastviken, S. Natchimuthu, N. Kljun, H. E. Chmiel, L. Klemedtsson, and A. Rutgersson. 2016. Methane fluxes from a small boreal lake measured with the eddy covariance method. *Limnol. Oceanogr.* 61: S41-S50.
- Pohlman, J. W., C. Ruppel, D. R. Hutchinson, R. Downer, and R. B. Coffin. 2008. Assessing sulfate reduction and methane cycling in a high salinity pore water system in the northern Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology* 25: 942-951.
- Poindexter, C. M., D. D. Baldocchi, J. H. Matthes, S. H. Knox, and E. A. Variano. 2016. The contribution of an overlooked transport process to a wetland's methane emissions. *Geophys. Res. Lett.* 43: 6276-6284.
- Prairie, Y. T., and P. A. del Giorgio. 2013. A new pathway of freshwater methane emissions and the putative importance of microbubbles. *Inland Waters* 3: 311-320.
- Quinlan, R., and J. P. Smol. 2001. Chironomid-based inference models for estimating end-of-summer hypolimnetic oxygen from south-central Ontario shield lakes. *Freshwater Biol.* 46: 1529-1551.
- Raghoebarsing, A. A., A. Pol, K. T. van de Pas-Schoonen, and others. 2006. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification. *Nature* 440: 918-921.
- Redfield, A. C., B. H. Ketchum, and F. A. Richards. 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. *The Sea* 2: 26-77.
- Reeburgh, W. S. 1976. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 28: 337-344.
- Reeburgh, W. S. 2007. Oceanic methane biogeochemistry. *Chem. Rev.* 107: 486-513.
- Rees, C. E. 1973. A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 1141-1162.
- Regnier, P., A. W. Dale, S. Arndt, D. E. LaRowe, J. Mogollón, and P. Van Cappellen. 2011. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: A modeling perspective. *Earth-Sci. Rev.* 106: 105-130.
- Regnier, P., P. Jourabchi, and C. P. Slomp. 2003. Reactive-transport modeling as a technique for understanding coupled biogeochemical processes in surface and subsurface environments. *Netherlands Journal of Geosciences* 82: 5-18.
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood. 1977. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill.
- Saunois, M., P. Bousquet, B. Poulter, and others. 2016. The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data* 8: 697-751.
- Schulz, S., and R. Conrad. 1995. Effect of Algal Deposition on Acetate and Methane Concentrations in the Profundal Sediment of a Deep Lake (Lake Constance). *FEMS Microbiol. Ecol.* 16: 251-259.
- Segarra, K. E. A., C. Comerford, J. Slaughter, and S. B. Joye. 2013. Impact of electron acceptor availability on the anaerobic oxidation of methane in coastal freshwater and brackish wetland sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 115: 15-30.

- Shindell, D. T., G. Faluvegi, D. M. Koch, G. A. Schmidt, N. Linger, and S. E. Bauer. 2009. Improved attribution of climate forcing to emissions. *Science* 326: 716-718.
- Sivan, O., M. Adler, A. Pearson, F. Gelman, I. Bar-Or, S. G. John, and W. Eckert. 2011. Geochemical evidence for iron-mediated anaerobic oxidation of methane. *Limnol. Oceanogr.* 56: 1536-1544.
- Sobek, S., T. DelSontro, N. Wongfun, and B. Wehrli. 2012. Extreme organic carbon burial fuels intense methane bubbling in a temperate reservoir. *Geophys. Res. Lett.* 39.
- Stumm, W., and J. J. Morgan. 1996. Aquatic chemistry, Third Edition. Wiley.
- Sutherland, W. 1905. A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. *Philosophical Magazine and Journal of Science* 9: 781-785.
- Tipping, E. 2002. Cation binding by humic substances. Cambridge University Press.
- Tranvik, L. J., J. A. Downing, J. B. Cotner, and others. 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnol. Oceanogr.* 54: 2298-2314.
- Treude, T., A. Boetius, K. Knittel, K. Wallmann, and B. B. Jorgensen. 2003. Anaerobic oxidation of methane above gas hydrates at Hydrate Ridge, NE Pacific Ocean. *Mar Ecol Prog Ser* 264: 1-14.
- Treude, T., S. Krause, J. Maltby, A. W. Dale, R. Coffin, and L. J. Hamdan. 2014. Sulfate reduction and methane oxidation activity below the sulfate-methane transition zone in Alaskan Beaufort Sea continental margin sediments: Implications for deep sulfur cycling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 144: 217-237.
- Turner, A. J., D. J. Jacob, K. J. Wecht, and others. 2015. Estimating global and North American methane emissions with high spatial resolution using GOSAT satellite data. *Atmos. Chem. Phys.* 15: 7049-7069.
- Ullman, W. J., and R. C. Aller. 1982. Diffusion-coefficients in nearshore marine-sediments. *Limnol. Oceanogr.* 27: 552-556.
- Van Cappellen, P., and Y. F. Wang. 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. Sci.* 296: 197-243.
- Verpoorter, C., T. Kutser, D. A. Seekell, and L. J. Tranvik. 2014. A global inventory of lakes based on high-resolution satellite imagery. *Geophys. Res. Lett.* 41: 6396-6402.
- Walter, K. M., L. C. Smith, and F. S. Chapin, 3rd. 2007. Methane bubbling from northern lakes: present and future contributions to the global methane budget. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* 365: 1657-1676.
- Walter, K. M., S. A. Zimov, J. P. Chanton, D. Verbyla, and F. S. Chapin, 3rd. 2006. Methane bubbling from Siberian thaw lakes as a positive feedback to climate warming. *Nature* 443: 71-75.
- Wand, U., V. A. Samarkin, H. M. Nitzsche, and H. W. Hubberten. 2006. Biogeochemistry of methane in the permanently ice-covered Lake Untersee, central Dronning Maud Land, East Antarctica. *Limnol. Oceanogr.* 51: 1180-1194.

- Wang, H., J. Lu, W. Wang, L. Yang, and C. Yin. 2006. Methane fluxes from the littoral zone of hypereutrophic Taihu Lake, China. *J. Geophys. Res.* 111.
- Wang, Y. F., and P. Van Cappellen. 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 2993-3014.
- West, W. E., K. P. Creamer, and S. E. Jones. 2016. Productivity and depth regulate lake contributions to atmospheric methane. *Limnol. Oceanogr.* 61: S51-S61.
- Westrich, J. T., and R. A. Berner. 1984. The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. *Limnol. Oceanogr.* 29: 236-249.
- Weyhenmeyer, G. A., R. A. Müller, M. Norman, and L. J. Tranvik. 2015. Sensitivity of freshwaters to browning in response to future climate change. *Climatic Change* 134: 225-239.
- Whalen, S. C. 2005. Biogeochemistry of methane exchange between natural wetlands and the atmosphere. *Environ. Eng. Sci.* 22: 73-94.
- Whiticar, M. J. 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* 161: 291-314.
- Whiticar, M. J., E. Faber, and M. Schoell. 1986. Biogenic Methane Formation in Marine and Fresh-Water Environments - CO<sub>2</sub> Reduction Vs Acetate Fermentation Isotope Evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 693-709.
- Wilke, C. R., and P. Chang. 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1: 264-270.
- Wuebbles, D. J., and K. Hayhoe. 2002. Atmospheric methane and global change. *Earth-Sci. Rev.* 57: 177-210.
- Zahnle, K., M. Claire, and D. Catling. 2006. The loss of mass-independent fractionation in sulfur due to a Palaeoproterozoic collapse of atmospheric methane. *Geobiology* 4: 271-283.
- Zeebe, R. E. 2011. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and their dependence on isotopic mass. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75: 2483-2498.
- Zinder, S. H. 1993. Physiological ecology of methanogens, p. 128-206. In J. G. Ferry [ed.], *Methanogenesis. Ecology, physiology, biochemistry and genetics*. Chapman & Hall.

## **II – ARTICLES**



## **ARTICLE 1 :**

### **Rates and pathways of sedimentary organic matter mineralization in two basins of a boreal lake: Emphasis on methanogenesis and methanotrophy**

Vitesses et voies de minéralisation de la matière organique sédimentaire dans deux bassins d'un lac boréal : Emphase sur la méthanogenèse et la méthanolécie

François Clayer<sup>1</sup>, Charles Gobeil<sup>1</sup> and André Tessier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut national de la recherche scientifique – Eau Terre Environnement, Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Québec, Canada G1K 9A9

Cet article est publié dans un numéro spécial du périodique *Limnology and Oceanography* intitulé « *Methane Emissions from Oceans, Wetlands, and Freshwater Habitats: New Perspectives and Feedbacks on Climate* ».

### **Contribution des auteurs :**

**François Clayer** : Conception du projet, validation et modélisation des données, rédaction de la première version de l'article, participation à la révision de l'article.

**Charles Gobeil** : Conception et supervision du projet, participation à la rédaction et la révision de l'article.

**André Tessier** : Conception et co-supervision du projet, participation à la rédaction et la révision de l'article.

## Résumé

Nous avons prélevé et analysé les eaux interstitielles des sédiments de deux bassins adjacents d'un lac boréal oligotrophe : un des bassins est constamment oxygéné (Bassin A) tandis que l'autre est occasionnellement anoxique (Bassin B). Les profils des concentrations du méthane ( $\text{CH}_4$ ), du carbone inorganique dissous (CID) et de plusieurs accepteurs d'électrons ont été modélisés à l'aide d'une équation transport-réaction à une dimension afin (i) de contraindre les intervalles de profondeur (zones) où les solutés sont produits/consommés dans les dix premiers cm de la colonne sédimentaire et (ii) d'obtenir les vitesses nettes des réactions dans chacune des zones. Cet effort de modélisation géochimique multi-composants révèle que le  $\text{CH}_4$  est produit sous 4–7 cm de profondeur à des vitesses plus lentes dans le Bassin A ( $250\text{--}800 \text{ fmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) que dans le Bassin B ( $1900\text{--}6500 \text{ fmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), et que la méthanogenèse représente respectivement 30–64 % et 84–100 % de la minéralisation totale de la matière organique (MO) sédimentaire dans les bassins A et B. Nous montrons en outre que la méthanogenèse ne produit pas toujours des quantités équimolaires de  $\text{CH}_4$  et de CID, contrairement à ce qui est attendu lors de la fermentation de la molécule modèle  $\text{CH}_2\text{O}$ . Alors qu'environ 50 % du  $\text{CH}_4$  produit dans le Bassin A est oxydé dans la colonne sédimentaire, cette proportion atteint seulement ~20 % dans le Bassin B. Le dioxygène ( $\text{O}_2$ ) est de loin l'accepteur d'électron principal pour l'oxydation du  $\text{CH}_4$  et de la MO dans les deux bassins. Néanmoins, la méthanotrophie dans les sédiments n'est pas limitée à la couche de surface de ~4 mm d'épaisseur dans laquelle l' $\text{O}_2$  diffuse depuis l'eau surnageante mais se produit jusqu'à 4–7 cm de profondeur où l' $\text{O}_2$  est transporté par bioirrigation. Des calculs thermodynamiques suggèrent qu'en plus de l' $\text{O}_2$ , les oxyhydroxides de Fe et le sulfate puissent aussi servir d'oxydants pour la méthanotrophie dans cette zone. Nous prédisons que les sédiments du Bassin B émettent plus de  $\text{CH}_4$  que de CID vers la colonne d'eau alors que les sédiments du Bassin A exportent principalement du CID. Cette étude montre qu'un faible changement de la concentration en  $\text{O}_2$  dans l'hypolimnion altère de façon significative l'intensité des voies de minéralisation de la MO et le devenir du  $\text{CH}_4$  dans les sédiments des lacs boréaux.

## Abstract

Sediment porewater was analyzed at several sampling dates in two adjacent basins of an oligotrophic boreal lake, one basin perennially oxygenated (Basin A) and the other occasionally anoxic (Basin B). Depth concentration profiles of methane ( $\text{CH}_4$ ), dissolved inorganic carbon (DIC) and electron acceptors were modeled with a one-dimensional transport-reaction equation to constrain the depth intervals (zones) where solutes are produced/consumed in the top 10 cm of the sediment column, and to obtain the net reaction rates in each zone. This multi-component geochemical modeling reveals that  $\text{CH}_4$  was produced below 4–7 cm depth at lower rates in Basin A (250–800 fmol  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) than in Basin B (1900–6500 fmol  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) and that methanogenesis accounted for 30–64 % and 84–100 % of the sediment organic matter (OM) mineralization in Basins A and B, respectively. We show that methanogenesis did not always yield equimolar amount of  $\text{CH}_4$  and DIC, as would be expected from the fermentation of the model molecule  $\text{CH}_2\text{O}$ . While ~50 % of the  $\text{CH}_4$  produced in Basin A is oxidized in the sediment column, this proportion decreases to ~20 % in Basin B. Dioxygen is by far the main electron acceptor for  $\text{CH}_4$  and OM oxidations in both basins. Methanotrophy in the sediment, however, is not limited to the ~4-mm thick surface layer in which  $\text{O}_2$  diffuses from bottom water but occurs down to 4–7 cm depth where  $\text{O}_2$  is transported through bioirrigation. Thermodynamic calculations suggest that, in addition to  $\text{O}_2$ , Fe oxyhydroxides and sulfate may serve as oxidants for methanotrophy in that zone. We predict that Basin B sediments release more  $\text{CH}_4$  than DIC whereas Basin A sediments mainly export DIC. This study highlights that small changes in hypolimnetic  $\text{O}_2$  levels may significantly alter the magnitude of OM mineralization pathways and the fate of  $\text{CH}_4$  in boreal lake sediments.

## 1. INTRODUCTION

---

Methane ( $\text{CH}_4$ ) is an important greenhouse gas, with an estimated 20 % contribution to global warming (Knittel and Boetius 2009). Present-day global emissions represent about 500 Tg C  $\text{yr}^{-1}$  of which 25–45 % is estimated to come from natural sources (Wuebbles and Hayhoe 2002; Turner et al. 2015). In aquatic systems, most of the  $\text{CH}_4$  is generated in anoxic sediments by microbial breakdown of organic compounds (methanogenesis) once oxidants have been depleted (Bastviken et al. 2004). The proportion of upward-diffusing  $\text{CH}_4$  oxidized anaerobically and aerobically by microbes (methanotrophy) is highly variable (Reeburgh 2007; Bastviken et al. 2008). It is necessary to clarify both methanogenesis and methanotrophy in sediments because these opposing processes regulate the  $\text{CH}_4$  fluxes from the sediments to the water column and eventually to the atmosphere.

Most studies aimed at understanding  $\text{CH}_4$  production and consumption have been carried out with marine sediments. These processes have been understudied in lake sediments even though the lake contribution (6–16%) to the natural global  $\text{CH}_4$  emissions is estimated (Bastviken et al. 2004) to be larger than that of oceans (~ 3 %). High-resolution satellite imagery recently revealed that there are 27 million lakes of a surface area greater than  $0.01 \text{ km}^2$  on Earth with the greatest abundance in boreal regions (Verpoorter et al. 2014). The Canadian boreal region apparently comprises about 2 millions of such lakes (Monk et al. 2010).

The marine studies indicated repeatedly that most of the  $\text{CH}_4$  oxidation occurs under anaerobic conditions via sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) reduction (Reeburgh 1976; Regnier et al. 2011) and that the oxidation often goes near completion. However,  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations are several orders of magnitude lower in lakes than in marine environments. Thermodynamic calculations predict that  $\text{CH}_4$  could be oxidized by other electron acceptors ( $\text{NO}_3^-$ , Mn(IV), Fe(III)) in freshwater systems and a few laboratory incubation experiments support this contention (Raghoebarsing et al. 2006; Beal et al. 2009; Ettwig et al. 2010; Egger et al. 2015). Nevertheless, there is little evidence from field measurements that these electron acceptors (EAs) play an important role in the anaerobic

oxidation of CH<sub>4</sub> in freshwater sediments (Norði and Thamdrup 2014). Moreover, it has been suggested that most CH<sub>4</sub> consumption in lakes results from aerobic oxidation at the sediment surface or in the water column (Bastviken et al. 2008). If this assertion is true, the factors that influence dioxygen (O<sub>2</sub>) concentrations in lacustrine environments, such as eutrophication, water column stratification and climate warming (Foley et al. 2012), might exert a strong constraint on the evasion of CH<sub>4</sub> to the atmosphere. The sensitivity of CH<sub>4</sub> cycling to slight alterations of hypolimnetic O<sub>2</sub> concentrations remains nonetheless poorly documented. Clarifying these issues is thus required to understand CH<sub>4</sub> cycling in lake sediments and how it evolves in a changing environment.

Here, triplicate sediment porewater profiles of CH<sub>4</sub>, dissolved organic and inorganic carbon (DOC and DIC), Fe, Mn, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and total inorganic sulfide ( $\Sigma S(-II)$ ) were determined at several sampling dates in two basins from the same oligotrophic boreal lake for which an inventory of the benthic fauna is available. A noteworthy difference between the two basins is that the shallowest one (15 m) remains perennially oxygenated, even though its hypolimnetic O<sub>2</sub> concentrations progressively decrease from June to October, while the deepest one (22 m) occasionally becomes anoxic for a short period of time during early fall. We combine thermodynamic and kinetic modeling to predict *in situ* rates of methanogenesis, methanotrophy and organic matter (OM) oxidation, identify the contributions of the available EAs to the oxidation of CH<sub>4</sub> and OM, and quantify CH<sub>4</sub> flux at the sediment-water interface (SWI). This multi-component geochemical approach contributes to better document the sensitivity of CH<sub>4</sub> cycling to small differences in hypolimnetic O<sub>2</sub> concentrations.

## 2. METHODS

---

### 2.1. Study site

This study was carried out in the two westernmost basins (hereafter referred to as Basins A and B) of Lake Tantaré ( $47^{\circ}04'N$ ,  $71^{\circ}32'W$ ), a  $1.1\text{ km}^2$  headwater lake located in an ecological reserve at the southern limit of the Canadian Shield, near Québec City. This oligotrophic lake, whose watershed is fully forested and uninhabited, has a low primary productivity of  $\sim 50\text{ mg C m}^{-2}\text{ d}^{-1}$  (Hare et al. 1994). The bottom water of the 15-m deep Basin A is perennially oxygenated and slightly acidic ( $\text{pH} \sim 5.6$ ) whereas that of the 22-m deep Basin B becomes occasionally anoxic at the end of the summer and is circumneutral (Couture et al. 2008). The depth of  $\text{O}_2$  penetration into the sediments, measured with a microelectrode, does not exceed 4 mm in either basins (R.-M. Couture pers. comm. 2015), but  $\text{O}_2$  is likely transported at greater depth by irrigation of benthic animal's tubes (Jørgensen and Revsbech 1985). The inventory of benthic animals in Basin A sediments has revealed a sparse community ( $1690 \pm 180\text{ animals m}^{-2}$ ) dominated by chironomids, whose most abundant taxa are *Sergentia coracina* ( $1080 \pm 140\text{ animals m}^{-2}$ ) and *Chironomus sp.* ( $195 \pm 33\text{ animals m}^{-2}$ ; Hare et al. 1994). Although a similar study has not been conducted in the sediments of the occasionally anoxic Basin B, its benthic community is expected to be similar to that of Basin A, but with a lower density.

### 2.2. Sampling

Porewater samples were collected by in situ dialysis with acrylic peepers (Carignan et al. 1985) deployed within an area of about  $25\text{ m}^2$  by divers at the deepest sites of Basin A in September 2004, October 2005, September 2006, and July 2012, and of Basin B in October 2006, July 2007, and October 2011. Near bottom  $\text{O}_2$  concentration ranged between  $3.1$  and  $6.0\text{ mg L}^{-1}$  at all sampling dates in Basin A, whereas in Basin B it was  $< 0.01\text{ mg L}^{-1}$  in October 2006,  $\sim 0.4\text{ mg L}^{-1}$  in October 2011 and  $4.1\text{ mg L}^{-1}$  in July 2007. The peepers used generally comprised two columns of 4-mL cells covered by a  $0.2\text{-}\mu\text{m}$  Gelman HT-200 polysulfone membrane allowing porewater sampling from

10 cm below the SWI to 5 cm above this interface (hereafter referred to as overlying water) at a vertical resolution of 1 cm. At only one occasion (Basin A; September 2004), peepers with a 0.5-cm vertical resolution for the top 3 cm of sediment column were used. Peepers were prepared for deployment as described by Laforte et al. (2005). At each sampling site and date, six peepers were inserted into the sediment and left in place for 21 d, i.e., a longer time period than that required (5–10 d) to reach equilibrium between the sediment porewater and the water in the peepers cells for various solutes, including CH<sub>4</sub> and DIC (Hesslein 1976; Carignan 1984). This number of peepers was required to determine three independent profiles of each variable, i.e., three peepers for pH and CH<sub>4</sub>, DOC, DIC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and ΣS(-II) concentrations, and the other three peepers for Fe, Mn, and major cations concentrations. Samples (~ 1 mL) for CH<sub>4</sub> and DIC were collected from peeper cells with N<sub>2</sub>-purged polypropylene syringes and injected through rubber septa into He-purged 3-mL vacuum test tubes preacidified with 40 µL of HCl 1N to reach a final pH ≤ 2. The methods used to collect and preserve water samples for the other measurements are given by Laforte et al. (2005).

Sediment cores were collected by divers with 9.5-cm internal diameter butyrate tubes in July 2003 and September 2006 at the porewater sampling sites of Basins A and B, respectively. They were extruded and sectioned within 2 h after retrieval at 0.5-cm or 1-cm intervals down to 15-cm depth and then at 1-cm intervals down to the bottom of the cores (~ 30 cm depth). These sediment samples were stored in polyethylene containers and kept in a cooler until return to the laboratory, where they were frozen and subsequently freeze-dried.

### 2.3. Analyses

Methane and CO<sub>2</sub> were measured within 24 h of peeper retrieval with a gas chromatograph (GC; Perkin Elmer Sigma 300) equipped with a Porapak-Q column, a methanizer and a flame ionization detector. The test tubes containing CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> were equilibrated at room temperature ( $21.9 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ) and vigorously shaken, after which gas samples (500 µL), collected from the headspace with a He-purged gas-tight syringe, were injected into the GC. Carrier gas was He (2.5 mL min<sup>-1</sup>) and retention times were approximately 1.8 min and 2.1 min for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, respectively. After its separation

from the other gases, CO<sub>2</sub> was reduced to CH<sub>4</sub> at 300°C with H<sub>2</sub> and a Ni catalyst. The GC response was calibrated against a mixture of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> gas standards (Scott Specialty Gases Inc.) at different concentrations. The porewater CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations ([X]) were then calculated with the following equation:

$$[X] = [X_{(g)}] \left( \frac{V_e^+ + (V_a \times H)}{H \times V_e} \right) \quad (2.1) \text{ Calculation of gaz concentrations}$$

where V<sub>e</sub> is the volume of water in the tube determined by weighting, V<sub>e</sub><sup>+</sup> is V<sub>e</sub> plus the added acid solution, V<sub>a</sub> is the headspace volume, [X<sub>(g)</sub>] is the CH<sub>4</sub> or CO<sub>2</sub> concentrations in the headspace and H is the Henry's law constant ([X<sub>(g)</sub>]/[X]) at 21.9°C for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, i.e., 27.5 and 1.04, respectively (Rettich et al. 1981; Carroll et al. 1991). Typically, analytical precision was better than 4 % and detection limits (DL) were 2 μmol L<sup>-1</sup> and 10 μmol L<sup>-1</sup> for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, respectively. Concentrations of the other solutes as well as those of solid-phase elements were determined as described by Laforte et al. (2005).

## 2.4. Modeling

The speciation of porewater solutes was calculated with the equilibrium computer program Windermere Humic Aqueous Model (WHAM 6; Tipping 2002) using the average values (n = 3) of pH and of total concentrations of dissolved Fe, Mn, major cations, DIC, humic (HA) and fulvic (FA) acids, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ΣS(-II) and Cl<sup>-</sup> as inputs. To estimate [HA] and [FA], we assumed that all DOC was humic substances (HS) containing 50 % C (Buffle 1988) and having a FA:HA weight ratio of 9:1 (Malcolm 1985). The assumption that HS dominate DOC in Lake Tantaré is based on its elevated solid-phase C:N molar ratio (i.e., ~17; see the *Porewater and solid-phase profiles* Subsection of the *Results*), and on the recently reported δ<sup>13</sup>C values of its sediment organic matter (i.e., -28‰ to -29‰; Joshani 2015), which are both typical of terrestrial C<sub>3</sub> plant-derived HS (O'Leary 1981; Buffle 1988). Saturation index values (SI = log IAP/K<sub>s</sub>, where IAP is the ion activity product and K<sub>s</sub>, the solubility product) of porewater were calculated using output ion activities from WHAM. The K<sub>s</sub> values for calcite (CaCO<sub>3</sub>; 10<sup>-8.48</sup>) and siderite (FeCO<sub>3</sub>; 10<sup>-10.45</sup>) were obtained from Stumm and Morgan (1996) and that of mackinawite (FeS<sub>m</sub>; 10<sup>-3.5</sup>), from Rickard (2006).

The porewater profiles of the reactive solutes ( $O_2$ ,  $CH_4$ , DIC, Fe(II) and  $SO_4^{2-}$ ) were modeled, assuming steady-state conditions, with the general one-dimensional diagenetic transport-reaction equation for solutes (e.g. Boudreau 1997):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi (D_s + D_B) \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \varphi \alpha_{Irrigation} (C_w - C) - \frac{\partial (\varphi \theta C)}{\partial x} + R_{net}^{solute} = 0 \quad (2.2) \text{ Diagenetic equation}$$

where  $C$  and  $C_w$  denote a solute concentration in porewater and in the animal tubes (assumed to be identical to that in the overlying water), respectively,  $x$  is depth (positive downward),  $\varphi$  is porosity,  $D_s$  is the effective diffusion coefficient,  $D_B$  is the bioturbation coefficient,  $\alpha_{Irrigation}$  is the bioirrigation coefficient,  $\theta$  is the sum of groundwater advection, sediment burial and compaction rates, and  $R_{net}^{solute}$  is the net production rate (or consumption rate if  $R_{net}^{solute}$  is negative) of a solute per unit of wet sediment volume. Validity of the steady-state assumption is discussed below in the *Inverse modeling of CH<sub>4</sub> and DIC profiles* Subsection of the *Results*. The effective diffusion coefficient in sediment was calculated as (Ullman and Aller 1982):

$$D_s = \varphi^2 D_w \quad (2.3) \text{ Effective diffusion coefficient (D}_s\text{)}$$

where  $D_w$  is the tracer diffusion coefficient of the chemical species in water. Equation 2.2 can be simplified for Lake Tantaré. Indeed, based on the inventory of benthic macroinvertebrates (Hare et al. 1994) and on  $D_B$  values reported for chironomid individuals (Matisoff and Wang 2000), Alfaro-De La Torre and Tessier (2002) estimated  $D_B$  to be  $2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in Basin A. Assuming that the value of this coefficient also applies to the sporadically anoxic Basin B,  $D_B$  is negligible in Equation 2.2 compared to  $D_s$  ( $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  to  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) for all solutes considered in our calculations. Also, a value of  $\theta \sim 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  was estimated by fitting Equation 2.2 without the reaction term to the observed profiles of the non-reactive solute  $Na^+$  (data not shown). Such a low  $\theta$  value corresponds to Peclet numbers ( $P$ ) of 0.09–0.17 for the various solutes, indicating that the advection term in Equation 2.2 can be neglected compared to the diffusion term as  $P$  is lower than the limit ( $P < 0.4$ ) for diffusion-dominated transport (Fetter 1993). From these observations, Equation 2.2 reduces to:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi D_s \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \varphi \alpha_{Irrigation} (C_w - C) + R_{net}^{solute} = 0 \quad (2.4) \text{ Simplified diagenetic equation}$$

The computer codes PROFILE (Berg et al. 1998) and REC (Rate Estimation from Concentrations; Lettmann et al. 2012) were used to solve Equation 2.4 for  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$ , using the average concentration profiles of reactive solutes, measured  $\varphi$  values and depth distributions of  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  and  $D_w$  as input parameters. Solute concentrations at -0.5 and 9.5 cm depths were set as boundary conditions. Note that the average value of  $D_w$  over the sediment column was utilized in PROFILE, since this code does not admit depth variation of this coefficient. We choose to model the average ( $n = 3$ ) rather than the individual profiles of CH<sub>4</sub>, DIC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Fe(II). Attempts to model individual profiles occasionally predicted unrealistic production or consumption zones, a problem associated with a high sensitivity to noise in concentration data when modeling profiles comprising a low number of datapoints (Lettmann et al. 2012). Averaging the three profiles smooths the data and results in more coherent  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  profiles. Comparison of these  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  values with those obtained by modeling the average profiles increased or decreased by one standard deviation provides an estimation of the variability in  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  related to the spatial variation in the triplicate profiles. It ranges from 5 to 50%, except in  $R_{\text{net}}^{\text{SO}_4}$  for which it can reach 65%. The concentration profile of O<sub>2</sub> used as input in the codes comprised the following data: i) [O<sub>2</sub>] in the overlying water (from -4.5 to -0.5 cm) was assumed to be identical to that measured in the lake bottom water; ii) [O<sub>2</sub>] in porewater (from 0.5 to 9.5 cm) was assumed to be 0, based on the maximum O<sub>2</sub> detection depth. This procedure provides a rough estimate of  $R_{\text{net}}^{\text{O}_2}$  at the same vertical resolution as for the other solutes.

The values of  $D_w$ , corrected for in situ temperature (4°C) with either an Arrhenius type equation (CH<sub>4</sub>), a linear regression (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> and O<sub>2</sub>), or a power law equation (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CO<sub>2</sub>), were  $9.50 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $5.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $3.80 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $3.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $1.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $6.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for CH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, O<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>2</sub>, respectively (Wilke and Chang 1955; Hayduk and Laudie 1974; Jähne et al. 1987; Oelkers 1991; Boudreau 1997; Zeebe 2011). For DIC, we used a composite  $D_w$  value that took into account the relative proportions of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>2</sub> concentrations.

The bioirrigation coefficient,  $\alpha_{\text{Irrigation}}$ , should depend on the tube wall surface area (Koretsky et al. 2002), whose magnitude decreases with sediment depth. We

assumed that  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  varies linearly from  $\alpha_0_{\text{Irrigation}}$  at the SWI to 0 at 10 cm depth, the maximum depth at which chironomids are found in lake sediments (Matisoff and Wang 1998), and  $\alpha_0_{\text{Irrigation}}$  was calculated from Boudreau (1984):

$$\alpha_0_{\text{Irrigation}} = \frac{D_s r_1}{(r_2^2 - r_1^2)(r_a - r_1)} \quad (2.5) \text{ Bioirrigation coefficient}$$

where  $r_1$  is the radius of an animal's tube,  $r_2$  is half the distance between adjacent tubes and  $r_a$  is  $r_2/2$ . From the animal abundance and the dominance of the macrobenthic community by chironomids and assuming that the animals were homogeneously distributed, Alfaro-De La Torre and Tessier (2002) estimated that  $r_1$  and  $r_2$  were 0.1 cm and 1.5 cm, respectively, in Basin A. Thus,  $\alpha_0_{\text{Irrigation}}$  estimated with Equation 2.5 becomes  $6.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  for CH<sub>4</sub> and varies between  $2.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  and  $7.3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  for the other solutes. Since the macrobenthic community was not determined in Basin B,  $\alpha_0_{\text{Irrigation}}$  for CH<sub>4</sub> was arbitrarily assumed to be  $5.0 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , in July 2007 and October 2011, dates at which [O<sub>2</sub>] were 4.1 mg L<sup>-1</sup> and ~0.4 mg L<sup>-1</sup>, respectively. This assumption was made considering that *Sergentia coracina*, the most abundant chironomid species in Lake Tantaré, is reported to be the dominant taxa at low hypolimnia O<sub>2</sub> concentrations of 1–4 mg L<sup>-1</sup> in lakes from south-central Ontario (Quinlan and Smol 2001), and is known to tolerate even short anoxic events (Luoto and Salonen 2010; Nevalainen and Luoto 2012). Several studies also showed that chironomids irrigate their tubes in these low O<sub>2</sub> environments (Quinlan and Smol 2001; Luoto and Salonen 2010; Nevalainen and Luoto 2012). In contrast,  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  was assumed to be 0 when bottom water was anoxic (i.e., [O<sub>2</sub>] < 0.01 mg L<sup>-1</sup>) in October 2006 in Basin B.

The code PROFILE solves Equation 2.4 via a numerical procedure and, at first, determines the minimum number of equally spaced depth intervals or zones needed to fit a measured concentration profile with parabola sections, based on the least squares criterion. Statistical F-testing then calculates if adjacent zones with closest values of R<sub>net</sub><sup>solute</sup> can be combined without reducing the quality of the fit. This procedure allows to objectively select, among all the possible solutions, the one that gives the simplest R<sub>net</sub><sup>solute</sup> profile while providing a satisfying explanation of the measured solute concentration profile. PROFILE outputs a vertical discontinuous distribution of constant R<sub>net</sub><sup>solute</sup> values

over zones as well as the diffusive ( $J_D$ ) and bioirrigation ( $J_I$ ) fluxes across the SWI. REC uses the Tikhonov regularization technique which involves a discrete smoothing parameter to prevent large oscillations in the  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  value and to smooth its profile. As shown by Lettmann et al. (2012), this approach generates continuous  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  vs depth profiles with realistic consumption and production rates provided that relative uncertainties in solute concentrations are  $\leq 5\%$ . The output of REC also provides  $J_D$ , but not  $J_I$ . Note that in a particular zone, the areal or depth-integrated  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  ( ${}^aR_{\text{net}}^{\text{solute}}$ ) is obtained as follows from a  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  profile:

$${}^aR_{\text{net}}^{\text{solute}} = \Delta x R_{\text{net}}^{\text{solute}} \quad (2.6) \text{ Depth-integrated net reaction rate}$$

where  $\Delta x$  (cm) is the thickness of this zone.

## 2.5. Redox reaction network

The main reactions considered in  $\text{CH}_4$  cycling during early diagenesis of Lake Tantaré sediments are listed in Table 2.1 (r8–r11). Similar reactions involving  $\text{NO}_3^-$  and Mn oxyhydroxides are neglected here due to very low  $[\text{NO}_3^-]$  ( $< 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) at all sampling dates in both basins and because Mn oxyhydroxides do not form under the slightly acidic conditions of Lake Tantaré (Chappaz et al. 2008).

Even if recalcitrant humic substances dominate OM in Lake Tantaré, polysaccharides, the dominant substrates inferred in fermentation (Conrad 1999), are also likely present in smaller amounts (Burdige 2006). Under oxidant-depleted conditions, fermentation of polysaccharides, commonly represented by the model molecules  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (Conrad et al. 2009; Conrad et al. 2010; Galand et al. 2010) or  $\text{CH}_2\text{O}$  (Van Cappellen and Wang 1996; Canavan et al. 2006; Corbett et al. 2013; Aller 2014), yield acetate,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  (r1). Methanogens use these simple molecules to produce  $\text{CH}_4$  by acetoclasty (r2) or hydrogenotrophy (r3), and  $\text{CH}_4$  can in turn be oxidized aerobically (r4) and anaerobically (r5 and r7) via the reduction of iron oxides and  $\text{SO}_4^{2-}$ . In addition to inorganic EAs, humic substances (HS) have been suggested to act as EAs in HS-rich wetlands (Keller and Bridgham 2007; Galand et al. 2010). Given that Lake Tantaré sediments comprise mainly terrestrial HS, we submit that the reduction of oxidized HS ( $\text{HS}_{\text{ox}}$ ) into reduced HS ( $\text{HS}_{\text{red}}$ ) could be a suitable pathway for  $\text{CH}_4$  (r8–r11). Similar reactions involving  $\text{NO}_3^-$

and Mn oxyhydroxides are neglected here due to very low  $[NO_3^-]$  ( $< 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) at all sampling dates in both basins and because Mn oxyhydroxides do not form under the slightly acidic conditions of Lake Tantaré (Chappaz et al. 2008).

**Table 2.1.** Main reactions considered in  $\text{CH}_4$  diagenesis

Description	Reaction*	ID
<b>Fermentation of carbohydrate</b>	$C_6H_{12}O_6 + v_1H_2O \xrightarrow{R_1} (3 - \frac{v_1}{2})CH_3COOH + v_1CO_2 + 2v_1H_2$	r1
<b>CH<sub>4</sub> production</b>		
via acetoclasty	$CH_3COOH \xrightarrow{R_2} CH_4 + CO_2$	r2
via hydrogenotrophy	$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow{R_3} CH_4 + 2H_2O$	r3
<b>CO<sub>2</sub> production</b>		
due to CH <sub>4</sub> oxidation by O <sub>2</sub>	$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{R_4} CO_2 + 2H_2O$	r4
Fe(III)	$CH_4 + 8FeOOH_{(s)} + 16H^+ \xrightarrow{R_5} CO_2 + 8Fe^{2+} + 14H_2O$	r5
HS <sub>ox</sub> †	$CH_4 + v_2HS_{ox} \xrightarrow{R_6} CO_2 + v_2HS_{red}$	r6
SO <sub>4</sub>	$CH_4 + SO_4^{2-} + H^+ \xrightarrow{R_7} CO_2 + HS^- + 2H_2O$	r7
due to OM oxidation by O <sub>2</sub>	$CH_2O + O_2 \xrightarrow{R_8} CO_2 + H_2O$	r8
Fe(III)	$CH_2O + 4FeOOH_{(s)} + 8H^+ \xrightarrow{R_9} CO_2 + 4Fe^{2+} + 7H_2O$	r9
HS <sub>ox</sub> †	$CH_2O + \frac{1}{2}v_2HS_{ox} \xrightarrow{R_{10}} CO_2 + \frac{1}{2}v_2HS_{red}$	r10
SO <sub>4</sub>	$CH_2O + \frac{1}{2}SO_4^{2-} + \frac{1}{2}H^+ \xrightarrow{R_{11}} CO_2 + \frac{1}{2}HS^- + H_2O$	r11
due to fermentation of HMW OM‡	$v_3HMW OM \xrightarrow{R_{12}} v_4LMW OM + v_5CO_2$	r12
<b>Aerobic Fe(II) oxidation</b>	$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + \frac{3}{2}H_2O \xrightarrow{R_{13}} FeOOH_{(s)} + 2H^+$	r13
<b>Aerobic S(-II) oxidation</b>	$HS^- + 2O_2 \xrightarrow{R_{14}} SO_4^{2-} + H^+$	r14
<b>Dissolution/precipitation of carbonates</b>	$MCO_{3(s)} + 2H^+ \xrightleftharpoons[R_{-15}]{R_{15}} M^{2+} + CO_2 + H_2O$	r15
<b>Dissolution/precipitation of mackinawite</b>	$FeS_{m(s)} + H^+ \xrightleftharpoons[R_{-16}]{R_{16}} Fe^{2+} + HS^-$	r16

\* Note that the stoichiometric coefficient  $v_1$  may take any value from 0 to 6, whereas values for  $v_2-v_5$  are unknown.

† HS<sub>ox</sub> and HS<sub>red</sub> are for oxidized and reduced humic substances, respectively.

‡ HMW OM and LMW OM designate high and lower molecular weight organic matter, respectively.

Other reactions influence CH<sub>4</sub> cycling because they involve species implicated in the reactions of methanogenesis and methanotrophy. They include the degradation of high molecular weight OM (HMW OM) into lower molecular weight OM (LMW OM) and CO<sub>2</sub> (r12; Corbett et al. 2013; Corbett et al. 2015), aerobic oxidation of Fe(II) (r13) and HS<sup>-</sup> (r14) as well as the precipitation/dissolution of carbonate minerals (r15) and mackinawite (r16). Thermodynamic calculations indicate that porewater is undersaturated with respect to Ca and Mg carbonates in both basins of Lake Tantaré (SI ≤ -1.3), as well as with respect to siderite and mackinawite in Basin A (SI = -2.8 to -1.2) but not in Basin B (SI = 0.3 to 1.1). However, sediment Fe(II) concentration increases only slightly with depth in the latter basin (Liu et al. 2015) indicating that, even if siderite and mackinawite precipitation is thermodynamically favorable, it is not quantitatively important. Assuming that all solid-phase Fe(II) is in the form of siderite and/or mackinawite, the areal formation rate of these minerals over the top 10-cm sediment column (~ 0.1 fmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) is negligible compared to the <sup>a</sup>R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> and <sup>a</sup>R<sub>net</sub><sup>Fe</sup> values (Table 2.2). Consequently, we neglect in Equation 2.8 below the dissolution/precipitation rates of carbonates and mackinawite.

It should be stressed that the complete fermentation of the model molecules (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> or CH<sub>2</sub>O) coupled to any combination of hydrogenotrophy and acetoclasty would yield equimolar amounts of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> (verified by adding reactions r1, r2 and r3 from Table 2.1). As a result, the areal rate of DIC production (<sup>a</sup>R<sup>F-DIC</sup>) through fermentation (r1) and methanogenesis (r2 and r3) should equal that of CH<sub>4</sub> production (<sup>a</sup>R<sup>M-CH<sub>4</sub></sup>). In that case, according to the reactions listed in Table 2.1, the net areal production rate of DIC in the sediments (<sup>a</sup>R<sub>net</sub><sup>DIC</sup>) is given by:

$${}^aR_{net}^{DIC} = {}^aR^{M-CH_4} + {}^aR^{F-HMW\,OM} + {}^aR^{MT} + {}^aR^{OM} \quad (2.7) \text{ Net areal production rate of DIC}$$

where <sup>a</sup>R<sup>F-HMW OM</sup>, <sup>a</sup>R<sup>MT</sup> and <sup>a</sup>R<sup>OM</sup> are the areal rate of DIC production due to the fermentation of HMW OM (r12), CH<sub>4</sub> oxidation (r4-r7) and OM oxidation (r8-r11) by the various EAs, respectively. For its part, the <sup>a</sup>R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> can be expressed as:

$${}^aR_{net}^{CH_4} = {}^aR^{M-CH_4} - {}^aR^{MT} \quad (2.8) \text{ Net areal production rate of CH}_4$$

**Table 2.2.** Areal net reation rates of CH<sub>4</sub>, DIC and the EAs (O<sub>2</sub>, Fe(III) and sulfate)

Sampling date ([O <sub>2</sub> ] in mg L <sup>-1</sup> )	Zones	Depth (cm)	<sup>a</sup> R <sub>net</sub> <sup>DIC</sup>	<sup>a</sup> R <sub>net</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	<sup>a</sup> R <sub>net</sub> <sup>O<sub>2</sub></sup>	$\frac{1}{4}$ <sup>a</sup> R <sub>net</sub> <sup>Fe(III)</sup>	2 <sup>a</sup> R <sub>net</sub> <sup>SO<sub>4</sub></sup>	D <sup>†</sup>
Sep 2004 (4.6)	Z <sub>c</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 3.2	1 229	-49	-2 487	-19	22	-1 206
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 3.2 – 5.9	81	-42	-125	-6	-70	-78
	Z <sub>p</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 5.9 – 9.5	356	162				
		Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 1.4	895	-11	-1 619	-27	-38	-778
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 1.4 – 7.1	204	-43	-178	-11	-64	-6
	Z <sub>p</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 7.1 – 9.5	484	116				
Oct 2005 (3.1)	Z <sub>c</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 1.4	895	-11	-1 619	-27	-38	-778
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 1.4 – 7.1	204	-43	-178	-11	-64	-6
	Z <sub>p</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 7.1 – 9.5	484	116				
		Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 1.4	939	-20	-1 824	-4	14	-855
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 1.4 – 4.8	196	-50	-119	-31	-76	20
	Z <sub>p</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 4.8 – 9.5	419	156				
Sep 2006 (4.0)	Z <sub>c</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 1.4	939	-20	-1 824	-4	14	-855
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 1.4 – 4.8	196	-50	-119	-31	-76	20
	Z <sub>p</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 4.8 – 9.5	419	156				
		Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 3.2	669	-37	-3 246	-13	-64	-2617
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 3.2 – 6.3	115	-36	-187	-1	-24	-61
	Z <sub>p</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 6.3 – 9.5	459	785				
Jul 2012 (6.0)	Z <sub>c</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 3.2	669	-37	-3 246	-13	-64	-2617
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 3.2 – 6.3	115	-36	-187	-1	-24	-61
	Z <sub>p</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 6.3 – 9.5	459	785				
	Z <sub>p1</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 5.9	-139	196				
	Z <sub>p2</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 5.9 – 9.5	1 590	2 970				
Basin A	Z <sub>c</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 3.2	1 760	-130	-1 770	-56	-220	-156
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 3.2 – 3.8	-150	-24	-70	-11	-4	-
		Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 3.8 – 9.5	1 613	6 540				
	Z <sub>p</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 7.1	548	-375	-183	-75	-32	633
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 7.1 – 9.5	669	1 880				
Oct 2006 <sup>*</sup> (anoxic)	Z <sub>p1</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 5.9	-139	196				
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 5.9 – 9.5	1 590	2 970				
	Z <sub>c</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 3.2	1 760	-130	-1 770	-56	-220	-156
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 3.2 – 3.8	-150	-24	-70	-11	-4	-
		Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 3.8 – 9.5	1 613	6 540				
Basin B	Z <sub>c</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 7.1	548	-375	-183	-75	-32	633
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 7.1 – 9.5	669	1 880				
	Z <sub>p</sub> <sup>CH<sub>4</sub></sup>	Z <sub>1</sub> <sup>DIC</sup> 0 – 5.9	-139	196				
		Z <sub>2</sub> <sup>DIC</sup> 5.9 – 9.5	1 590	2 970				
		Z <sub>3</sub> <sup>DIC</sup> 3.8 – 9.5	1 613	6 540				

The areal net reaction rates (<sup>a</sup>R<sub>solute</sub>) are reported in the zone of net methanogenesis (Z<sub>p</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>) and methanotrophy (Z<sub>c</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>) for each sampling date and site obtained with the code PROFILE. The difference (D; Equation 2.14) between the areal rate of DIC production and the terms involving EA consumption in the Z<sub>c</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> is also reported. Z<sub>1</sub><sup>DIC</sup>, Z<sub>2</sub><sup>DIC</sup> and Z<sub>3</sub><sup>DIC</sup> are the zones defined by PROFILE when modeling the DIC profiles.

\* Note that PROFILE defines two zones of CH<sub>4</sub> production (Z<sub>p1</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> and Z<sub>p2</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>) between the sediment-water interface and 10 cm depth at that date in Basin B.

† Note that we neglected the term  $\frac{2}{v_2} \text{ } ^a\text{R}^{\text{HS}_{\text{ox}}}$  to calculate D with Equation 2.14 as <sup>a</sup>R<sup>HS<sub>ox</sub></sup> could not be estimated.

### 3. RESULTS

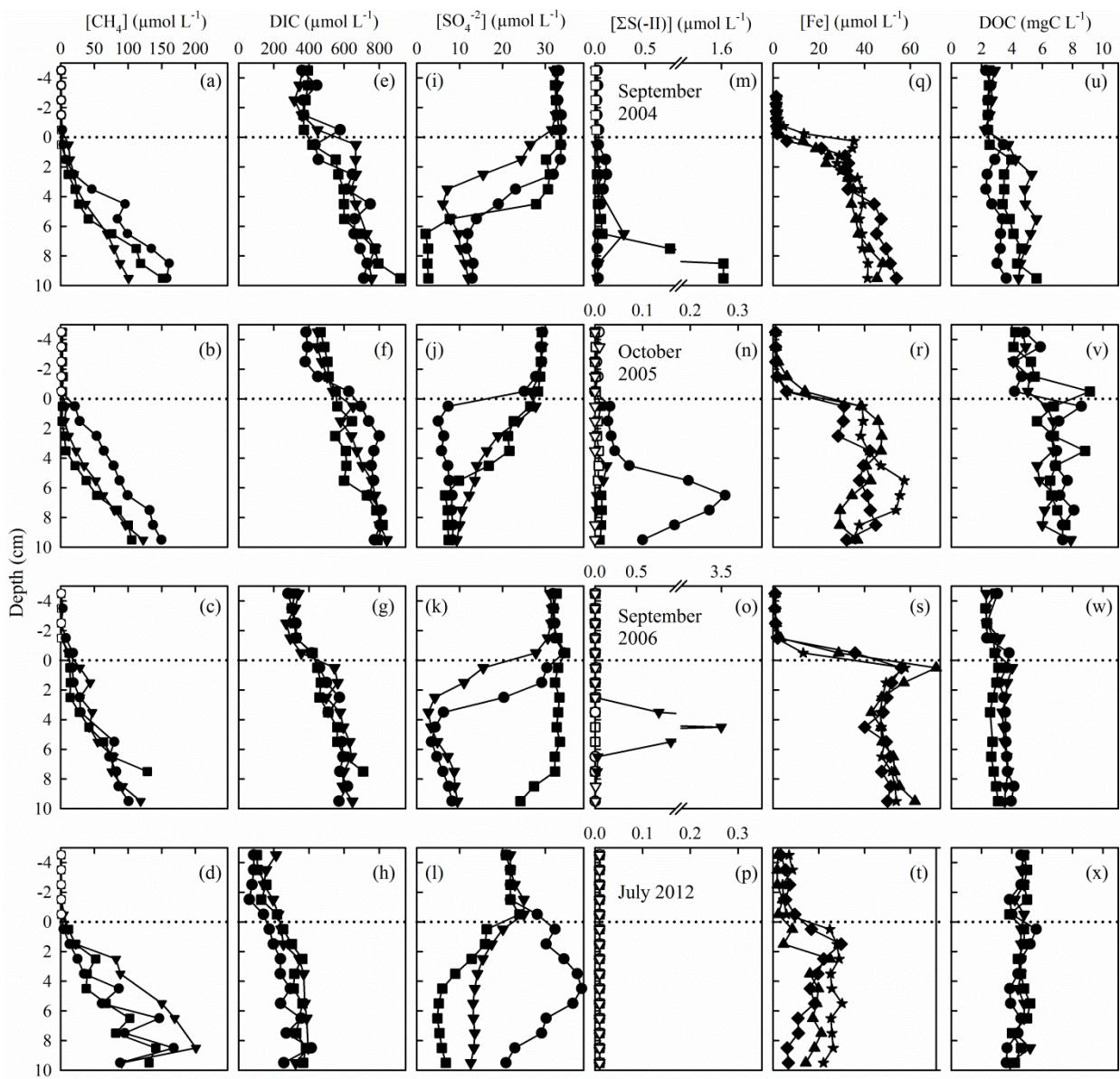
---

#### 3.1. Porewater and solid-phase profiles

The triplicate depth distributions of measured solutes ( $\text{CH}_4$ , DIC,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\Sigma\text{S}(\text{-II})$ , Fe and DOC) at various sampling dates in Basins A and B of Lake Tantaré are shown in figures 2.1 and 2.2, respectively, whereas the profiles of solid-phase Fe, Mn and organic C ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) appear in Figure 2.3. In this paper, [ ] and { } refer to concentrations in the aqueous and solid phases, respectively. In general, the smooth vertical profiles of solutes do not display sharp discontinuities and the main concentration variations are defined by several data points, which suggest negligible sampling and handling artifacts. Triplicate profiles of some solutes, however, show dissimilarities indicating lateral heterogeneity at the scale of our porewater sampling area ( $\sim 25 \text{ m}^2$ ). This is the case for the  $[\text{SO}_4^{2-}]$  profiles at all sampling dates in Basin A (Figure 2.1*l*) and  $\text{CH}_4$  profiles in October 2006 and July 2007 in Basin B (Figure 2.2a and b). The solute porewater profiles differ in several aspects between the two basins as discussed below.

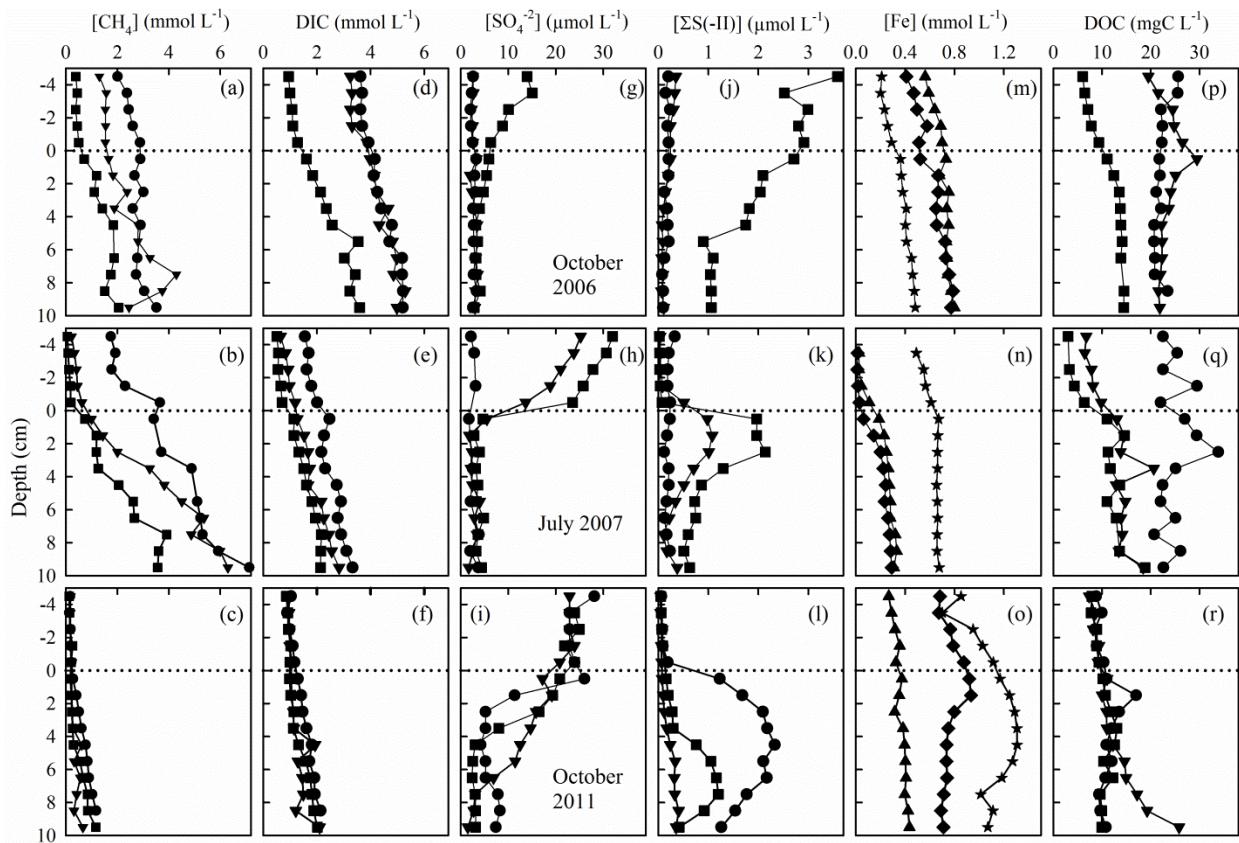
##### 3.1.1. Basin A

Low  $[\text{Fe}]$  ( $< 2 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), undetectable  $[\Sigma\text{S}(\text{-II})]$  and relatively high  $[\text{SO}_4^{2-}]$  ( $29 \pm 4.6 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) in Basin A overlying water (Figure 2.1*i-t*) are all consistent with the perennially oxygenated bottom waters of this basin ( $[\text{O}_2] > 4 \text{ mg L}^{-1}$ ; Chappaz et al. 2008). The large positive  $[\text{Fe}]$  gradients at or just below the SWI (Figure 2.1*q-t*) and the occurrence of an Fe-enriched sediment layer just below the sediment surface (Figure 2.3a) demonstrate an intense recycling of Fe oxyhydroxides. In contrast, due to low pH values ( $\text{pH} \sim 5.6$ ), Mn oxyhydroxides are not recycled in the sediments of this basin (Figure 2.3). Most of the  $[\text{SO}_4^{2-}]$  profiles display a concave-down curvature, indicative of  $\text{SO}_4^{2-}$  consumption (Figure 2.1*i-l*). Two notable exceptions to the general trend are shown in Figure 2.1*k* and *l* (filled squares and filled circles, respectively) where porewater  $[\text{SO}_4^{2-}]$  are similar to or greater than the concentration above the SWI. This type of profile is likely due to irrigation of animal tubes located nearby peepers. Ignoring these last two atypical profiles, we found that, below the steep negative  $[\text{SO}_4^{2-}]$  gradient, e.g., in the depth-interval 7–10 cm,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  remains relatively high ( $8 \pm 3 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), possibly due to the oxidation of reduced S by Fe(III) minerals (Holmkvist et al. 2011).



**Figure 2.1. Triplicate porewater solute profiles in the Basin A of Lake Tantaré**

The triplicate porewater profiles of  $\text{CH}_4$  (a-d),  $\text{DIC}$  (e-h),  $\text{SO}_4^{2-}$  (i-l),  $\Sigma\text{S-II}$  (m-p),  $\text{Fe}$  (q-t), and  $\text{DOC}$  (u-x) were obtained in September 2004, October 2005, September 2006 and July 2012 at the deepest site of the perennially oxygenated Basin A of Lake Tantaré. Different symbols indicate data from different peepers and empty symbols are for concentrations below detection limit. Note that the  $\text{Fe}$  profiles (q-t) were obtained from different peepers than those used for the other solutes. The horizontal dotted lines indicate the sediment-water interface.



**Figure 2.2.** Triplicate porewater solute profiles in the Basin B of Lake Tantaré

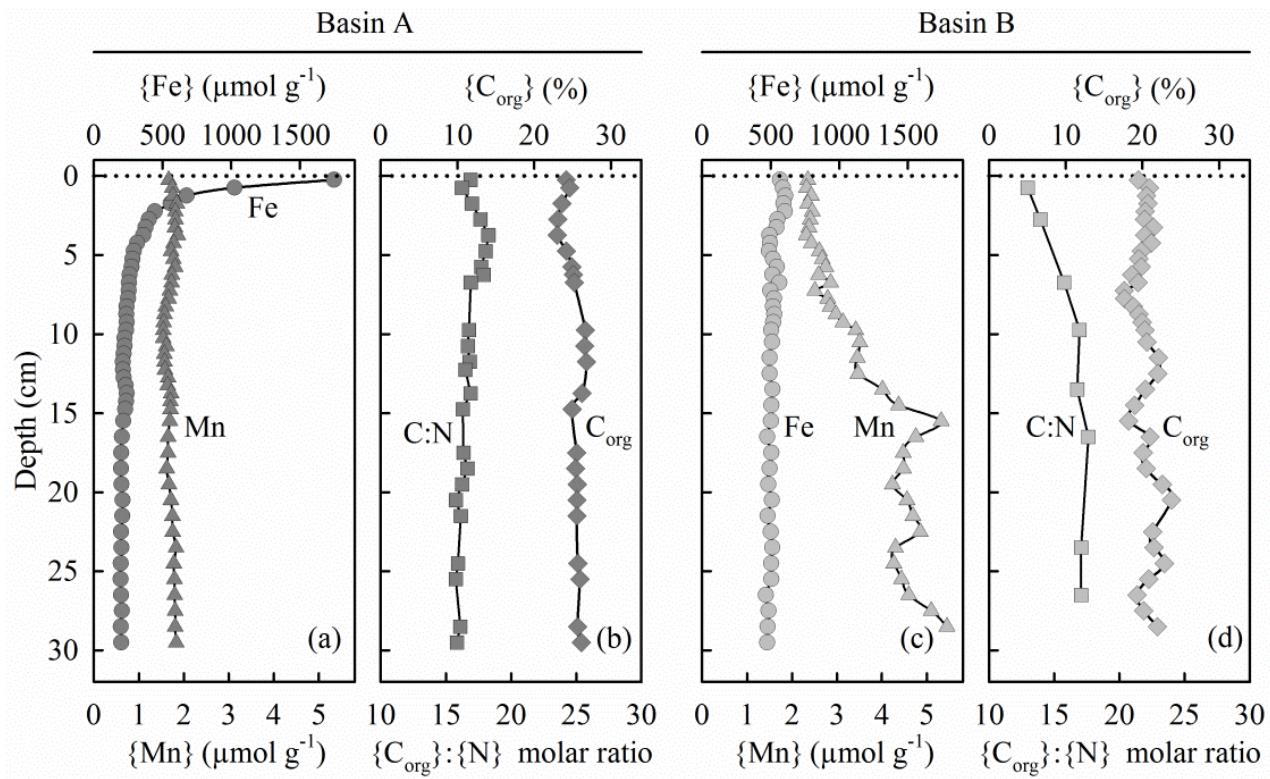
Triplicate porewater profiles of  $\text{CH}_4$  (a–c), DIC (d–f),  $\text{SO}_4^{2-}$  (g–i),  $\Sigma\text{S}(\text{-II})$  (j–l), Fe (m–o), and DOC (p–r) were obtained in October 2006, July 2007 and October 2011 at the deepest site of the occasionally anoxic Basin B. Different symbols indicate data from different peepers. Note that the Fe profiles (m–o) were obtained from different peepers than those used for the other solutes. The horizontal dotted lines indicate the sediment–water interface.

Values of  $[CH_4]$  in Basin A were lower than  $8 \mu\text{mol L}^{-1}$  in the overlying water, increased with sediment depth and reached  $100\text{--}240 \mu\text{mol L}^{-1}$  at the base of the profiles (Figure 2.1a–d). Similar to those reported for epilimnetic sediments ( $\sim 200 \mu\text{mol L}^{-1}$ ; Norði et al. 2013), these values are well below the  $CH_4$  concentration at saturation ( $5 \text{ mmol L}^{-1}$  at  $4^\circ\text{C}$  and in situ pressure at 15 m depth; Duan and Mao 2006), suggesting that bubbles do not form and that ebullition is a negligible transport process. Most  $[CH_4]$  profiles show a concave-up curvature in the top 3–5 cm, indicating net  $CH_4$  consumption. DIC increased with depth to values ranging from  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  to  $900 \mu\text{mol L}^{-1}$  at 10-cm depth (Figure 2.1e–h). Profiles of  $\{\text{C}_{\text{org}}\}$  in Basin A sediments exhibit relatively constant values with depth ( $25 \pm 1 \%$  or  $2.1 \pm 0.1 \times 10^{-2} \text{ mol C g}^{-1}$ ; Figure 2.3b), and the C:N molar ratio ( $17 \pm 1$ ; Figure 2.3b) is typical of terrestrial humic substances (Buffle 1988).

### 3.1.2 Basin B

Porewater  $[CH_4]$  in Basin B are up to 40 times higher than in Basin A, but still generally below  $CH_4$  concentration at saturation ( $7.1 \text{ mmol L}^{-1}$  at  $4^\circ\text{C}$  and in situ pressure at 22 m depth; Duan and Mao 2006). Only one notable exception is observed at the bottom of one profile in July 2007 (Figure 2.2b; filled circles), suggesting that bubbles may form locally and escape the sediments. The  $[CH_4]$  profiles follow two general patterns (Figure 2.2a–c). Like in Basin A, when overlying water shows low  $[\Sigma\text{S-II}]$  and high  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , the overlying water  $[CH_4]$  are low and their profiles show a modest concave-up curvature in the top 2–4 cm of the sediment column where  $[\text{SO}_4^{2-}]$  sharply decrease. These characteristics are present in the three data sets of October 2011 and in two of July 2007 (filled triangles and filled squares). In contrast, a concave-up curvature in the top of the cores is absent from the  $[CH_4]$  profiles when  $[\text{SO}_4^{2-}]$  are low and  $[\Sigma\text{S-II}]$  are high in the overlying water, as in October 2006 and in one of the profiles of July 2007 (filled circles).

There is no evidence of Fe recycling in Basin B sediments. Indeed, there is no  $\{\text{Fe}\}$  enrichment below the sediment surface (Figure 2.3c), and the  $[\text{Fe}]$  profiles (Figure 2.2m–o) do not display sharp positive gradients close to the SWI. Like in Basin A,  $\{\text{C}_{\text{org}}\}$  remains relatively constant with sediments depth in Basin B ( $20 \pm 2 \%$  or  $1.7 \pm 0.1 \times 10^{-2} \text{ mol C g}^{-1}$ ; Figure 2.3d), and the high C:N molar ratio ( $17 \pm 2$ ) points out to terrestrial humic substances as the main source of  $\text{C}_{\text{org}}$ .



**Figure 2.3.** Solid-phase profiles in Lake Tantaré Basins A and B

**Fe, Mn and organic C concentrations as well as C:N molar ratio in sediments cores.**

### 3.2. Inverse modeling of CH<sub>4</sub> and DIC profiles

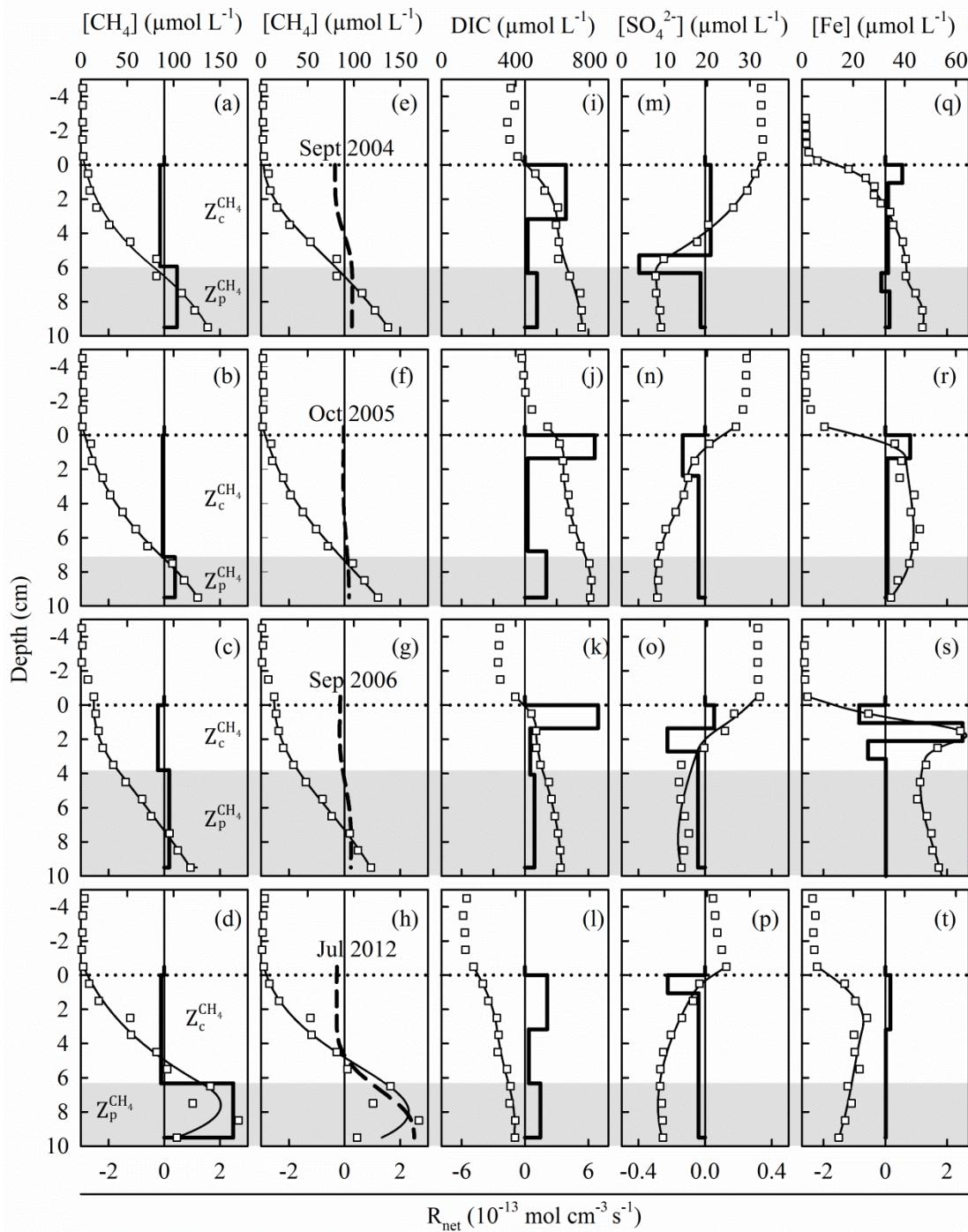
The [CH<sub>4</sub>] profiles simulated with the codes, PROFILE and REC, fit accurately the average ( $n = 3$ ) measured data ( $r^2 > 0.99$  in most cases; figures 2.4a–h and 2.5a–f). In addition, the  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  depth profiles generated by the two codes exhibit comparable rate values and depth-intervals for the various consumption and production zones. The  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  profiles show a zone of net CH<sub>4</sub> consumption ( $Z_c^{\text{CH}_4}$ ) above a zone of net production ( $Z_p^{\text{CH}_4}$ ; shaded areas in figures 2.4 and 2.5) located below 4–7 cm. The only exception is for Basin B in October 2006 where CH<sub>4</sub> is produced between the SWI and 10 cm depth, although at a lower rate above 6 cm depth ( $Z_{p1}^{\text{CH}_4}$ ) than below this horizon ( $Z_{p2}^{\text{CH}_4}$ ; Figure 2.5a and d). Hereafter we will restrict our discussion to the results obtained with PROFILE because they are similar to those obtained with the code REC, and PROFILE provides more information and is easier to use.

Variations in the values of  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  among sampling dates are obvious in both basins (figures 2.4a–d and 2.5a–c). For example, the values of  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  in the  $Z_p^{\text{CH}_4}$  of Basin A reached 250 fmol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> in July 2012, but ranged between 20 and 45 fmol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> at the other sampling dates (Figure 2.4a–d). To evaluate the validity of the steady-state assumption in our modeling, the characteristic time of the reactions involving CH<sub>4</sub> ( $\tau_R = [\text{CH}_4]/R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$ ) was compared to that of a seasonal change ( $\tau_S$ ) occurring over a time period of 90 days ( $\tau_S \sim 7.8 \times 10^6$  s). Except for a few values in October 2006 and July 2007 in Basin B,  $\tau_S$  is 1.1 to 12 times higher than  $\tau_R$  suggesting that steady-state is a valid hypothesis (Couture et al. 2010).

The estimated  ${}^aR_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  values in the  $Z_p^{\text{CH}_4}$  of both basins of Lake Tantaré (120–6500 fmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; Table 2.2) are much higher than those reported for deep-sea sediments (< 1–22 fmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; Sivan et al. 2007). Basin A values (120–800 fmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) are of similar magnitude to those determined by inverse modeling of [CH<sub>4</sub>] profiles in the epilimnetic sediments of the small urban and eutrophic Lake Ørn (300 fmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; Norði et al. 2013) as well as to those obtained from sediment incubation of two Alaskan lakes (32–210 fmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; Lofton et al. 2014). On the other hand, Basin B values (1900–6500 fmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>; Table 2.2) are of similar magnitude to those derived from the modeling of DIC profiles from the sediment of

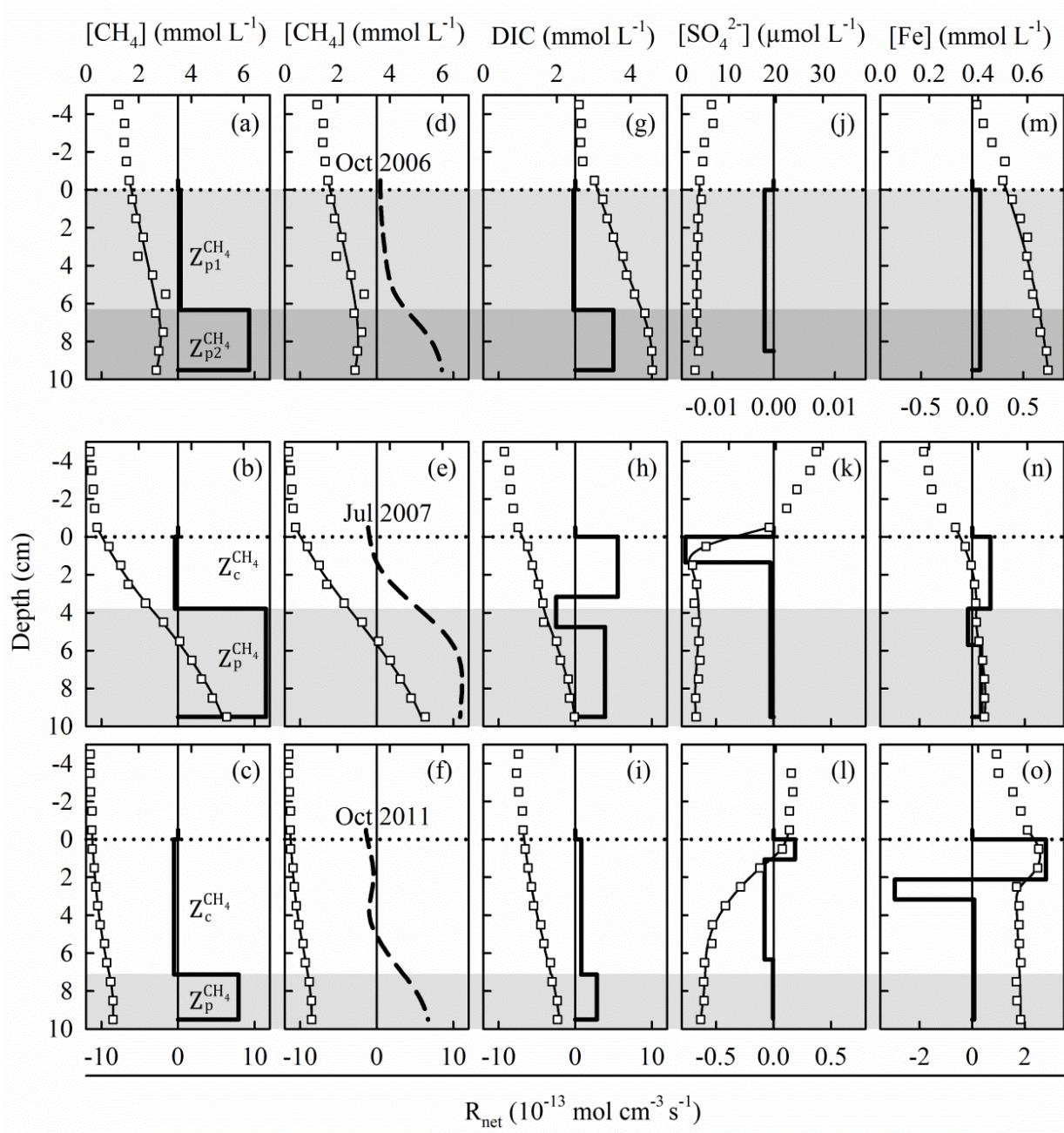
the seasonally anoxic Lake Kinneret ( $\sim 4000$  fmol cm $^{-2}$  s $^{-1}$ ; Adler et al. 2011), and to those obtained from the inverse modeling of [CH<sub>4</sub>] profiles from northern peatland (1155–3047 fmol cm $^{-2}$  s $^{-1}$ ; Beer et al. 2008). The absolute  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  values in the Z<sub>c</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> are larger for Basin B than for Basin A and, in contrast to those in the Z<sub>p</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>, they show no obvious seasonal variation. The  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  values in the Z<sub>c</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> of Lake Tantaré sediments (-50 to -375 fmol cm $^{-2}$  s $^{-1}$ ; Table 2.2) are comparable in magnitude to values estimated by inverse modeling of Lake Ørn [CH<sub>4</sub>] profiles (-420 fmol cm $^{-2}$  s $^{-1}$ ; Norði et al. 2013).

DIC plays a central role in methanogenesis and methanotrophy. In the perennially oxygenated Basin A, the modeled DIC profiles generated by PROFILE fit well the average DIC data ( $r^2 \geq 0.98$ ) and the code systematically defines three zones of net DIC production (Figure 2.4i–l) numbered Z<sub>1</sub><sup>DIC</sup>, Z<sub>2</sub><sup>DIC</sup> and Z<sub>3</sub><sup>DIC</sup> from the sediment surface. Note that the highest, lowest and intermediate rates are systematically found in the Z<sub>1</sub><sup>DIC</sup>, Z<sub>2</sub><sup>DIC</sup> and Z<sub>3</sub><sup>DIC</sup>, respectively, and that the Z<sub>1</sub><sup>DIC</sup> and Z<sub>2</sub><sup>DIC</sup> together match closely the Z<sub>c</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> whereas the Z<sub>3</sub><sup>DIC</sup> coincides with the Z<sub>p</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> (shaded area in Figure 2.4). In Basin B, the R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> profiles exhibit a similar trend to that of Basin A only in July 2007 (Figure 2.5h). At the other sampling dates, the R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> profiles show only two zones, Z<sub>1</sub><sup>DIC</sup> and Z<sub>2</sub><sup>DIC</sup>, which coincide with Z<sub>c</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> and Z<sub>p</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>, respectively, in October 2011 (Figure 2.5c and i), or with two methanogenic zones in October 2006 (Figure 2.5a and g).



**Figure 2.4. Modeled and measured concentration profiles in Basin A sediments**

**Comparison of modeled profiles (thin solid lines) with average ( $n = 3$ ) profiles of measured porewater  $\text{CH}_4$  (a–h),  $\text{DIC}$  (i–l),  $\text{SO}_4^{2-}$  (m–p) and  $\text{Fe}$  (q–t) concentrations (open squares) in Basin A sediments. The horizontal dotted lines indicate the sediment-water interface, the thick solid lines represent the piecewise constant functions of the net solute reaction rate ( $R_{\text{solute}}$ ) obtained with the code PROFILE for all solutes, and the thick dashed lines are the continuous functions provided by the code REC for  $\text{CH}_4$  only (e–h). The shaded areas correspond to zone of net methanogenesis.**



**Figure 2.5. Modeled and measured concentration profiles in Basin B sediments**

**Comparison of modeled profiles (thin solid lines) with average ( $n = 3$ ) profiles of measured porewater  $\text{CH}_4$  (a-f),  $\text{DIC}$  (g-i),  $\text{SO}_4^{2-}$  (j-l) and  $\text{Fe}$  (m-o) concentrations (open squares) in Basin B sediments. The horizontal dotted lines indicate the sediment-water interface, the thick solid lines represent the piecewise constant functions of the net solute reaction rate ( $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$ ) obtained with the code PROFILE for all solutes, and the thick dashed lines are the continuous functions provided by the code REC for  $\text{CH}_4$  only (d-f). The shaded areas correspond to zone of net methanogenesis.**

## 4. DISCUSSION

---

### 4.1. Mechanisms of methanogenesis and methanotrophy

The values of  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  and  ${}^aR_{net}^{DIC}$  reported in Table 2.2 for each of the DIC zones ( $Z_1^{DIC}$ ,  $Z_2^{DIC}$  and  $Z_3^{DIC}$ ) are used in this section i) to critically examine the robustness of the commonly used representation for  $CH_4$  generation (reactions r1–r3) in the zone of net methanogenesis ( $Z_p^{CH_4}$ ) and ii) to quantify the relative importance of the reactions responsible for  $CH_4$  and OM oxidations in the zone of net methanotrophy ( $Z_c^{CH_4}$ ). Note that the  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  values given in Table 2.2 for the  $Z_1^{DIC}$  and the  $Z_2^{DIC}$  are those of  $Z_c^{CH_4}$  partitioned proportionally to the thickness of these two DIC production zones.

#### 4.1.1. Zone of net methanogenesis

In Basin A, the value of  ${}^aR_{net}^{DIC}$  in the  $Z_p^{CH_4}$ , whose upper limit coincides with that of the  $Z_3^{DIC}$ , is systematically higher than in the  $Z_2^{DIC}$  (figures 2.4 and 2.5; Table 2.2) indicating that part of the DIC production is due to  $CH_4$  formation (r1–r3). Moreover, Table 2.2 also shows that, in the  $Z_p^{CH_4}$ , the values of  ${}^aR_{net}^{DIC}$  exceed those of  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  in September 2004 and 2006, and in October 2005. The complete degradation of glucose (or  $CH_2O$ ) to  $CH_4$  and  $CO_2$ , which implies that  ${}^aR^{F-DIC}$  must equal  ${}^aR^{M-CH_4}$  (see Subsection *Redox reaction network* of the *Methods*), could explain our results at these dates only if we assume an additional source of DIC. According to Table 2.1, pathways of anaerobic DIC production other than methanogenesis are: i) OM oxidation by EAs (r8–r11); ii) HMW OM fermentation (r12); and iii) methanotropy (r4–r7). We suggest that, in addition to methanogenesis, fermentation of HMW OM is the most likely source of DIC in the  $Z_p^{CH_4}$ . Indeed, all EAs, including HS (Bridgham et al. 2013), are known to inhibit methanogenesis. The occurrence of methanotropy and OM oxidation in microzones cannot be discarded but, since  $CH_4$  is produced only when EAs are depleted, it is reasonable to assume that these processes are not significant sources of DIC in the  $Z_p^{CH_4}$ . Assuming a complete fermentation of the model molecules glucose (or  $CH_2O$ ) and an additional production of DIC due

only to HMW OM fermentation in September 2004 and 2006, and in October 2005 in Basin A sediments,  ${}^aR^{F-HMW\,OM}$  can be estimated by adding equations 2.7 and 2.8:

$${}^aR^{F-HMW\,OM} = {}^aR_{net}^{DIC} - {}^aR_{net}^{CH_4} \quad (2.9) \text{ DIC production due to HMW OM fermentation}$$

where  ${}^aR^{OM}$  and  ${}^aR^{MT}$  are neglected. Calculations with Equation 2.9 give  ${}^aR^{F-HMW\,OM}$  values of 194, 263 and 368 fmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> in September 2004 and 2006, and in October 2005, respectively. Comparing these rates with the  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  values in Table 2.2 indicates that at these dates, DIC was produced faster by HMW OM fermentation than by methanogenesis.

In contrast to what has been observed in September 2004 and 2006 and October 2005 in Basin A, the values of  ${}^aR_{net}^{CH_4}$  in the  $Z_p^{CH_4}$  are much larger than those of  ${}^aR_{net}^{DIC}$  in July 2012 in Basin A and at all dates in Basin B (Table 2.2). This result is at odds with a scenario involving complete fermentation of glucose or CH<sub>2</sub>O (r1–r3) as the only source of CH<sub>4</sub>. It could indicate that CH<sub>4</sub> is produced via the fermentation of organic substrates more reduced than glucose, i.e., compounds with an average oxidation state of carbon lower than 0. Produced during the hydrolysis of organic polymers (Alperin et al. 1994; Conrad 1999), fatty acids or alcohols are such molecules. Alternatively, re-oxidation of reduced sulfur to SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> through a cryptic Fe-S cycle (Bottrell et al. 2000; Holmkvist et al. 2011) could supply H<sub>2</sub> which would react with DIC (r3), thus conducting to  ${}^aR_{net}^{DIC} < {}^aR_{net}^{CH_4}$ . Our data, however, do not allow determining which of these options should be favored. Yet, it is obvious that the current paradigm involving the complete fermentation of glucose does not allow rationalizing all our observations on the rates of DIC and CH<sub>4</sub> production in Lake Tantaré sediments. Further investigations are clearly required to better characterize the organic compounds involved in methanogenesis, clarify the possible role of a cryptic Fe-S cycle and identify the sources of DIC other than reactions r1 to r3 in the  $Z_p^{CH_4}$ .

#### 4.1.2. Zone of net methanotrophy

In Lake Tantaré sediments, the zone of net methanotrophy ( $Z_c^{CH_4}$ ) extends from the SWI to a maximum depth of 7 cm which is within the depth interval influenced by chironomid irrigation (~10 cm). Figures 2.4m–t and 2.5–o show that net SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Fe(III) consumption clearly occurs in that zone. Furthermore, when O<sub>2</sub> is present in bottom water, the upper part of  $Z_c^{CH_4}$

comprises a thin layer ( $\leq 4$  mm) in which  $O_2$  is transported by diffusion. If we assume that methanogenesis and HMW OM fermentation are negligible in the  $Z_c^{CH_4}$ ,  ${}^aR_{net}^{DIC}$  in that zone should be given by:

$${}^aR_{net}^{DIC} = \sum_{i=4}^{11} {}^aR_i \quad (2.10) \text{ Net areal reaction rate of DIC in the zone of net methanotrophy}$$

where  ${}^aR_4 - {}^aR_{11}$  are the areal rates of DIC production by the reactions r4–r11 given in Table 2.1. This equation can also be expressed in terms of the areal rates of EA consumption by both  $CH_4$  and OM oxidations ( ${}^aR^{EA}$ ) multiplied by the fractions of EA consumed by each oxidation ( $X_{EA}^{MT}$  and  $X_{EA}^{OM}$ , respectively). For example, since the oxidation of one mole of  $CH_4$  and OM (reactions r4 and r8 in Table 2.1) requires 2 and 1 moles of  $O_2$ , respectively,  ${}^aR_4$  and  ${}^aR_8$  can be expressed as  ${}^aR_4 = -\frac{1}{2}X_{O_2}^{MT} {}^aR^{O_2}$  and  ${}^aR_8 = -X_{O_2}^{OM} {}^aR^{O_2}$ . It should be noted that  $X_{O_2}^{MT}$  and  $X_{O_2}^{OM}$  comprise indistinctly the direct oxidation of  $CH_4$  and OM by  $O_2$  (reactions r4 and r8, respectively) as well as their indirect oxidation by  $O_2$  via Fe (coupling of r13 with r5 or r9) and S (coupling of r14 with r7 or r11). Expressing each areal rate of DIC production on the right-hand side of Equation 2.10 in terms of  ${}^aR^{EA}$ ,  $X_{EA}^{MT}$  and  $X_{EA}^{OM}$  thus leads to:

$$\begin{aligned} {}^aR_{net}^{DIC} = & -\frac{X_{O_2}^{MT}}{2} {}^aR^{O_2} - \frac{X_{Fe(III)}^{MT}}{8} {}^aR^{Fe(III)} - \frac{X_{HS_{ox}}^{MT}}{v_2} {}^aR^{HS_{ox}} - X_{SO_4}^{MT} {}^aR^{SO_4^{2-}} \\ & - X_{O_2}^{OM} {}^aR^{O_2} - \frac{X_{Fe(III)}^{OM}}{4} {}^aR^{Fe(III)} - \frac{2X_{HS_{ox}}^{OM}}{v_2} {}^aR^{HS_{ox}} - 2X_{SO_4}^{OM} {}^aR^{SO_4^{2-}} \end{aligned} \quad (2.11) \text{ Eq. (2.10) expressed in terms of net areal reaction rate of EAs}$$

Considering that  $X_{EA}^{OM} = 1 - X_{EA}^{MT}$ , the latter equation can then be written as:

$${}^aR_{net}^{DIC} = \left( \frac{X_{O_2}^{MT} - 2}{2} \right) {}^aR^{O_2} + \left( \frac{X_{Fe(III)}^{MT} - 2}{8} \right) {}^aR^{Fe(III)} + \left( \frac{X_{HS_{ox}}^{MT} - 2}{v_2} \right) {}^aR^{HS_{ox}} + (X_{SO_4}^{MT} - 2) {}^aR^{SO_4^{2-}} \quad (2.12) \text{ Simplified Eq. (2.11)}$$

Moreover, since we assumed that  ${}^aR^{M-CH_4} = 0$  in the  $Z_c^{CH_4}$ , Equation 2.8 can be written:

$${}^aR_{net}^{CH_4} = -{}^aR^{MT} = \frac{X_{O_2}^{MT}}{2} {}^aR^{O_2} + \frac{X_{Fe(III)}^{MT}}{8} {}^aR^{Fe(III)} + \frac{X_{HS_{ox}}^{MT}}{v_2} {}^aR^{HS_{ox}} + X_{SO_4}^{MT} {}^aR^{SO_4^{2-}}$$

(2.13) Equation 2.8 expressed in terms of net areal reaction rate of EAs

Subtracting Equation 2.13 from Equation 2.12, we obtain:

$${}^aR_{net}^{DIC} - {}^aR_{net}^{CH_4} + {}^aR^{O_2} + \frac{1}{4} {}^aR^{Fe(III)} + \frac{2}{v_2} {}^aR^{HS_{ox}} + 2 {}^aR^{SO_4^{2-}} = D \quad (2.14) \text{ Difference between the areal rate of DIC production and of EA consumption}$$

where  $D$  should be 0 when the areal rate of DIC production equals the terms involving EA consumption. For calculating  $D$ , the unknown values of  ${}^aR_{O_2}$ ,  ${}^aR_{Fe(III)}$  and  ${}^aR_{SO_4^{2-}}$  were replaced in Equation 2.14 by those of  ${}^aR_{net}^{O_2}$ ,  ${}^aR_{net}^{Fe(aq)}$  and  ${}^aR_{net}^{SO_4^{2-}}$  obtained by modeling the  $[O_2]$ ,  $[Fe]$  and  $[SO_4^{2-}]$  profiles, respectively (figures 2.4m–t and 2.5–o); the implication of this substitution is discussed below. Assuming that all  $Fe_{(aq)}$  is in the form of  $Fe(II)$ , and given that the rate of  $Fe(II)$  consumption due to precipitation is negligible, i.e., the rates of reactions r15 and r16 can be neglected (see the *Redox reaction network* Subsection), we can write from Table 2.1:

$${}^aR_{net}^{Fe(II)} = 8 {}^aR_5 + 4 {}^aR_9 - {}^aR_{13} = - {}^aR_{Fe(III)} - {}^aR_{13} \quad (2.15) \text{ Net areal reaction rate of } Fe(II)$$

Similarly, we obtain for  $SO_4^{2-}$ :

$${}^aR_{net}^{SO_4^{2-}} = - {}^aR_7 - \frac{1}{2} {}^aR_{11} + {}^aR_{14} = {}^aR_{SO_4^{2-}} + {}^aR_{14} \quad (2.16) \text{ Net areal reactionrate of sulfate}$$

as well as for  $O_2$ :

$${}^aR_{net}^{O_2} = -2 {}^aR_4 - {}^aR_8 - \frac{1}{4} {}^aR_{13} - 2 {}^aR_{14} = {}^aR_{O_2} - \frac{1}{4} {}^aR_{13} - 2 {}^aR_{14}$$

$$(2.17) \text{ Net areal reaction rate of } O_2$$

Thus in using the values of  ${}^aR_{net}^{O_2}$ ,  ${}^aR_{net}^{Fe(III)}$  and  ${}^aR_{net}^{SO_4^{2-}}$ , instead of those of  ${}^aR_{O_2}$ ,  ${}^aR_{Fe(III)}$  and  ${}^aR_{SO_4^{2-}}$ , we underestimate the terms  $\frac{1}{4} {}^aR_{Fe(III)}$  and  $2 {}^aR_{SO_4^{2-}}$  in Equation 2.14 because reactions r13 and r14 (Table 2.1) are ignored, but we overestimate by the same amount the term  ${}^aR_{O_2}$ . In other words, omission of these reactions affects only the relative consumption rates of individual EAs. The values of  ${}^aR_{net}^{O_2}$ ,  $\frac{1}{4} {}^aR_{net}^{Fe(III)}$ ,  $2 {}^aR_{net}^{SO_4^{2-}}$  and  $D$  in the  $Z_c^{CH_4}$  are shown in Table 2.2 for each date and basin. Note that values of  $\frac{2}{v_2} {}^aR_{HS_{ox}}$  do not appear in Table 2.2 because they could not be estimated. Even without considering  $HS_{ox}$ , negative  $D$  values were found in the  $Z_c^{CH_4}$  at all sampling date but one (October 2011 in Basin B), suggesting that the EA consumption rates are fast enough to sustain the rates of  $CH_4$  and OM oxidations.

Several factors can explain that  $D$  notably differs from 0, i.e., that there is an imbalance between the DIC production rates and the terms involving EA consumption rates in Equation 2.14. For example, in deriving Equation 2.10, methanogenesis was assumed to be

negligible in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$ . Any  $\text{CH}_4$  production in that zone would yield a less negative  $D$  value. In addition, the value of  ${}^aR_{\text{net}}^{\text{O}_2}$  is poorly constrained. It was indeed obtained by modeling an  $[\text{O}_2]$  profile comprising only two datapoints, and one of them, the  $[\text{O}_2]$  at the SWI, was assumed to be identical to that recorded in bottom water. Dissolved dioxygen concentration at the SWI may be lower than in the bottom water, and  $D$  is sensitive to the choice of that value. For example, if the assumed value of  $[\text{O}_2]$  at the SWI in July 2012 in Basin A is lowered from  $6 \text{ mg L}^{-1}$  to  $3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $D$  would be decreased by  $\sim 60\%$ .

Furthermore, the value of  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  obtained by modeling with the 1-D transport-reaction equation (Equation 2.2), and by extension that of  $D$ , depends strongly on the intensity attributed in this equation to solute transport by bioirrigation, a term that is difficult to assess correctly. The bioirrigation term itself used in the 1-D equation, i.e.,  $\varphi\alpha_{\text{Irrigation}}(C_w - C)$ , is indeed an approximation of complex 3-D processes (Meile et al. 2005). Also, in this formulation of bioirrigation, it is assumed that solute concentrations in the animal's tubes are identical to those in the overlying water, i.e., that benthic animals continuously irrigate their tubes. However, discontinuous sediment irrigation by zoobenthos is more likely the rule than the exception (Boudreau and Marinelli 1994; Forster and Graf 1995; Riisgård and Larsen 2005; Gallon et al. 2008). Admittedly, our actual evaluation of the bioirrigation intensity is far from being perfect, but we found that it was necessary to invoke this solute transport process to rationalize our observations in both basins. Modeling solute profiles without the bioirrigation term (i.e.,  $\alpha_0^{\text{Irrigation}} = 0$ ) generates several cases, in particular in Basin B, where rates of  $\text{CH}_4$  consumption in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  are much larger ( $350\text{--}1600 \text{ fmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) than those of DIC production, which is impossible considering that DIC can only be produced at rates equal to or greater than those of  $\text{CH}_4$  consumption. In order to avoid these inconsistencies, a minimum value of  $\alpha_0^{\text{Irrigation}} = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  had to be used. Without bioirrigation,  $\text{O}_2$  would not be available over most of the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  (figures 2.4 and 2.5), which is difficult to envisage because the sum of the  $\text{Fe(III)}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  consumption rate terms below 4 mm depth would then balance only 7–24 % of the DIC production rates related to  $\text{CH}_4$  and OM oxidations. Several profiles showing  $[\text{SO}_4^{2-}]$  in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  that are equal to or greater than concentrations above the SWI (e.g., squares and circles in Figure 2.1k and l, respectively) also provide evidence of an effective bioirrigation.

Our modeling demonstrated that the  ${}^aR_{net}^{O_2}$  values are higher by one or two orders of magnitude than the terms  $\frac{1}{4} {}^aR_{net}^{Fe(III)}$  and  $2 {}^aR_{net}^{SO_4^{2-}}$  highlighting that  $O_2$  is by far the main EA for  $CH_4$  and OM oxidations (Table 2.2). The common thinking is that  $CH_4$  oxidation in freshwater lake sediments is carried out by methanotrophs essentially at the oxic sediment surface (Bastviken et al., 2008). However, figures 2.4a–d and 2.5a–c clearly show that methanotrophy in Lake Tantaré is not limited to the ~4-mm thick surface sediment layer in which  $O_2$  diffuses from bottom water, but occurs down to 4–7 cm depth where  $O_2$  is available through bioirrigation and where Fe oxyhydroxides and  $SO_4^{2-}$  are reduced (figures 2.4m–t and 2.5k,l,n and o). In addition to oxic methanotrophy, several pathways can be envisaged to explain methanotrophy in Lake Tantaré sediments. The production of Fe(II) in the  $Z_c^{CH_4}$  (e.g. figures 2.4q–t and 2.5n,o) suggests that Fe oxyhydroxides may serve as oxidants in methanotrophy, a process reported in incubation experiment studies (e.g. Segarra et al. 2013). Amorphous and poorly crystalline Fe oxyhydroxides are abundant in Lake Tantaré sediments (Fortin et al. 1993), and  $CH_4$  oxidation by such Fe(III) compounds is thermodynamically favourable at ambient concentrations (e.g.,  $\Delta G = -382$  to  $-152$  kJ mol  $CH_4^{-1}$  for amorphous Fe hydroxides). Besides, as in other freshwater sediments (Norði et al. 2013),  $CH_4$  oxidation by  $SO_4^{2-}$  is thermodynamically favourable in Lake Tantaré sediments ( $\Delta G = -51$  to  $-32$  kJ mol  $CH_4^{-1}$ ), and this reaction has been reported to occur at lower energy yields than that observed in this study (Caldwell et al. 2008). Sulfate is delivered directly to the  $Z_c^{CH_4}$  by bioirrigation and by diffusion from the water column. It can also be supplied indirectly in that zone via the oxidation of S(–II) either by  $O_2$  transported through bioirrigation or by Fe(III) oxyhydroxides phases (Holmkvist et al. 2011; Norði et al. 2013; Sivan et al. 2014).

#### **4.2. Sensitivity of $CH_4$ cycling to bottom water $O_2$ concentrations**

The modeling of porewater data collected in this study allows us to highlight some of the key parameters influencing the rates of methanogenesis, fermentation, methanotrophy and OM oxidation in the hypolimnetic sediments of an oligotrophic boreal lake. Table 2.3 displays the areal rates of  $CH_4$  production ( ${}^aR^{M-CH_4}$ ), DIC production associated with methane formation ( ${}^aR^{F-DIC}$ ), HMW OM fermentation ( ${}^aR^{F-HMW\text{ OM}}$ ), methanotrophy ( ${}^aR^{MT}$ ) and OM oxidation ( ${}^aR^{OM}$ ). In calculating these rates for the top 10-cm of the sediment column, we assumed that

there was no other zone of CH<sub>4</sub> and DIC production/consumption below that depth. Estimated fluxes of CH<sub>4</sub> and DIC across the SWI due to molecular diffusion and bioirrigation are also reported in Table 2.3 and a schematic representation summarizing the results is proposed in Figure 2.6.

As illustrated in Figure 2.6, OM mineralization produces much more DIC than CH<sub>4</sub> in the perennially oxygenated basin. Total areal rate of methanogenesis and fermentation (i.e.,  ${}^aR^{M-CH_4} + {}^aR^{F-DIC} + {}^aR^{F-HMW\text{ OM}}$ ) represents only about 30 % of total OM degradation rate (i.e.,  ${}^aR^{M-CH_4} + {}^aR^{F-DIC} + {}^aR^{F-HMW\text{ OM}} + {}^aR^{OM}$ ) in that basin, except in July 2012 where it accounts for 64 % (Table 2.3). Our geochemical modeling reveals that about half of the CH<sub>4</sub> produced in Basin A sediment column is oxidized ( ${}^aR^{MT} \approx \frac{1}{2} {}^aR^{M-CH_4}$ ; Table 2.3), and that some CH<sub>4</sub> can escape to the water column through diffusion ( $J_D^{CH_4}$ ; Table 2.3) and, more importantly, via bioirrigation ( $J_I^{CH_4}$ ; Table 2.3). Under perennially oxygenated condition, however, the sediment is a greater source of DIC than of CH<sub>4</sub> to the water column, i.e.,  $J_{total}^{DIC} > J_{total}^{CH_4}$  (Table 2.3).

**Table 2.3.** Areal production rates and fluxes (fmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) of CH<sub>4</sub> and DIC due to OM mineralization

Sampling date	${}^aR^{M-CH_4}$	${}^aR^{F-DIC}$	${}^aR^{F-HMW\text{ OM}}$	${}^aR^{MT*}$	${}^aR^{OM*}$	$J_D^{CH_4}$	$J_I^{CH_4}$	$J_T^{CH_4}$	$J_T^{DIC}$
Sep 2004	162	162	194	91	1219	-40	-110	-150	-1 770
<b>Basin A</b>	116	116	368	54	1045	-50	-100	-150	-1 480
	156	156	263	70	1065	0	-120	-120	-1 610
	785	459	0	73	711	-90	-180	-270	-1 150
	3166	1590	0	0	0	-1 530	0	-1 530	-1 260
<b>Basin B</b>	6540	1613	0	154	1456	-3 670	-4 960	-8 630	-3 620
	1880	669	0	375	173	-340	-800	-1 140	-680

Areal rates of CH<sub>4</sub> production ( ${}^aR^{M-CH_4}$ ), DIC production due to CH<sub>4</sub> formation ( ${}^aR^{F-DIC}$ ), fermentation of high molecular weight organic matter ( ${}^aR^{F-HMW\text{ OM}}$ ), methanotrophy ( ${}^aR^{MT}$ ), and organic matter oxidation ( ${}^aR^{OM}$ ), as well as CH<sub>4</sub> and DIC fluxes across the sediment-water interface. Subscripts T, D and I are for total, molecular diffusion and bioirrigation, respectively. \*  ${}^aR^{MT}$  and  ${}^aR^{OM}$  were assumed to be nil in October 2006 in Basin B. For all the other cases, their values were calculated with Equation 2.8 assuming that  ${}^aR^{M-CH_4}$  and  ${}^aR^{F-HMW\text{ OM}}$  were negligible in the zone of net methanotrophy.

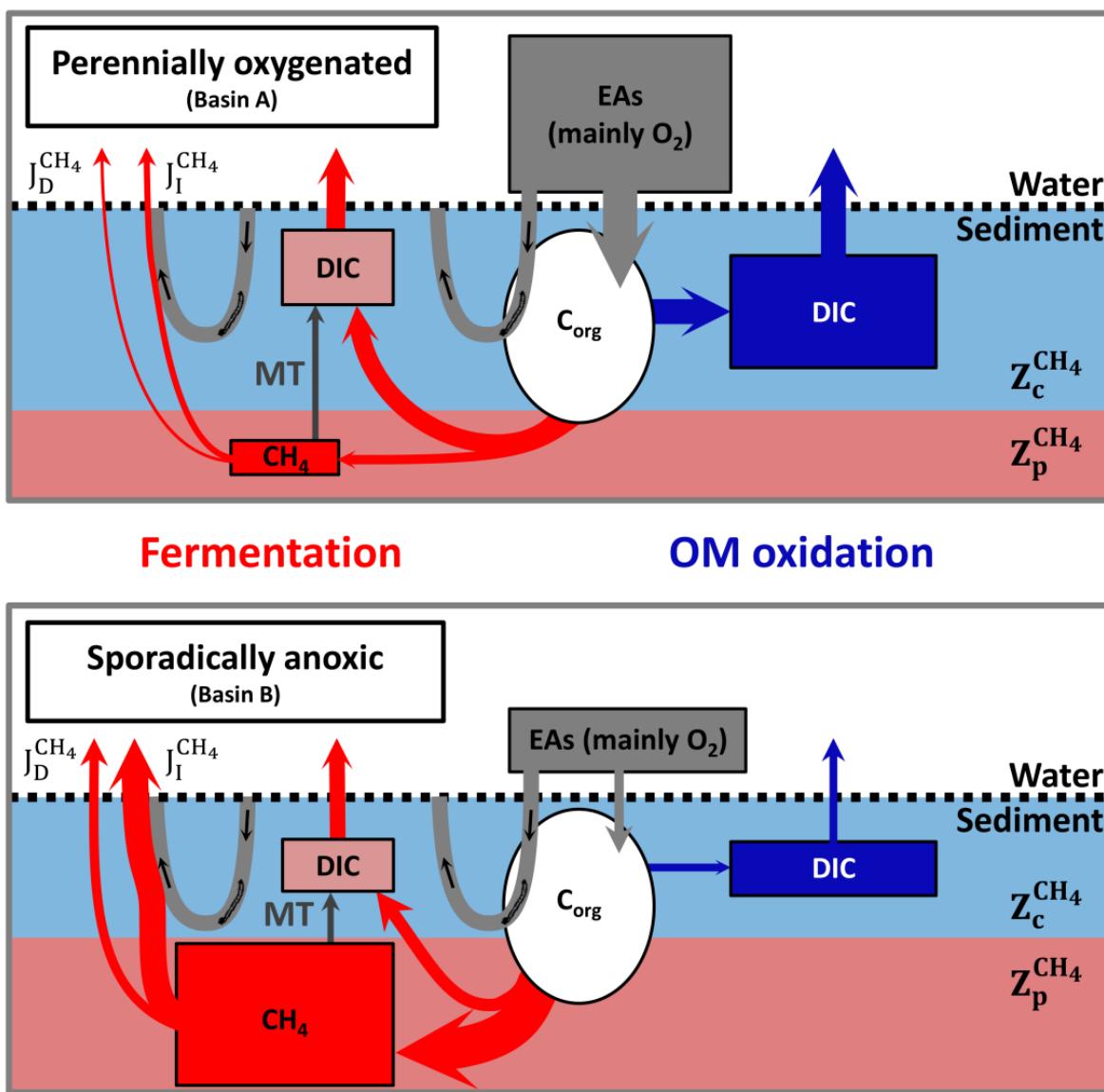


Figure 2.6. Schematic representation of sediment OM mineralization in both basins of Lake Tantaré

Schematic representation of the relative importance of organic matter (OM) oxidation, fermentation (methanogenesis and high molecular weight OM fermentation) and methanotrophy (MT) as well as of O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and DIC fluxes (subscripts D and I correspond to diffusion and bioirrigation, respectively) at the sediment-water interface (SWI) in both basins of Lake Tantaré. The size of the various boxes and arrows is proportional to the various pools and fluxes, respectively. This representation is based on observations and calculations reported in the text and supported by the values of areal rates of electron acceptors consumption (<sup>a</sup>R<sub>net</sub><sup>EA</sup>; Table 2.2), methanogenesis and OM fermentation (<sup>a</sup>R<sup>M-CH<sub>4</sub></sup> + <sup>a</sup>R<sup>F-DIC</sup> + <sup>a</sup>R<sup>F-HMW OM</sup>; Table 2.3), methanotropy (<sup>a</sup>R<sup>MT</sup>) and OM oxidation (<sup>a</sup>R<sup>OM</sup>) in the top 10 cm of the sediment column, as well as by the estimated fluxes (Table 2.3). Sediment bioirrigation is illustrated by U-shaped tubes.

In contrast to Basin A, OM mineralization in the sediment of the sporadically anoxic basin is dominated by methanogenesis, i.e., 84–100 % (Table 2.3). In that basin, methanogenesis yields more CH<sub>4</sub> than DIC (Table 2.3) and less than 20 % of the CH<sub>4</sub> produced is oxidized in the sediment. Consequently, the sediment is definitely a more important source of CH<sub>4</sub> than of DIC to the water column under low hypolimnetic [O<sub>2</sub>]. Indeed, the total flux of CH<sub>4</sub> out of the sediment can be more than twice higher than that of DIC in Basin B, whereas, it was about ten times lower in Basin A (except in July 2012). Low levels of available EAs in Basin B (Figure 2.6), which favor fermentation, probably explain the prevalence of methanogenesis in this basin.

The results of this study demonstrate that relatively small changes in hypolimnion O<sub>2</sub> concentration may significantly alter the magnitude of OM mineralization pathways in oligotrophic boreal lake sediments, with major consequences for CH<sub>4</sub> cycling during the early stage of sediment diagenesis. Predicted changes due to global warming in dimictic boreal lakes at the horizon 2041–2070 include an increase of the summer stratification period by up to one month (Bélanger et al. 2013), which will likely intensify bottom water O<sub>2</sub> depletion in lakes (Jankowski et al. 2006; Foley et al. 2012; Friedrich et al. 2014). Therefore, the contribution of methanogenesis to total OM mineralization will presumably increase at decadal to centennial time scales in oligotrophic boreal lake sediments with possible harmful climatic consequences.

## Acknowledgements

We thank R. Rodrigue, L. Rancourt, P. Girard, J.-F. Dutil, and S. Duval for technical assistance, as well as J.-P. Jenny for critical comments on an earlier version of the manuscript. We are thankful to two anonymous reviewers whose comments contributed to significantly improve this manuscript. This work was supported by grants to C.G. and A.T. from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies. Permission from the Québec Ministère du Développement durable, de l’Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques to work in the Tantaré Ecological Reserve is gratefully acknowledged.

## 5. REFERENCES

---

- Adler, M., W. Eckert, and O. Sivan. 2011. Quantifying rates of methanogenesis and methanotrophy in Lake Kinneret sediments (Israel) using pore-water profiles. *Limnol. Oceanogr.* 56: 1525-1535.
- Alfaro-De La Torre, M. C., and A. Tessier. 2002. Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66: 3549–3562.
- Aller, R. C. 2014. Sedimentary diagenesis, depositional environments, and benthic fluxes. In H. Holland and K. Turekian [eds.], *Treatise on Geochemistry*, 2nd edition. Elsevier.
- Alperin, M. J., A. D. B., and M. C. S. 1994. Seasonal variations in production and consumption rates of dissolved organic carbon in an organic-rich coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 4909-4930.
- Bastviken, D., J. Cole, M. Pace, and L. Tranvik. 2004. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochem. Cycles* 18, doi: 10.1029/2004gb002238.
- Bastviken, D., J. J. Cole, M. L. Pace, and M. C. Van de Bogert. 2008. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH<sub>4</sub> emissions. *J. Geophys. Res.* 113, doi: 10.1029/2007jg000608.
- Beal, E. J., C. H. House, and V. J. Orphan. 2009. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation. *Science* 325: 184-187.
- Beer, J., K. Lee, M. Whiticar, and C. Blodau. 2008. Geochemical controls on anaerobic organic matter decomposition in a northern peatland. *Limnol. Oceanogr.* 53: 1393-1407.
- Bélanger, C., D. Huard, Y. Gratton, D. I. Jeong, A. St-Hilaire, J.-C. Auclair, and I. Laurion. 2013. Impacts des changements climatiques sur l'habitat des salmonidés dans les lacs nordiques du Québec. Report 554009–117 for Ouranos.
- Berg, P., N. Risgaard-Petersen, and S. Rysgaard. 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1500-1510.
- Bottrell, S. H., R. J. Parkes, B. A. Cragg, and R. Raiswell. 2000. Isotopic evidence for anoxic pyrite oxidation and stimulation of bacterial sulphate reduction in marine sediments. *J. Geol. Soc. (London, U. K.)* 157: 711-714.
- 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: Modelling transport and reactions in aquatic sediments. Springer, Verlag.
- Boudreau, B. P., and R. L. Marinelli. 1994. A modelling study of discontinuous biological irrigation. *J. Mar. Res.* 52: 947-968.

- Bridgham, S. D., H. Cadillo-Quiroz, J. K. Keller, and Q. Zhuang. 2013. Methane emissions from wetlands: Biogeochemical, microbial, and modeling perspectives from local to global scales. *Glob. Chang. Biol.* 19: 1325-1346.
- Buffle, J. 1988. Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach. Ellis Horwood Limited.
- Burdige, D. J. 2006. Geochemistry of marine sediments. Princeton University Press.
- Caldwell, S. L., J. R. Laidler, E. A. Brewer, J. O. Eberly, S. C. Sandborgh, and F. S. Colwell. 2008. Anaerobic oxidation of methane: Mechanisms, bioenergetics, and the ecology of associated microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* 42: 6791-6799.
- Canavan, R. W., C. P. Slomp, P. Jourabchi, P. Van Cappellen, A. M. Laverman, and G. A. van den Berg. 2006. Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 2836-2855.
- Carignan, R. 1984. Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. *Limnol. Oceanogr.* 29: 667-670.
- Carignan, R., F. Rapin, and A. Tessier. 1985. Sediment porewater sampling for metal analysis—a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 2493-2497.
- Carroll, J. J., J. D. Slupsky, and A. E. Mather. 1991. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *J. Phys. Chem.* 20: 1201-1209.
- Chappaz, A., C. Gobeil, and A. Tessier. 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.
- Conrad, R. 1999. Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments. *FEMS Microbiol. Ecol.* 28: 193-202.
- Conrad, R., P. Claus, and P. Casper. 2009. Characterization of stable isotope fractionation during methane production in the sediment of a eutrophic lake, Lake Dagow, Germany. *Limnol. Oceanogr.* 54: 457-471.
- Conrad, R., P. Claus, and P. Casper. 2010. Stable isotope fractionation during the methanogenic degradation of organic matter in the sediment of an acidic bog lake, Lake Grosse Fuchskuhle. *Limnol. Oceanogr.* 55: 1932-1942.
- Corbett, J. E., M. M. Tfaily, D. J. Burdige, W. T. Cooper, P. H. Glaser, and J. P. Chanton. 2013. Partitioning pathways of CO<sub>2</sub> production in peatlands with stable carbon isotopes. *Biogeochemistry* 114: 327-340.
- Corbett, J. E., M. M. Tfaily, D. J. Burdige, P. H. Glaser, and J. P. Chanton. 2015. The relative importance of methanogenesis in the decomposition of organic matter in northern peatlands. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* 120: 280-293.
- Couture, R. M., C. Gobeil, and A. Tessier. 2008. Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environ. Sci. Technol.* 42: 6508-6513.

- Couture, R. M., C. Gobeil, and A. Tessier. 2010. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74: 1238-1255.
- Duan, Z., and S. Mao. 2006. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523K and from 1 to 2000bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 3369-3386.
- Egger, M., O. Rasigraf, C. J. Sapart, and others. 2015. Iron-mediated anaerobic oxidation of methane in brackish coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* 49: 277-283.
- Ettwig, K. F., M. K. Butler, D. Le Paslier, and others. 2010. Nitrite-driven anaerobic methane oxidation by oxygenic bacteria. *Nature* 464: 543-548.
- Fetter, C. W. 1993. Contaminant hydrogeology. Maxwell Macmillan International.
- Foley, B., I. D. Jones, S. C. Maberly, and B. Rippey. 2012. Long-term changes in oxygen depletion in a small temperate lake: Effects of climate change and eutrophication. *Freshwater Biol.* 57: 278-289.
- Forster, S., and G. Graf. 1995. Impact of irrigation on oxygen flux into the sediment: Intermittent pumping by *Callianassa subterranea* and "piston-pumping" by *Lanice conchilega*. *Mar. Biol.* 123: 335-346.
- Fortin, D., G. G. Leppard, and A. Tessier. 1993. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 4391-4404.
- Friedrich, J., F. Janssen, D. Aleynik, and others. 2014. Investigating hypoxia in aquatic environments: Diverse approaches to addressing a complex phenomenon. *Biogeosciences* 11: 1215-1259.
- Galand, P. E., K. Yrjälä, and R. Conrad. 2010. Stable carbon isotope fractionation during methanogenesis in three boreal peatland ecosystems. *Biogeosciences* 7: 3893-3900.
- Gallon, C., L. Hare, and A. Tessier. 2008. Surviving in anoxic surroundings: how burrowing aquatic insects create an oxic microhabitat. *J. N. Am. Benthol. Soc.* 27: 570-580.
- Hare, L., R. Carignan, and M. A. Huerta-Diaz. 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.
- Hayduk, W., and H. Laudie. 1974. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE J.* 20: 611-615.
- Hesslein, R. H. 1976. Insitu sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.* 21: 912-914.
- Holmkvist, L., T. G. Ferdelman, and B. B. Jørgensen. 2011. A cryptic sulfur cycle driven by iron in the methane zone of marine sediment (Aarhus Bay, Denmark). *Geochim. Cosmochim. Acta* 75: 3581-3599.
- Jähne, B., G. Heinz, and W. Dietrich. 1987. Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J. Geophys. Res.* 92: 10767-10776.
- Jankowski, T., D. M. Livingstone, H. Bührer, R. Forster, and P. Niederhauser. 2006. Consequences of the 2003 European heat wave for lake temperature profiles, thermal

- stability, and hypolimnetic oxygen depletion: Implications for a warmer world. *Limnol. Oceanogr.* 51: 815-819.
- Jørgensen, B. B., and N. P. Revsbech. 1985. Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnol. Oceanogr.* 30: 111-122.
- Joshani, A. 2015. Investigating organic matter preservation through complexation with iron oxides in Lake Tantaré. M.Sc. thesis. Concordia University.
- Keller, J. K., and S. D. Bridgham. 2007. Pathways of anaerobic carbon cycling across an ombrotrophic-minerotrophic peatland gradient. *Limnol. Oceanogr.* 52: 96-107.
- Knittel, K., and A. Boetius. 2009. Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process. *Annu. Rev. Microbiol.* 63: 311-334.
- Koretsky, C. M., C. Miele, and P. Van Cappellen. 2002. Quantifying bioirrigation using ecological parameters: A stochastic approach. *Geochem. T.* 3: 17-30.
- Laforte, L., A. Tessier, C. Gobeil, and R. Carignan. 2005. Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 5295-5306.
- Lettmann, K. A., N. Riedinger, R. Ramlau, N. Knab, M. E. Böttcher, A. Khalili, J.-O. Wolff, and B. B. Jørgensen. 2012. Estimation of biogeochemical rates from concentration profiles: A novel inverse method. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 100: 26-37.
- Liu, K., L. Wu, R. M. Couture, W. Li, and P. Van Cappellen. 2015. Iron isotope fractionation in sediments of an oligotrophic freshwater lake. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 423: 164-172.
- Lofton, D. D., S. C. Whalen, and A. E. Hershey. 2014. Effect of temperature on methane dynamics and evaluation of methane oxidation kinetics in shallow Arctic Alaskan lakes. *Hydrobiologia* 721: 209-222.
- Luoto, T. P., and V.-P. Salonen. 2010. Fossil midge larvae (Diptera: Chironomidae) as quantitative indicators of late-winter hypolimnetic oxygen in southern Finland: A calibration model, case studies and potentialities. *Boreal Environ. Res.* 15: 1-18.
- Malcolm, R. L. 1985. Geochemistry of stream fulvic and humic substances, p. 181-209. In G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy [eds.], *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. Wiley.
- Matisoff, G., and X. Wang. 1998. Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1487-1499.
- Matisoff, G., and X. Wang. 2000. Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (Chironomidae : Diptera) and mayflies (Ephemeridae : Ephemeroptera). *J. Great Lakes Res.* 26: 174-182.
- Meile, C., P. Berg, P. Van Cappellen, and K. Tuncay. 2005. Solute-specific pore water irrigation: Implications for chemical cycling in early diagenesis. *J. Mar. Res.* 63: 601-621.
- Monk, W. A., D. J. Baird, R. A. Curry, N. Glozier, and D. L. Peters. 2010. Ecosystem status and trends report: Biodiversity in Canadian lakes and rivers. Canadian Biodiversity: Ecosystem Status and Trends 2010, Technical Thematic Report Series No. 20. Canadian Councils of Resource Ministers. Ottawa, ON.

- Nevalainen, L., and T. P. Luoto. 2012. Faunal (Chironomidae, Cladocera) responses to post-Little Ice Age climate warming in the high Austrian Alps. *J. Paleolimnol.* 48: 711-724.
- Norði, K. á., and B. Thamdrup. 2014. Nitrate-dependent anaerobic methane oxidation in a freshwater sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 132: 141-150.
- Norði, K. á., B. Thamdrup, and C. J. Schubert. 2013. Anaerobic oxidation of methane in an iron-rich Danish freshwater lake sediment. *Limnol. Oceanogr.* 58: 546-554.
- O'Leary, M. H. 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20: 309-312.
- Oelkers, E. H. 1991. Calculation of diffusion coefficients for aqueous organic species at temperatures from 0 to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55: 3515-3529.
- Quinlan, R., and J. P. Smol. 2001. Chironomid-based inference models for estimating end-of-summer hypolimnetic oxygen from south-central Ontario shield lakes. *Freshwater Biol.* 46: 1529-1551.
- Raghoebarsing, A. A., A. Pol, K. T. van de Pas-Schoonen, and others. 2006. A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification. *Nature* 440: 918-921.
- Reeburgh, W. S. 1976. Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 28: 337-344.
- Reeburgh, W. S. 2007. Oceanic methane biogeochemistry. *Chem. Rev.* 107: 486-513.
- Regnier, P., A. W. Dale, S. Arndt, D. E. LaRowe, J. Mogollón, and P. Van Cappellen. 2011. Quantitative analysis of anaerobic oxidation of methane (AOM) in marine sediments: A modeling perspective. *Earth-Sci. Rev.* 106: 105-130.
- Rettich, T. R., Y. P. Handa, R. Battino, and E. Wilhelm. 1981. Solubility of gases in liquids. 13. High-precision determination of Henry's constants for methane and ethane in liquid water at 275 to 328 K. *J. Phys. Chem.* 85: 3230-3237.
- Rickard, D. 2006. The solubility of FeS. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 5779-5789.
- Riisgård, H. U., and P. S. Larsen. 2005. Water pumping and analysis of flow in burrowing zoobenthos: An overview. *Aquat. Ecol.* 39: 237-258.
- Segarra, K. E. A., C. Comerford, J. Slaughter, and S. B. Joye. 2013. Impact of electron acceptor availability on the anaerobic oxidation of methane in coastal freshwater and brackish wetland sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 115: 15-30.
- Sivan, O., G. Antler, A. V. Turchyn, J. J. Marlow, and V. J. Orphan. 2014. Iron oxides stimulate sulfate-driven anaerobic methane oxidation in seeps. *Proc Natl Acad Sci U S A* 111: E4139-4147.
- Sivan, O., D. P. Schrag, and R. W. Murray. 2007. Rates of methanogenesis and methanotrophy in deep-sea sediments. *Geobiology* 5: 141-151.
- Stumm, W., and J. J. Morgan. 1996. *Aquatic chemistry*, Third Edition. Wiley.
- Tipping, E. 2002. Cation binding by humic substances. Cambridge University Press.
- Turner, A. J., D. J. Jacob, K. J. Wecht, and others. 2015. Estimating global and North American methane emissions with high spatial resolution using GOSAT satellite data. *Atmos. Chem. Phys.* 15: 7049-7069.

- Ullman, W. J., and R. C. Aller. 1982. Diffusion-coefficients in nearshore marine-sediments. *Limnol. Oceanogr.* 27: 552-556.
- Van Cappellen, P., and Y. F. Wang. 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. Sci.* 296: 197-243.
- Verpoorter, C., T. Kutser, D. A. Seekell, and L. J. Tranvik. 2014. A global inventory of lakes based on high-resolution satellite imagery. *Geophys. Res. Lett.* 41: 6396-6402.
- Wilke, C. R., and P. Chang. 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1: 264-270.
- Wuebbles, D. J., and K. Hayhoe. 2002. Atmospheric methane and global change. *Earth-Sci. Rev.* 57: 177-210.
- Zeebe, R. E. 2011. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and their dependence on isotopic mass. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75: 2483-2498.



## ARTICLE 2 :

### **Modeling the carbon isotope signatures of methane and dissolved inorganic carbon to unravel mineralization pathways in boreal lake sediments**

Modélisation de la signature isotopique du carbone du méthane et du carbone inorganique dissous  
pour clarifier les voies de minéralisation dans les sédiments d'un lac boréal

François Clayer<sup>1</sup>, Anja Moritz<sup>2\*</sup>, Yves Gélinas<sup>2</sup>, Charles Gobeil<sup>1</sup> and André Tessier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut national de la recherche scientifique – Eau Terre Environnement, Université du Québec,  
490 rue de la Couronne, Québec, Québec, Canada G1K 9A9

<sup>2</sup> Département de chimie et biochimie, Université Concordia, 7141 Sherbrooke Street West,  
Montreal, Québec, Canada H4B 1R6

\* Adresse actuelle : ISOSPARK, 2298 chemin Saint-François Dorval, Québec Canada H9P 1K2

Cet article a été soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* le 10 février 2017.  
L'éditeur nous a fournis ces commentaires le 28 juillet 2017 et nous avons jusqu'au 26 octobre  
2017 pour envoyer une version révisée.

### **Contribution des auteurs :**

**François Clayer** : conception du projet, échantillonnage sur le terrain, analyses en laboratoire,  
interprétation des résultats, rédaction de la première version de l'article, participation à la  
révision de l'article.

**Anja Moritz** : mise au point de la méthode pour les analyses isotopiques.

**Yves Gélinas** : supervision des analyses isotopiques en laboratoire, participation à la révision de  
l'article.

**Charles Gobeil** : conception et supervision du projet, participation à la rédaction et à la révision  
de l'article.

**André Tessier** : conception et co-supervision du projet, participation à la rédaction et à la  
révision de l'article.

## Résumé

Les profils verticaux de la concentration et de la signature isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) du méthane ( $\text{CH}_4$ ) et du carbone inorganique dissous (CID), ainsi que d'autres paramètres connexes, ont été déterminés dans les premiers 25 cm de la colonne sédimentaire d'un bassin saisonnièrement anoxique d'un lac boréal oligotrophe. La modélisation des profils de la concentration et du  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CH}_4$  et du CID à l'aide de deux équations de transport-réactions a permis de déterminer les vitesses des différentes réactions de dégradation de la matière organique (MO) et de contraindre les facteurs de fractionnement isotopique *in situ* et les coefficients de diffusivité. Cet exercice révèle notamment (i) que le  $\text{CH}_4$  est produit sous 5 cm de profondeur, (ii) que la vitesse de production maximale est atteinte entre 5 et 7.5 cm, (iii) que 100% du  $\text{CH}_4$  est produit dans les sédiments via l'hydrogénotrophie, et (iv) que la méthanogenèse aboutit à une vitesse de production de  $\text{CH}_4$  environ trois fois supérieure à celle du CID. Cette dernière observation indique que, soit la fermentation de la MO n'est pas la source exclusive de  $\text{H}_2$  qui alimente l'hydrogénotrophie, soit les glucides généralement représentés sous la forme de  $\text{CH}_2\text{O}$  ou de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ne représentent pas adéquatement la MO qui ferment dans la zone de méthanogenèse puisque leur fermentation donne des vitesses de production identiques de  $\text{CH}_4$  et de CID. Les profils de Fe et de  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les eaux porales suggèrent que du  $\text{H}_2$  puisse être produit durant la ré-oxydation du soufre réduit par le Fe(III), mais le taux de production du  $\text{H}_2$  via ce processus serait négligeable comparé à celui requis pour soutenir l'hydrogénotrophie. Nous en déduisons que le déséquilibre entre les vitesses de production du  $\text{CH}_4$  et du CID est plutôt lié à la fermentation de substrats organiques plus réduits que  $\text{CH}_2\text{O}$ , c'est-à-dire des substrats ayant un état moyen d'oxydation du carbone (EOC) négatif. À partir des contraintes sur les taux des réactions et sur les voies de fermentation imposées par le  $\delta^{13}\text{C}$ , nous concluons que les substrats organiques qui fermentent entre 5 et 7.5 cm de profondeur devraient avoir un EOC de -1.87. Nous proposons donc que la plupart du  $\text{CH}_4$  est produit dans les sédiments via l'hydrogénotrophie couplée à la fermentation de substrats organiques réduits représentés par un mélange d'acides (e.g.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ; EOC de -1.75) et d'alcool gras (e.g.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$ ; EOC de -2.00). Cette étude fait ressortir la nécessité de mieux caractériser la MO minéralisée dans les sédiments des lacs boréaux afin d'améliorer les prédictions des modèles diagénétiques concernant le cycle du  $\text{CH}_4$  dans les lacs boréaux et son importance dans le climat planétaire.

## Abstract

Vertical profiles of the concentration and isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of methane ( $\text{CH}_4$ ) and dissolved inorganic carbon (DIC), as well as of ancillary parameters, were obtained in the top 25 cm sediment column of a seasonally anoxic basin from an oligotrophic boreal lake. Modeling the profiles of  $\text{CH}_4$  and DIC concentrations and those of their  $\delta^{13}\text{C}$  signatures with reaction-transport equations allowed us to determine the organic matter (OM) degradation rates according to various reactions and to constrain the *in situ* isotopic fractionation factors and diffusivity coefficients of  $\text{CH}_4$  and DIC. This exercise reveals *inter alia* that (i)  $\text{CH}_4$  production occurs below 5 cm depth, with the highest production rate between 5 and 7.5 cm depth, (ii) 100% of  $\text{CH}_4$  is produced through hydrogenotrophy, and (iii) methanogenesis yields a production rate of  $\text{CH}_4$  about three times greater than that of DIC. This latter observation indicates either that fermentation of OM is not the exclusive source of  $\text{H}_2$  sustaining hydrogenotrophy or that the commonly assumed model molecule  $\text{CH}_2\text{O}$  does not adequately represent the fermenting OM, since its fermentation yields identical rates of  $\text{CH}_4$  and DIC production. The porewater profiles of Fe and  $\text{SO}_4^{2-}$  suggest that some  $\text{H}_2$  may be produced during the reoxidation of reduced sulfur by Fe(III), but the rate of  $\text{H}_2$  production via this process, if active, would be insignificant in comparison to that required to sustain the estimated rate of hydrogenotrophy. We deduce that the imbalance between  $\text{CH}_4$  and DIC production rates is rather due to the fermentation of organic substrates that are more reduced than  $\text{CH}_2\text{O}$ , i.e., having a negative average carbon oxidation state (COS). From the constraints on reaction rates and on fermentation pathways imposed by the  $\delta^{13}\text{C}$  data, we infer that the organic substrate fermenting between 5 and 7.5 cm depth should have a COS of  $-1.87$ . We thus submit that most of the  $\text{CH}_4$  is produced in the sediments of the seasonally anoxic basin of our boreal lake through hydrogenotrophy coupled to the fermentation of reduced organic substrates that can be represented by a mixture of fatty acids (e.g.  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ; COS of  $-1.75$ ) and fatty alcohols (e.g.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$ ; COS of  $-2.00$ ). This study emphasizes the importance of characterizing the sedimentary OM undergoing mineralization in order to improve diagenetic model predictions of  $\text{CH}_4$  cycling in boreal lakes and of its significance in climate change.

## 1. INTRODUCTION

---

Aquatic sediments represent a key medium through which organic carbon ( $C_{org}$ ) originating mainly from the photosynthetic activity in the biosphere (Arndt et al., 2013) is transferred to the geosphere (Tissot and Welte, 1984). During its burial in sediments,  $C_{org}$  undergoes a complex suite of degradation reactions that yield various intermediate compounds and two greenhouse gases: carbon dioxide ( $CO_2$ ) and methane ( $CH_4$ ). Microbially-mediated processes produce (methanogenesis) and consume (methanotrophy)  $CH_4$  in sediments, and these opposite processes control the  $CH_4$  flux from the sediments to the water column and eventually to the atmosphere. Although  $CH_4$  is emitted at a lower rate and has a shorter lifetime in the atmosphere than  $CO_2$ , its radiative impact is up to 105 times greater on a 20-year horizon (Shindell et al., 2009).

After a short period of stabilization in the early 2000's,  $CH_4$  global emissions rose again in the last decade at an unexpected high rate (Nisbet et al., 2014) only predicted by the worst case scenario of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 2013). Since large uncertainties in the global  $CH_4$  budget arise from the ill-known  $CH_4$  emissions from continental waterbodies to the atmosphere (Saunois et al., 2016), it is important to clarify the pathways of methanogenesis and their importance relative to other  $C_{org}$  mineralization pathways, including methanotrophy and  $C_{org}$  fermentation, in freshwater sediments. Quantifying these processes is complex because it involves numerous reactions, organic compounds, microorganisms and oxidants, as well as several transport processes (Berner, 1980). Reaction-transport models have the potential to capture this complexity and can thus act as powerful tools for interpreting present-day observations and for predicting how  $C_{org}$  degradation processes are altered under transient environmental scenarios (Paraska et al., 2014). The successful application of this modeling approach requires, however, an adequate formulation of the chemical composition of the metabolizable  $C_{org}$  and of the reactions involved in its respiration.

Natural organic matter (OM) deposited at the sediment surface is an intricate mixture of biopolymers such as cellulose, lignin, proteins, lipids, humic substances (HS) and carbohydrates (Hedges and Oades, 1997; Burdige, 2006). In modeling OM oxidation and fermentation, it is commonly assumed that the bulk metabolizable OM can be represented by  $CH_2O$  (Arning et al.,

2016), which is a simplification for several compounds (e.g., carbohydrates, cellulose) whose average carbon oxidation state (COS) is zero. This approach has mainly been applied to marine settings (Arndt et al., 2013; Paraska et al., 2014; Arning et al., 2016 and references therein), where OM is essentially derived from algae. The general applicability of CH<sub>2</sub>O as a representation of metabolizable OM can nevertheless be questioned. For example, the analyses of marine plankton samples from five different sites by nuclear magnetic resonance revealed that the COS of plankton biomass was negative (Hedges et al., 2002). The mineralization of OM that is more reduced than CH<sub>2</sub>O was also proposed as a possible explanation for low ratios (< 2) of DIC : SO<sub>4</sub> fluxes observed in coastal and continental margin sediments (Alperin et al., 1994; Berelson et al., 2005; Jørgensen and Parkes, 2010; Burdige and Komada, 2011). Moreover, Clayer et al. (2016) determined by inverse modeling of porewater CH<sub>4</sub> and DIC profiles, that production rates of CH<sub>4</sub> were 2–4 times larger than those of DIC in boreal lake sediments at depths, where only methanogenesis is occurring. This result is incompatible with the fermentation of CH<sub>2</sub>O, which would yield equivalent production rates of CH<sub>4</sub> and DIC, and suggests that the fermenting organic substrates are more reduced than CH<sub>2</sub>O.

Understanding the reactions responsible for OM degradation in lake sediments, including those leading to CH<sub>4</sub> production and consumption, is crucial for a number of reasons. For example, there are at least 25 million lakes on Earth, with the greatest abundance in boreal regions (Verpoorter et al., 2014), and it is estimated that lakes globally bury more C<sub>org</sub> (Tranvik et al., 2009) and release five times more CH<sub>4</sub> to the atmosphere than the world's oceans (Bastviken et al., 2004). Furthermore, the large body of knowledge about CH<sub>4</sub> cycling in marine sediments does not necessarily apply to freshwater sediments. Concentrations of OM are often found to be one order of magnitude higher in freshwater than in marine sediments and the geochemical characteristics of the OM strongly differ between these two types of sediments (e.g., Westrich and Berner, 1984; Hedges and Oades, 1997).

In this study, we report centimeter-scale porewater profiles of the concentration and stable carbon isotope ratios of CH<sub>4</sub> and DIC, as well as ancillary data for key geochemical parameters, in sediment cores and porewater samples. Through diagenetic modeling, this extensive dataset is used to quantify the rate of the reactions responsible for OM mineralization and to estimate the COS of the fermenting organic substrates.

## 2. METHODS

---

### 2.1. Sampling

This study was carried out in a 22-m deep basin of Lake Tantaré ( $47^{\circ}04'N$ ,  $71^{\circ}32'W$ ), a 1.1-km<sup>2</sup> headwater lake of low primary productivity ( $\sim 50 \text{ mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Hare et al., 1994) located near Quebec City in a fully forested and uninhabited ecological reserve sited at the southern limit of the Canadian Shield. The bottom water of this circumneutral and oligotrophic basin becomes occasionally anoxic at the end of the summer (Couture et al., 2008). The C<sub>org</sub> concentration remains relatively constant over the top 30-cm of the sediment column ( $20 \pm 2\%$ ; Clayer et al., 2016) and the elevated sediment C<sub>org</sub> : N molar ratio ( $17 \pm 2$ ; Clayer et al., 2016) and the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  values ( $-28\text{\textperthousand}$  to  $-29\text{\textperthousand}$ ; Joshani, 2015) indicate that particulate OM is dominated by terrestrial HS.

Sediment porewater was collected in October 2014, when bottom water O<sub>2</sub> concentration was  $< 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ , by in situ dialysis with peepers (Hesslein, 1976; Carignan et al., 1985) deployed by divers within an area of about 25 m<sup>2</sup> at the deepest site of the basin. The peepers were acrylic devices comprising two columns of 4-mL cells filled with ultrapure water, covered by a 0.2-μm Gelman HT-200 polysulfone membrane and allowing porewater sampling at a vertical resolution of 1 cm from about 23 cm below the sediment-water interface (SWI) to 5 cm above this interface (hereafter referred to as overlying water). Removal of dissolved oxygen from the peepers prior to their deployment was done as described by Laforte et al. (2005). Three peepers with pre-drawn horizontal lines were inserted into the sediment and left in place for 21 d, i.e., a longer time period than that required (5–10 d) to reach equilibrium between porewater and the water in the peeper cells for various solutes (Hesslein, 1976; Carignan et al., 1985), including CH<sub>4</sub> and dissolved inorganic carbon (DIC). The peepers were inserted slowly into the sediments until the horizontal lines just disappeared from view, which defined the SWI. This number of peepers was required to determine three independent profiles of pH and of the concentrations of CH<sub>4</sub>, DIC, acetate, NO<sub>3</sub><sup>−</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2−</sup>, as well as duplicate profiles of dissolved sulfide ( $\Sigma\text{S}(\text{--II})$ ), Fe and Mn.

Samples ( $\sim 1$  mL) for  $\text{CH}_4$  and DIC were collected within 5 minutes from peeper retrieval with He-purged polypropylene syringes and injected through rubber septa into He-purged 3.85-mL exetainer vials (Labco Limited) preacidified with 40  $\mu\text{L}$  of HCl 1N to reach a final  $\text{pH} \leq 2$  and convert all DIC into  $\text{CO}_2$ . A volume of  $\sim 1$  mL of He was removed from each exetainer vials prior to sample injection to avoid overpressure. The protocols used to collect and preserve water samples for the other solutes are described by Laforte et al. (2005).

## 2.2. Analyses

Porewater concentrations of  $\text{CH}_4$  and total  $\text{CO}_2$  were measured within 24 h of peeper retrieval with a gas chromatograph (GC; Perkin Elmer Sigma 300) equipped with a Porapak-Q column, a methanizer and a flame ionization detector as described by Clayer et al. (2016). Typically, analytical precision was better than 4% and detection limits (DL) were 2  $\mu\text{M}$  and 10  $\mu\text{M}$  for  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ , respectively. The  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  abundance ratios of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  (volume of gas injected: 70–500  $\mu\text{L}$  from the headspace) were determined with an Agilent 6890N gas chromatograph (Rt-QPLOT column at 30°C with 99.998% purity He as carrier gas; 3.0  $\text{mL min}^{-1}$ ) coupled to an Isoprime GVI Isotope Ratio Mass Spectrometer via a combustion interface (Cu(II) oxides, Ni oxides, and a Pt wire). The results are reported as:

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \left( \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \quad (3.1) \text{ Expression of the isotopic signature } (\delta^{13}\text{C})$$

where  $^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}$  are the abundances of the isotopically heavy and light solute ( $\text{CH}_4$  or DIC), respectively, and the reference standard is Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). Two reference gases were used for calibration:  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C} = -32.86 \pm 0.10\text{\textperthousand}$  VPDB; 99.998% purity, Praxair) and  $\text{CH}_4$  ( $\delta^{13}\text{C} = -40.90 \pm 0.17\text{\textperthousand}$  VPDB; 99.5% purity, Praxair). Both reference gases were previously calibrated at the Laboratory for Light Stable Isotope Geochemistry at UQÀM (courtesy of Dr. J.-F. Hélie) against international standards: LSVEC and NBS-18 for  $\text{CO}_2$ , and LSVEC and NBS-19 for  $\text{CH}_4$ . The precision of repeated analysis was typically  $\pm 0.2\text{\textperthousand}$  when 25  $\mu\text{mol}$  of an equimolar gas mixture of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  was injected. The results are generally given as the  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CH}_4$  ( $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ ) and DIC ( $\delta^{13}\text{C-DIC}$ ) and, when required, the  $\delta^{13}\text{C}$  of gaseous  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) was calculated from the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  according to Hélie (2004) and Mook et al. (1974).

The CH<sub>3</sub>D/CH<sub>4</sub> ratio was determined in only two samples per peeper, collected below 7 cm, with an Agilent 6890 gas chromatograph (Agilent J&W GS-CarbonPLOT column at room temperature) coupled to a Thermo Finnigan Delta+ XL Isotope Ratio Mass Spectrometer via a pyrolysis reactor (ceramic tube at 1450°C). The results were reported according to the δ<sup>2</sup>H notation (as for δ<sup>13</sup>C in Eq. 1) against the Standard Mean Ocean Water (SMOW) and were corrected with regard to the mean δ<sup>2</sup>H of water (−75‰; Timsic and Patterson, 2014) according to Chanton et al. (2006). Isotopically distinct methane standards (Isometric Instruments, Victoria, BC, Canada) were used for calibration. The precision of replicate injections was better than 2.5‰. Acetate concentrations were obtained by ion chromatography (Dionex IONPAC AS14 Suppressed Conductivity ASRS-II) with a detection limit of 0.5 μM. Concentrations of the other solutes were determined as described by Laforte et al. (2005).

### 2.3. Thermodynamic and inverse modeling of porewater solutes

The speciation of porewater solutes was calculated with the equilibrium computer program Windermere Humic Aqueous Model (WHAM 6; Tipping, 2002), assuming that all dissolved OM is humic substances, as described in Clayer et al. (2016). Saturation index values (SI = log IAP/K<sub>s</sub>, where IAP is the ion activity product and K<sub>s</sub> is the solubility product), were calculated with the output IAP values from WHAM 6 and the K<sub>s</sub> values from Stumm and Morgan (1996).

The porewater profiles of CH<sub>4</sub> and DIC were modeled with the one-dimensional diagenetic reaction-transport equation for solutes (Boudreau, 1997), assuming steady state and negligible solute transport by bioturbation, bioirrigation and advection in the studied sporadically anoxic basin (Clayer et al., 2016):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi D_s \frac{\partial [\text{solute}]}{\partial x} \right) + R_{\text{net}}^{\text{solute}} = 0 \quad (3.2) \text{ Simplified diagenetic equation}$$

In Equation 3.2, [solute] denotes a solute concentration, x is depth (positive downward from the SWI), φ is porosity, D<sub>s</sub> is the solute effective diffusion coefficient in sediments, and R<sub>net</sub><sup>solute</sup> (in mol cm<sup>-3</sup> of wet sediments s<sup>-1</sup>) is the solute net production rate (or consumption rate if R<sub>net</sub><sup>solute</sup> is negative). Equation 3.2 was solved for R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> and R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> with the computer code PROFILE (Berg et al., 1998), using as input values the measured φ, average (n = 3) CH<sub>4</sub> and DIC profiles and D<sub>s</sub>, which was assumed to be φ<sup>2</sup>D<sub>w</sub>, where D<sub>w</sub> is the solute tracer diffusion

coefficient in water (Ullman and Aller, 1982). The boundary conditions were the solute concentrations at  $-0.5$  and  $22.5$  cm. The  $D_w$  values were  $9.50 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  for  $\text{CH}_4$  after correction for in situ temperature ( $4^\circ\text{C}$ ) with an Arrhenius-type equation (Wilke and Chang, 1955; Hayduk and Laudie, 1974; Jähne et al., 1987; Oelkers, 1991), as well as  $6.01 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  for  $\text{HCO}_3^-$  and  $1.12 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  for  $\text{CO}_2$  after correction with a power law equation (Zeebe, 2011). For DIC, we used a composite  $D_w$  value that took into account the relative proportions of  $\text{HCO}_3^-$  and dissolved  $\text{CO}_2$  concentrations. PROFILE yields a vertical discontinuous distribution of constant  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  values over depth intervals (zones) where a solute is produced or consumed as well as its diffusive flux ( $J_D$ ) across the SWI. Discrepancies were observed among some of the replicate profiles of  $\text{CH}_4$ , DIC,  $\text{SO}_4^{2-}$  and Fe that can be assigned mainly to sediment horizontal heterogeneity (see Subsection 3.1). Since our goal is not to study the effect of sediment patchiness, we choose to model the average rather than the individual profiles of these solutes. Also, attempts to model individual profiles occasionally predicted unrealistic production or consumption zones, a problem associated with a high sensitivity to small variations in concentration data when modeling profiles comprising a low number of data points (Lettmann et al., 2012). Averaging the three profiles smoothed the data and resulted in more coherent  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  profiles. Additional  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  values were obtained by modeling the average profiles whose values were increased or decreased by one standard deviation. Comparison of these latter  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  values with those obtained by modeling the average profiles provides an estimation of the variability in  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  related to heterogeneity within the  $25 \text{ m}^2$  sampling area, which is generally below  $5 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

## 2.4. Reaction network

The main reactions considered in OM mineralization during early diagenesis of sediment are listed in Table 3.1. Under oxidant-depleted conditions, fermentation of metabolizable OM of general formula  $C_xH_yO_z$  can yield acetate,  $CO_2$  and  $H_2$  (r1). Note that reaction r1 takes into account any source of  $CO_2$  during fermentation including the partial degradation of high molecular weight OM (HMW OM) into lower molecular weight OM (LMW OM; Corbett et al., 2013; Corbett et al., 2015). The products of this reaction yield  $CH_4$  via either acetoclasty (r2) or hydrogenotrophy (r3). In addition, when electron acceptors (EAs), i.e.,  $Fe(III)$ ,  $SO_4^{2-}$ , and partially oxidized HS, are present,  $CH_4$  (r4) and OM (r5) can be oxidized to produce  $CO_2$ . Here, nitrate and Mn oxyhydroxides were not considered as oxidants owing to the very low concentration of the former ( $< 2 \mu mol L^{-1}$ ) over the whole sampling interval and because Mn oxyhydroxides do not form under the slightly acidic conditions prevailing in these porewaters (Chappaz et al., 2008). In addition, we neglected precipitation and dissolution of carbonate minerals except for siderite precipitation (r6) due to its positive SI values ( $SI \geq 0.5$ ).

According to the reactions listed in Table 3.1, the  $R_{net}^{CH_4}$  in the sediments is given by:

$$R_{net}^{CH_4} = R_2 + R_3 - R_4 \quad (3.3) \text{ Net production rate of } CH_4$$

where  $R_2$  and  $R_3$  are the rates of  $CH_4$  production due to acetoclasty (r2) and hydrogenotrophy (r3), respectively; and  $R_4$  is the rate of  $CO_2$  production due to  $CH_4$  oxidation (r4). For its part, the  $R_{net}^{DIC}$  can be expressed as:

$$R_{net}^{DIC} = R_1 + R_2 - R_3 + R_4 + R_5 - R_6 \quad (3.4) \text{ Net production rate of DIC}$$

where  $R_1$  and  $R_5$  are the rates of  $CO_2$  production due to OM fermentation (r1) and oxidation (r5), respectively, and  $R_6$  is the rate of siderite precipitation (r6).

**Table 3.1. Main reactions ( $r_1$ – $r_6$ ) considered in sediment OM mineralization along with their reaction rates ( $R_1$ – $R_6$ ) and carbon isotopic fractionation factors ( $\alpha_1$ – $\alpha_6$ )**

Description	Reaction	ID
CO <sub>2</sub> production due to OM fermentation <sup>a</sup>		
	$C_xH_yO_z + (x + v - z)H_2O \xrightarrow[\alpha_1]{R_1} \left(\frac{x-v}{2}\right)CH_3COOH + vCO_2 + \left(\frac{y}{2} - z + 2v\right)H_2$	r1
Methanogenesis via		
acetoclasty	$CH_3COOH \xrightarrow[\alpha_2]{R_2} CH_4 + CO_2$	r2
hydrogenotrophy	$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow[\alpha_3]{R_3} CH_4 + 2H_2O$	r3
CO <sub>2</sub> production due to		
methanotrophy	$CH_4 + Oxidant \xrightarrow[\alpha_4]{R_4} CO_2 + Reducer$	r4
OM oxidation	$OM + Oxidant \xrightarrow[\alpha_5]{R_5} CO_2 + Reducer$	r5
Precipitation of siderite	$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \xrightarrow[\alpha_6]{R_6} FeCO_{3(s)}$	r6

<sup>a</sup> where v can have any value between 0 and x.

### 3. RESULTS

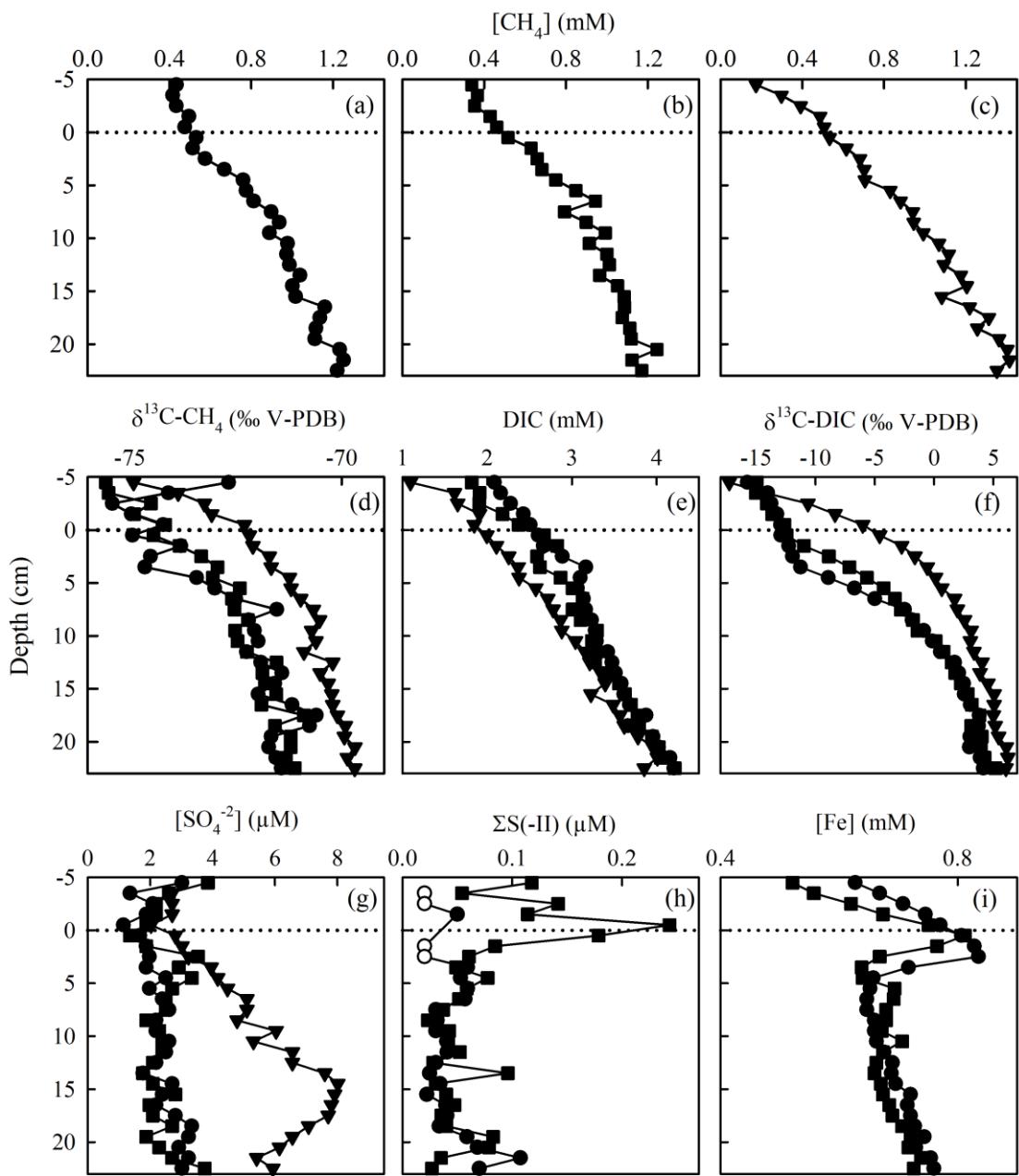
---

#### 3.1. Profiles of solutes concentrations

The replicate depth distributions of CH<sub>4</sub>, δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub>, DIC, δ<sup>13</sup>C-DIC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ΣS(-II) and Fe are shown in Figure 3.1. The profiles do not display sharp discontinuities and the main trends are defined by several data points, which suggests that differences among triplicate profiles should be mainly attributed to spatial variability within the 25 m<sup>2</sup> sampling area and not to sampling and handling artefacts. Small-scale sediment patchiness is common in lakes (e.g., Downing and Rath, 1988; Brandl et al., 1993). Profiles of acetate are not shown because concentrations were < 2 μM over the entire sampling interval. Figure 3.1 also shows sharp CH<sub>4</sub>, DIC and Fe gradients above the SWI, indicating diffusion-dominated transport in stagnant overlying water, a feature not unusual in this lake basin (Clayer et al., 2016).

In the overlying water, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations are seven times lower than those measured in the epilimnetic waters (Alfaro-De La Torre, 2001), and some of the ΣS(-II) concentrations are significantly higher than the detection limit (i.e., 0.02 μM, Figure 3.1h), as often found when SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reduction occurs in anoxic waters. Below the SWI, ΣS(-II) concentrations decrease and then remain relatively constant at a low concentration of 0.05 ± 0.02 μM, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations remain lower than 3 μM (filled squares and circles in Figure 3.1g), except for one profile (filled triangles in Figure 3.1g) where they increase with depth to a maximum at about 15 cm. The Fe profiles show sharp positive (top 3 cm) and negative (between 2 and 5 cm) concentration gradients (Figure 3.1i) which indicate Fe production and consumption, respectively. Below 5 cm depth, the concentrations progressively increase with depth.

The concentrations of CH<sub>4</sub>, which increase with depth from 0.2–0.5 mM in the overlying water to 1.2–1.4 mM at the base of the profiles (Figure 3.1a–c), are well below saturation, i.e., 7.1 mM at 4°C and in situ pressure (Duan and Mao, 2006), suggesting that bubbles do not form and that ebullition is a negligible transport process. The CH<sub>4</sub> profiles follow two distinct patterns (Figure 3.1a–c). The profiles represented by circles and squares consistently show a concave-up curvature between 0 and 5–6 cm depth and a concave-down curvature below, whereas the profile represented by triangles displays a concave-down curvature over the entire



**Figure 3.1.** Replicate porewater profiles of  $\text{CH}_4$  (a, b and c),  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  (d), DIC (e),  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  (f), sulfate (g),  $\Sigma\text{S-II}$  (h) and Fe (i).

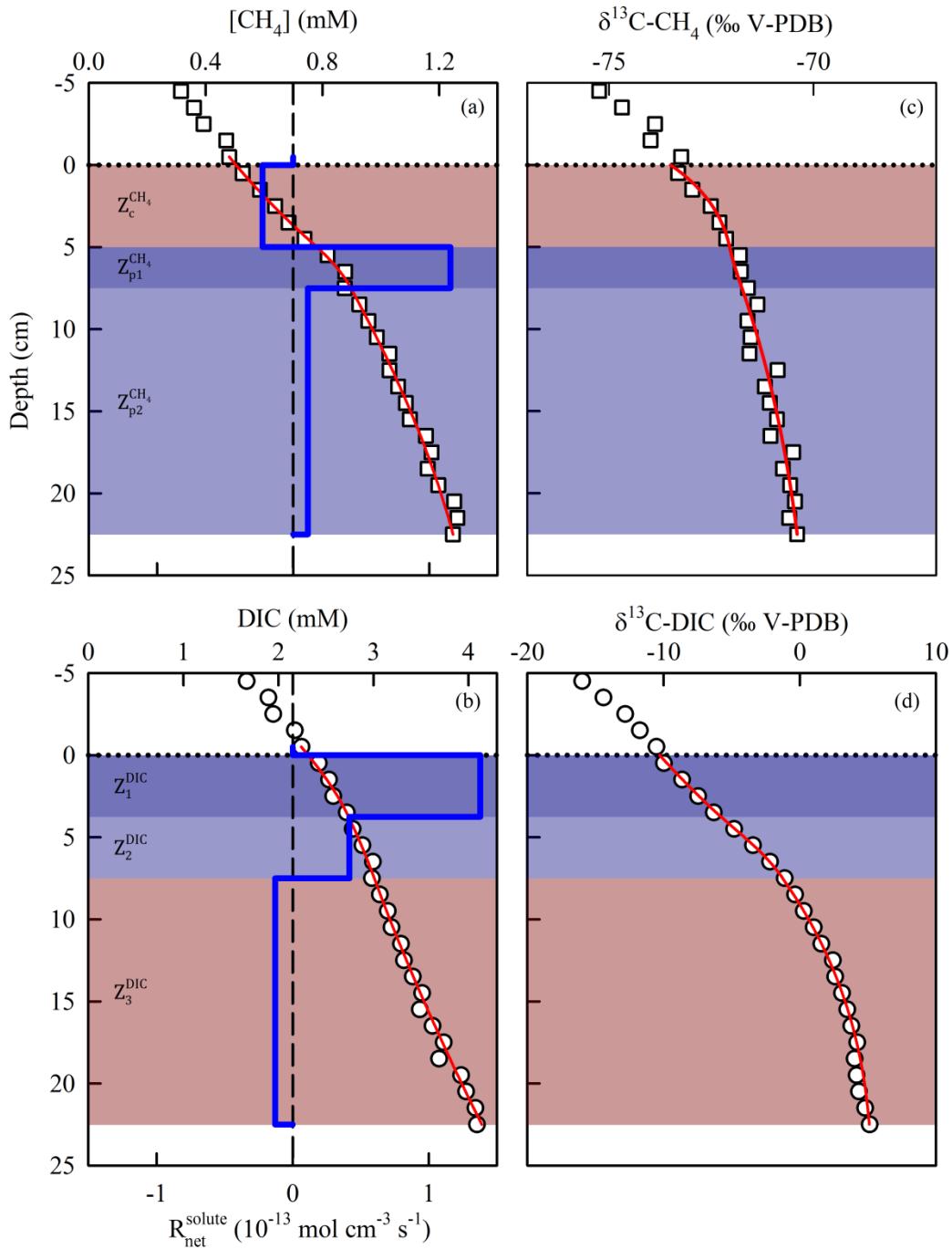
Different symbols indicate data from different peepers and empty symbols are for concentrations below detection limit. The horizontal dotted lines indicate the sediment-water interface.

sediment column. This disparity, also observed for the other solute concentrations and  $\delta^{13}\text{C}$  data, where the profile represented by triangles is always different from the two others (Figure 3.1), can be attributed to the patchiness at the study site (Brandl et al., 1993).

The  $\text{CH}_4$  concentration profile calculated with the code PROFILE accurately fits the average ( $n = 3$ ) measured data ( $r^2 > 0.998$ ; Figure 3.2a) and predicts a diffusive flux of  $\text{CH}_4$  ( $J_{\text{D}}^{\text{CH}_4} = -0.4 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) to the bottom water. The  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  profile shows a zone of net  $\text{CH}_4$  consumption ( $Z_c^{\text{CH}_4}$ ;  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} = -23 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) above two zones of net production, one located between 5 and 7.5 cm depth ( $Z_{\text{p1}}^{\text{CH}_4}$ ;  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} = 116 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and the other below 7.5 cm depth ( $Z_{\text{p2}}^{\text{CH}_4}$ ;  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} = 11 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). The  $Z_c^{\text{CH}_4}$  and  $Z_{\text{p1}}^{\text{CH}_4}$  can be combined into a single zone of net  $\text{CH}_4$  production by forcing the code PROFILE to rationalize the average  $\text{CH}_4$  profile with only two zones instead of three, but it significantly reduces the quality of the fit. Indeed, the P value (0.000) obtained by statistical F-testing at a level of significance  $\leq 0.001$  shows that the  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  profile with three zones is significantly better than that with only two zones.

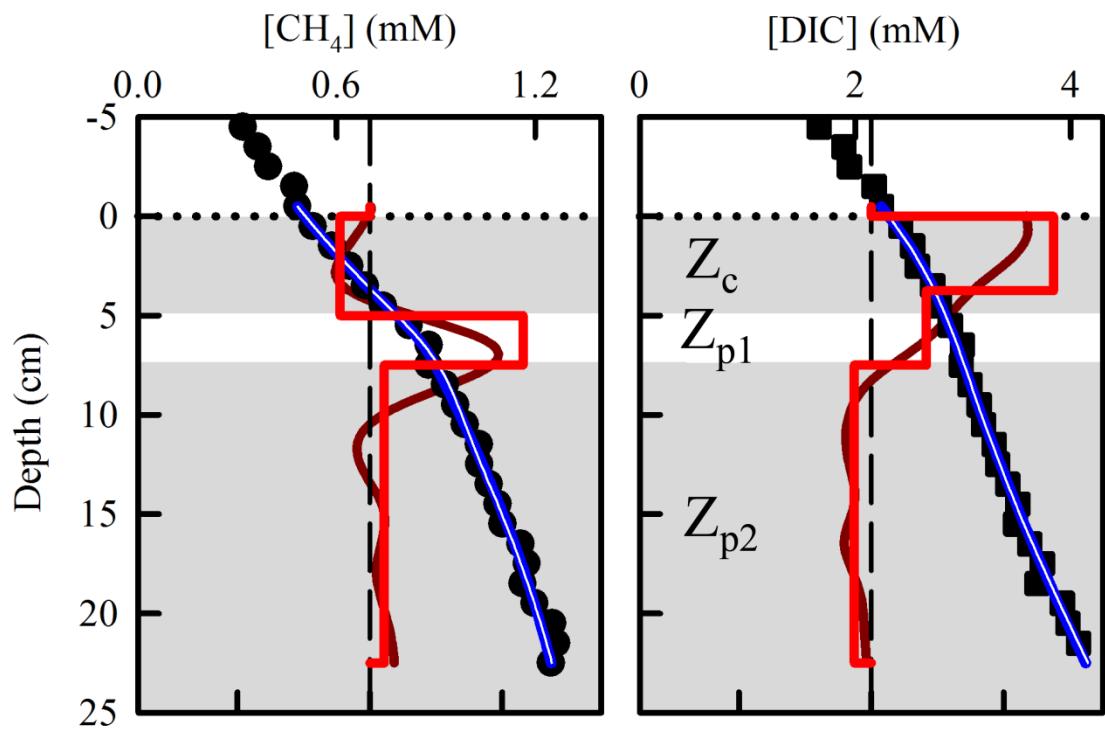
The concentrations of DIC, as those of  $\text{CH}_4$ , increase steadily between the overlying water and 23 cm depth (Figure 3.1e). The code PROFILE generates a curve that fits accurately the average ( $n = 3$ ) experimental DIC data ( $r^2 > 0.998$ ; Figure 3.2b) and it predicts that the diffusive flux of DIC ( $J_{\text{D}}^{\text{DIC}}$ ) to the overlying water is  $-1.1 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . The model defines three zones of net DIC production or consumption numbered  $Z_1^{\text{DIC}}$ ,  $Z_2^{\text{DIC}}$  and  $Z_3^{\text{DIC}}$  from the sediment surface (Figure 3.2b). Two zones of net DIC production ( $Z_1^{\text{DIC}}$  and  $Z_2^{\text{DIC}}$  where  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  is equal to  $138 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $42 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , respectively) occur above a zone of net DIC consumption ( $Z_3^{\text{DIC}}$ , with  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}} = -13 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Note that the boundary between  $Z_c^{\text{CH}_4}$  and  $Z_{\text{p1}}^{\text{CH}_4}$  does not match exactly that between  $Z_1^{\text{DIC}}$  and  $Z_2^{\text{DIC}}$ .

As a check of the robustness of the  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  depth distributions predicted by PROFILE, the  $\text{CH}_4$  and DIC profiles were also modeled using another inverse model, i.e., Rate Estimation from Concentrations (REC, Lettmann et al., 2012). The REC code uses a statistical approach, the Tikhonov regularization technique, which differs from that used by PROFILE. Supplementary Figure S3.1 shows that the two codes predicted coherent rate profiles with the same number of zones, except for the two consecutive zones of DIC net production predicted by PROFILE, which are predicted by REC as a single zone of decreasing intensity.



**Figure 3.2. Comparison of modeled (red line) and average ( $n = 3$ ) measured (empty symbols) concentrations and  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of  $\text{CH}_4$  (a and c) and DIC (b and d).**

The horizontal dotted line indicates the sediment–water interface and the thick blue line (panels a and b) represents the net solute reaction rate ( $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$ ). The blue and red colored areas correspond to production and consumption zones, respectively.

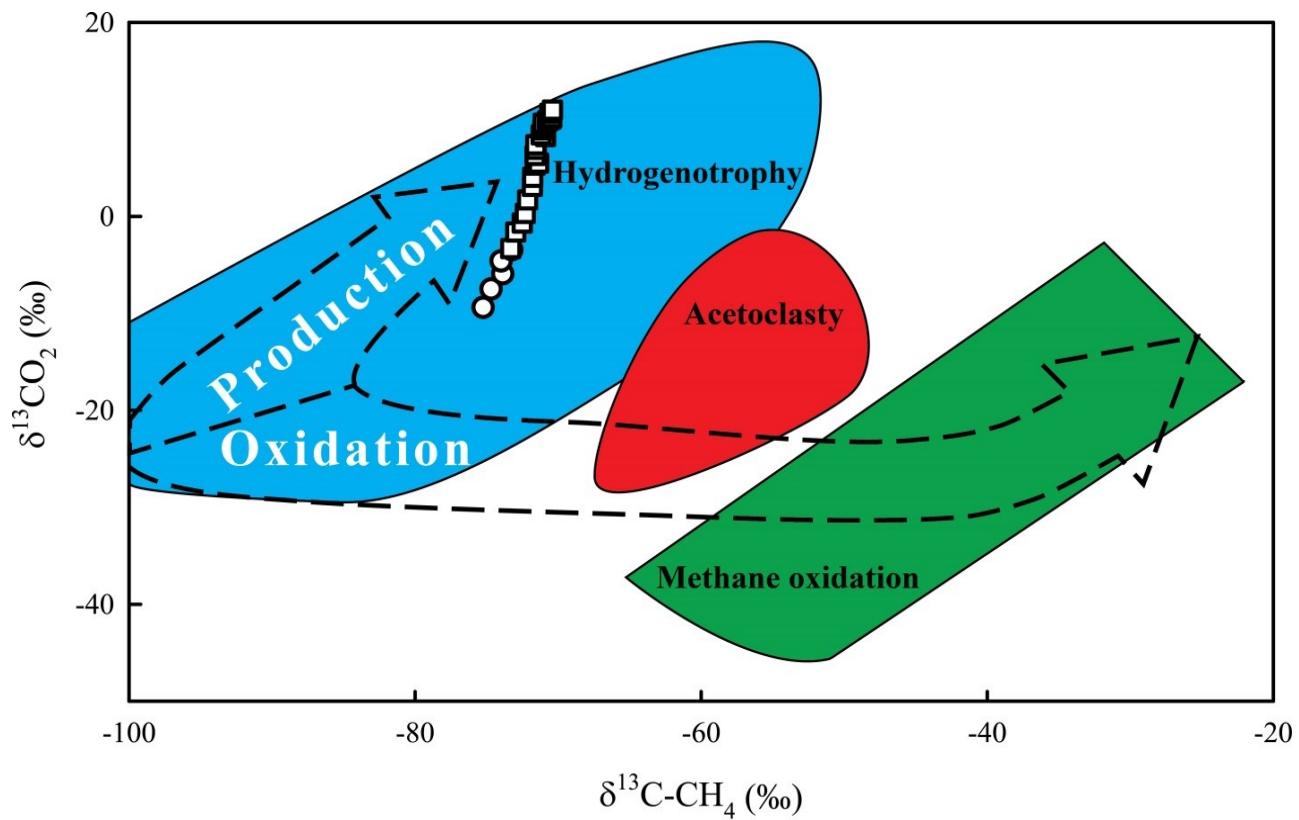


**Supplementary Figure S3.1.** Comparison of profiles modeled with PROFILE (blue line) and REC (white line) with the average ( $n = 3$ ) measured (symbols) concentrations of  $\text{CH}_4$  (left) and  $\text{DIC}$  (right).

The horizontal dotted line indicates the sediment-water interface. The thick red (PROFILE) and dark red (REC) lines represent the net solute reaction rate profiles.

### 3.2. Profiles of $\delta^{13}\text{C}$ -CH<sub>4</sub> and $\delta^{13}\text{C}$ -DIC

The  $\delta^{13}\text{C}$  values increase with sediment depth from  $-74.2 \pm 1.0\text{\textperthousand}$  to  $-70.7 \pm 0.9\text{\textperthousand}$  for CH<sub>4</sub> (Figure 3.1d) and from  $-13 \pm 2.9\text{\textperthousand}$  to  $+5.1 \pm 0.9\text{\textperthousand}$  for DIC (Figure 3.1f). The values of  $\delta^{13}\text{C}$ -CH<sub>4</sub>, which are smaller than  $-70\text{\textperthousand}$  over the whole sediment column, as well as the large difference between the  $\delta^{13}\text{C}$  of CO<sub>2</sub> gas ( $\delta^{13}\text{CO}_2$ ) and  $\delta^{13}\text{C}$ -CH<sub>4</sub> (68–82‰), suggest that hydrogenotrophy is the main methanogenic pathway at our sampling site (Whiticar, 1999). These values differ from those reported for acetoclasty ( $\delta^{13}\text{C}$ -CH<sub>4</sub> from  $-68$  to  $-50\text{\textperthousand}$  and  $\delta^{13}\text{CO}_2 - \delta^{13}\text{C}$ -CH<sub>4</sub> from  $39$  to  $58\text{\textperthousand}$ ; Whiticar, 1999). The concomitant increase with depth of  $\delta^{13}\text{C}$ -CH<sub>4</sub> and  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC is consistent with a dominance of hydrogenotrophic methanogenesis. It should be noted that except for two data points (filled circles in Figure 3.1d), the  $\delta^{13}\text{C}$ -CH<sub>4</sub> signatures do not shift toward higher values in the Z<sub>c</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> or above the SWI (figures 3.1d and 3.3), a feature that is discussed in Paragraph 4.1.3. As shown in Figure 3.3, the signature of all our samples falls within the CO<sub>2</sub> reduction domain in a  $\delta^{13}\text{CO}_2 - \delta^{13}\text{C}$ -CH<sub>4</sub> graph. Also, the  $\delta^2\text{H}$  of CH<sub>4</sub> ( $-160$  to  $-183\text{\textperthousand}$  SMOW) is typical of CH<sub>4</sub> produced by CO<sub>2</sub> reduction (Whiticar, 1999).



**Figure 3.3.**  $\delta^{13}\text{CO}_2$  versus  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  graph showing the hydrogenotrophic (blue), acetoclastic (red) and  $\text{CH}_4$  oxidation (green) domains (modified from Whiticar 1999) along with our measured data (empty symbols).

The circles and squares indicate datapoints above and below the sediment–water interface, respectively.

## 4. DISCUSSION

---

### 4.1. Pathways of OM degradation

Plotting the experimental data on the  $\delta^{13}\text{CO}_2$  vs.  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  graph proposed by Whiticar (1999; see Figure 3.3) allows performing a quick diagnosis of the main methanogenic and methanotrophic pathways but is insufficient to quantify the relative contribution of each reaction involved in OM mineralization. To reach this goal, we select from Table 3.1 the reactions that are plausible in each zone, constrain their rates using the  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  values reported in Table 3.2 and assign a rate value of 0 to the reactions that are unlikely to occur. The sets of reaction rates thus established for  $r_1$  to  $r_6$  in each zone, when combined for the  $Z_c^{\text{CH}_4}$ ,  $Z_{p1}^{\text{CH}_4}$  and  $Z_{p2}^{\text{CH}_4}$ , provide scenarios to predict the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  and  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  profiles with the one-dimensional diagenetic reaction-transport equation. The comparison between the measured and simulated  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  and  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  profiles allows to propose the most probable scenario and to quantify the contribution of each reaction to OM degradation. The diagenetic equation, conversely to the Rayleigh model, takes into account the influence of transport processes on the depth distribution of isotope ratios, and it is better suited from a theoretical point of view for constraining fractionation factors and diffusivity coefficients in sediments (Alperin et al., 1988).

#### 4.1.1. Constraining the rates of OM mineralization reactions

In the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  (i.e., between the SWI and 5 cm depth), DIC is produced through both OM oxidation and methanotrophy as revealed by the  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  value greater than that of  $-R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  (Table 3.2). For now, we assume that fermentation and methanogenesis are negligible in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$ , i.e.,  $R_1 = R_2 = R_3 = 0$ , since these processes should only occur when EAs are absent (Bridgham et al., 2013). Shortage of EAs is unlikely because the porewater Fe profiles (Figure 3.1i) reveal some Fe oxyhydroxide reduction in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$ . In addition, the Fe profiles display evidence of porewater Fe consumption within the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  and SI values in that zone ( $\text{SI} \geq 0.5$ ) indicate that porewater is supersaturated with respect to siderite. Modeling the average Fe concentration profiles with the code PROFILE yields a net Fe consumption rate of

$-34 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  over the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  which is considered below as an estimate of the rate of siderite precipitation, i.e.,  $R_6 = -34 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . With this assumption stated above, the only reactions thus occurring in that zone are r4, r5 and r6. Consequently, Eq. 3 simplifies to  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} = -R_4 = 23 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and, from Eq. 4, we obtain that  $R_5 = R_{\text{net}}^{\text{DIC}} + R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} - R_6 = 125 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Table 3.2). The effect of adding methanogenesis to OM oxidation, methanotrophy and siderite precipitation in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  is discussed below in Paragraph 4.1.3.

**Table 3.2.** Net reaction rates ( $\text{fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) of  $\text{CH}_4$  and DIC as well as rates ( $R_1-R_6$ ) of reactions involved in OM mineralization in each zone according to scenarios S1 and S2.

Zones	$R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$	$R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$	$R_i$	
			S1	S2
$Z_c^{\text{CH}_4}$	-23	114	$R_1 = 0$	$R_1 = 0$
			$R_2 = 0$	$R_2 = 0$
			$R_3 = 0$	$R_3 = 0$
			$R_4 = 23$	$R_4 = 23$
			$R_5 = 125$	$R_5 = 125$
			$R_6 = -34$	$R_6 = -34$
$Z_{p1}^{\text{CH}_4}$	116	42	$R_1 = 158$	$R_1 = 0$
			$R_2 = 0$	$R_2 = 79$
			$R_3 = 116$	$R_3 = 37$
			$R_4 = 0$	$R_4 = 0$
			$R_5 = 0$	$R_5 = 0$
			$R_6 = 0$	$R_6 = 0$
$Z_{p2}^{\text{CH}_4}$	11	-13	$R_1 = 0$	$R_1 = 0$
			$R_2 = 0$	$R_2 = 0$
			$R_3 = 12$	$R_3 = 12$
			$R_4 = 0$	$R_4 = 0$
			$R_5 = 0$	$R_5 = 0$
			$R_6 = 0$	$R_6 = 0$

In the  $Z_{p1}^{\text{CH}_4}$  (i.e., between 5 and 7.5 cm depth), which is the zone with the most elevated net  $\text{CH}_4$  production rate,  $\text{CH}_4$  and DIC are simultaneously produced but the value of  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  is more than twice that of  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  (Figure 3.2 and Table 3.2). Note that this observation is consistent with our previous study at the same site showing similar values for the  $\text{CH}_4$  to DIC net rate ratios ( $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}/R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  of 2 to 4) in the sediment methanogenic zone (Clayer et al., 2016). We assume that reactions r4, r5 and r6 are not significant sources or sink of DIC, i.e.,  $R_4 = R_5 = R_6 = 0$ , leaving only reaction r1–r3 as plausible reactions in the  $Z_{p1}^{\text{CH}_4}$ . This assumption is based on the facts that nitrate and Mn oxyhydroxides can be neglected as oxidants (see Subsection 2.4) and that the

porewater profiles of  $\text{SO}_4^{2-}$  and Fe display only slight concentration variations within the 5–7.5 cm depth interval (Figure 3.1g and i). Modeling these profiles with Equation 3.2 (data not shown) indicates that there is no net  $\text{SO}_4^{2-}$  consumption ( $R_{\text{net}}^{\text{SO}_4^{2-}} > 0$ ) in the  $Z_{\text{p1}}^{\text{CH}_4}$  and that the net rate of dissolved Fe production in that zone (i.e.,  $R_{\text{net}}^{\text{Fe}} = 0.1 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), from which we may infer some Fe(III) reduction, is more than two orders of magnitude lower than that of net DIC production.

To avoid the complexity of testing a large number of hydrogenotrophy and acetoclasty proportions for the  $\text{CH}_4$  production in the  $Z_{\text{p1}}^{\text{CH}_4}$ , we consider two extreme cases (or end-members). For one of them, we postulate that methanogenesis proceeds exclusively through hydrogenotrophy, i.e.,  $R_2 = 0$ . In that case,  $r_1$  produces only  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$ , but no acetate (i.e.,  $x = v$  in reaction  $r_1$ ), and we obtain, from Equation 3.3, that  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} = R_3 = 116 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and, by adding Equations 3.3 and 3.4, that  $R_1 = R_{\text{net}}^{\text{DIC}} + R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} = 158 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . In the other extreme case, we constrain the maximum proportion of  $\text{CH}_4$  produced by acetoclasty with the measured values of  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  considering that all DIC is produced by this process, i.e.,  $r_1$  produces only acetate and  $\text{H}_2$  ( $v = 0$  in reaction  $r_1$  and  $R_1 = 0$ ). By adding Equations 3.3 and 3.4, we obtain  $R_2 = \frac{R_{\text{net}}^{\text{DIC}} + R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}}{2} = 79 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and, from Equation 3.3, that  $R_3 = 37 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . In this extreme case (or end-member), the proportions of the total  $\text{CH}_4$  production through acetoclasty and hydrogenotrophy are 68% (i.e.,  $\frac{R_2}{R_2 + R_3}$ ) and 32% (i.e.,  $\frac{R_3}{R_2 + R_3}$ ), respectively.

Lastly, in the  $Z_{\text{p2}}^{\text{CH}_4}$  (i.e., 7.5–22.5 cm depth), the net production rate of  $\text{CH}_4$  and the net consumption rate of DIC have a similar value (i.e.,  $11\text{--}13 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; Table 3.2) suggesting that hydrogenotrophy ( $r_3$ ) is the only reaction taking place in that zone. Since the presence of DIC in the  $Z_{\text{p2}}^{\text{CH}_4}$  is likely due to its diffusion from deeper porewater and perhaps from the  $Z_{\text{p1}}^{\text{CH}_4}$  (Figure 3.2c), but not to its production through the reactions listed in Table 1 (i.e.,  $R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_6 = 0$ ), it can be written from Equations 3.3 and 3.4 that  $R_3 = 12 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Note that the origin of the substrate  $\text{H}_2$  required for hydrogenotrophy is discussed below.

The values of the reaction rates  $R_1$ – $R_5$  evaluated as described above in the three zones defined by our modeling, are combined in order to provide two scenarios (S1 and S2) of OM mineralization reaction rates for the top 25 cm of Lake Tantaré sediments (see Table 3.2). While only one set of reaction rates is realistic for each of the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  and the  $Z_{p2}^{\text{CH}_4}$ , two sets are considered for the  $Z_{p1}^{\text{CH}_4}$ , corresponding to the maximum (S1) and minimum (S2) proportion of hydrogenotrophy. Below, the  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of  $\text{CH}_4$  and DIC are simulated according to these scenarios.

#### 4.1.2. Modeling the $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$ and $\delta^{13}\text{C}$ -DIC profiles

To model the  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of  $\text{CH}_4$  and DIC, we use Equation 3.1 modified as follows:

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \left( \frac{\left( \frac{[{}^{13}\text{C}]}{[\text{C}]} \right)_{\text{sample}}}{\left( \frac{[{}^{13}\text{C}]}{[{}^{12}\text{C}]} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \quad (3.5) \text{ Modified expression of the } \delta^{13}\text{C}$$

where  $[\text{C}]$  is the total  $\text{CH}_4$  or DIC concentration, which is an approximation of the isotopically light concentrations of these solutes, given that ~99% of total carbon is made of  ${}^{12}\text{C}$  (Faure, 1998), and  $[{}^{13}\text{C}]$  is the isotopically heavy  $\text{CH}_4$  or DIC concentration. Equation 3.5 allows calculating  $\delta^{13}\text{C}$  once  $[{}^{13}\text{C}]$  and  $[\text{C}]$  are known. A numerical representation of the  $[\text{C}]$  depth distribution is given by Equation 3.2, whereas that for  $[{}^{13}\text{C}]$  is obtained by an adapted version of Equation 3.2 (Alperin et al., 1988), in which  $[\text{C}]$  is replaced by  $[{}^{13}\text{C}]$  and  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  by the net reaction rate of the isotopically heavy solute ( $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$ ):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi \frac{D_s}{f} \frac{\partial [{}^{13}\text{C}]}{\partial x} \right) + R_{\text{net}}^{\text{solute}} = 0 \quad (3.6) \text{ Equation 3.2 expressed for the isotopically heavy solute}$$

where  $f$ , the molecular diffusivity ratio, is the diffusion coefficient of the total solute divided by that of the isotopically heavy solute (Table 3.3). In Equation 3.6,  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  is the sum of the reaction rates of the isotopically heavy solute in reactions  $r_1$ – $r_6$  (Table 3.1), i.e.,  $\sum_{i=1}^6 R_i^*$ . The rate  $R_i^*$  can be expressed as follows (Rees, 1973):

$$R_i^* = \frac{R_i [{}^{13}\text{C}]_i^{\text{reactant}}}{\alpha_i [C]_i^{\text{reactant}}}$$

(3.7) Net reaction rate of the isotopically heavy solute

where  $\alpha_i$  is the isotopic fractionation factor,  $[C]_i^{\text{reactant}}$  and  $[{}^{13}\text{C}]_i^{\text{reactant}}$  are the total concentrations of a reactant and that of its isotopically heavy component, respectively (Table 3.3), and  $R_i$  is the solute reaction rate in reaction  $r_i$ . Substituting Equation 3.7 into Equation 3.6, we obtain:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi \frac{D_s}{f} \frac{\partial [{}^{13}\text{C}]}{\partial x} \right) + \sum_{i=1}^6 \frac{R_i [{}^{13}\text{C}]_i^{\text{reactant}}}{\alpha_i [C]_i^{\text{reactant}}} = 0 \quad (3.8) \text{ Modified Equation 3.6}$$

Introducing the definition of  $\delta^{13}\text{C}$  (i.e., Equation 3.5) into Equation 3.8 leads to:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi \frac{D_s}{f} \frac{\partial [{}^{13}\text{C}]}{\partial x} \right) + \sum_{i=1}^6 \frac{R_i}{\alpha_i} \left( \frac{\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}}{1000} + 1 \right) \left( \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}} = 0 \quad (3.9) \text{ Diagenetic equation expressed for the isotopically heavy solute}$$

where  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$  is the  $\delta^{13}\text{C}$  of the reactant in reaction  $r_i$  leading to the formation of the solute ( $\text{CH}_4$  or DIC).

Equation 3.2 was solved numerically for  $[C]$  via the `bvp5c` function of MATLAB® using  $D_s$ , the measured  $\varphi$ , and  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  or  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$ ,  $Z_{p1}^{\text{CH}_4}$  and  $Z_{p2}^{\text{CH}_4}$  as inputs, and,  $\text{CH}_4$  or DIC concentrations at the top and bottom of the profiles as boundary conditions. It should be noted that the value of  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  used for the calculations was a weighted average of the two  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  values provided by PROFILE in that zone (Figure 3.2b, Table 3.2). The  $\text{CH}_4$  and DIC profiles simulated this way were very similar to those generated by the code PROFILE (Figure 3.2a and b), thus validating our script.

With regard to Equation 3.9, it was solved for  $[{}^{13}\text{C}]$  via the `bvp5c` function of MATLAB®, using  $D_s$ ,  $\varphi$ ,  $R_i$ ,  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$ ,  $\alpha_i$  and  $f$  as inputs, and the  $[{}^{13}\text{C}]$  values at the top and bottom of the profiles calculated with Equation 3.5 as boundary conditions. The values of  $R_i$  were those reported in Table 3.2 for scenarios S1 and S2. Those of  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$  were  $-28\text{\textperthousand}$  for OM (Joshani, 2015),  $-38\text{\textperthousand}$  and  $-18\text{\textperthousand}$  for the methyl and carboxyl groups of acetate (Conrad et al., 2014), respectively, and the measured values of  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  and  $\delta^{13}\text{C-DIC}$ . We assumed no isotope fractionation during  $\text{CO}_2$  production through OM fermentation and oxidation (i.e.,  $\alpha_1 = \alpha_5 = 1.000$ ) as reported in many studies (Lapham et al., 1999; Fey et al., 2004; Werth

and Kuzyakov, 2010; Conrad et al., 2012). Considering the large ranges of values reported in the literature for  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  and  $\alpha_4$ , educated guess values, hereafter referred to as default values, were selected for initial simulations. Methane produced by acetoclasty (r2) is typically depleted in  $^{13}\text{C}$  by 21–27‰ (i.e.,  $\alpha_2\text{-CH}_4$  varies between 1.021 and 1.027) compared to its substrate, the methyl group of acetate (Krzycki et al., 1987; Gelwicks et al., 1994; Whiticar, 1999; Conrad, 2005), and  $\text{CO}_2$  production through acetoclasty appears to undergo similar  $^{13}\text{C}$  depletion (Blair and Carter, 1992; Gelwicks et al., 1994). Consequently, the same intermediate fractionation factor was chosen as default values for  $\alpha_2\text{-CH}_4$  and  $\alpha_2\text{-CO}_2$  i.e., 1.024. Hydrogenotrophy is known to generate a larger fractionation than acetoclasty with  $\alpha_3$  values ranging from 1.050 to 1.095 (Witicar, 1999; Conrad, 2005). In agreement with Conrad et al. (2014), we used 1.075 as the default value for  $\alpha_3$ . Regarding  $\alpha_4$ , a default value of 1.005 was selected as in Witicar and Faber, 1986 and in agreement with other studies showing that  $\alpha_4$  may vary from 1.005 to 1.031 (Alperin et al., 1988; Witicar, 1999). For siderite precipitation, we calculated a composite  $\alpha_6$  value using the fractionation factors reported for calcite precipitation from dissolved  $\text{CO}_2$  (0.990) or from  $\text{HCO}_3^-$  (0.998) and taking into account the relative proportions of  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_2$  concentrations (Bottinga, 1969; Emrich et al., 1970).

Isotopic fractionation due to diffusion depends on the mass and on the interaction among solute molecules and water (Jähne et al., 1987). The strong interactions between DIC and water lowers the theoretical kinetic fractionation effect resulting in an f-DIC value lower than 1.001 (O'Leary, 1984; Jähne et al., 1987). In contrast, a relatively higher value is expected for f- $\text{CH}_4$  because of the relatively large mass difference between  $^{13}\text{CH}_4$  and  $^{12}\text{CH}_4$  compared with that between  $^{13}\text{CO}_2$  and  $^{12}\text{CO}_2$ , and the weaker interactions between  $\text{CH}_4$  and water due to the hydrophobic character of  $\text{CH}_4$ . The value of f- $\text{CH}_4$  was estimated to be less than 1.003 at the water-air interface (Happell et al., 1995), which can be considered as a maximum value in sediments. We thus chose 1.000 as default value for f- $\text{CH}_4$  and f-DIC. After performing the initial simulation, the values of f- $\text{CH}_4$ , as well as those of  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  and  $\alpha_4$ , were then varied within the ranges reported in the literature (Table 3.3) to perform additional simulations.

The depth distributions of [C] and [ $^{13}\text{C}$ ] were combined in Equation 3.5 to model the  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of  $\text{CH}_4$  and DIC, which were visually and statistically compared to the measured

profiles to determine what scenario and parameter values best reflect the measurements. The norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ) was used to compare the goodness of fits:

$$N_{\text{res}} = \sqrt{\sum_{x=0.5}^{22.5} (\delta^{13}\text{C}_m - \delta^{13}\text{C}_s)^2} \quad (3.10) \text{ Norm of residuals (}N_{\text{res}}\text{)}$$

where  $\delta^{13}\text{C}_m$  and  $\delta^{13}\text{C}_s$  are the measured and simulated  $\delta^{13}\text{C}$  values, respectively. The norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ) varies between 0 and infinity with smaller numbers indicating better fits.

**Table 3.3. Values of the isotopic fractionation factors ( $\alpha$ ) and molecular diffusivity ratios (f) used as input parameters in Equation 3.9.**

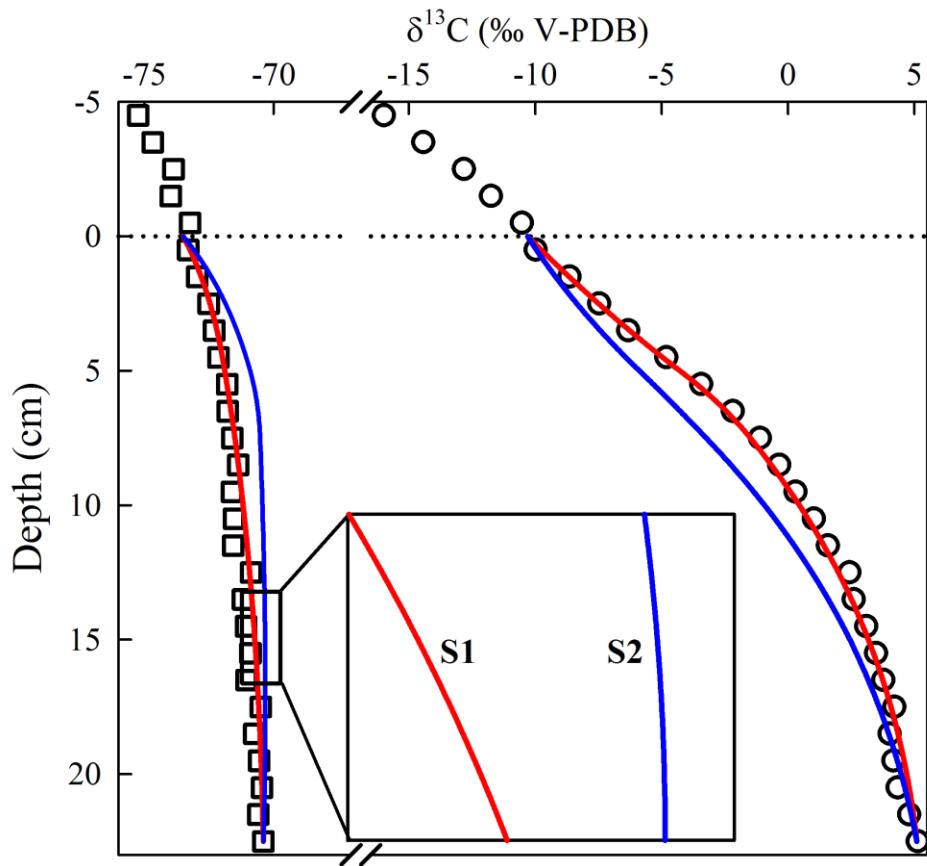
Parameters	Range	References	Default	Retained in this study
f-DIC	1.000–1.001	a,b	1.000	1.000
f-CH <sub>4</sub>	1.000–1.003	c	1.000	1.003
$\alpha_1$ and $\alpha_5$		d,e,f	1.000	1.000
$\alpha_2\text{-CH}_4$	1.021–1.027	g,h	1.024	-
$\alpha_2\text{-CO}_2$	1.021–1.027	h	1.024	-
$\alpha_3$	1.050–1.095	i,j	1.075	1.081
$\alpha_4$	1.005–1.031	k,l	1.005	1.016
$\alpha_6$	0.990–0.998	m,n	0.996	0.996

References: (a) O'Leary 1984, (b) Jähne et al. 1987, (c) Chanton 2005, (d) Lapham et al. 1999, (e) Werth and Kuzyakov 2010, (f) Conrad et al. 2012, (g) Krzycki et al. 1987, (h) Gelwicks et al. 1994, (i) Whiticar 1999, (j) Conrad et al. 2014, (k) Barker and Fritz 1981, (l) Alperin et al. 1988, (m) Bottinga 1968 and (n) Emrich et al. (1970).

#### 4.1.3. Selecting the best scenario

Figure 3.4 shows that the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  and  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  profiles modeled with default parameters result in a better fit of the measured profiles for S1 than for S2. Indeed, the  $N_{\text{res}}$  values of  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  (1.09) and  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  (1.65) for S1 are lower than those for S2 ( $\geq 3.70$ ). The search for the best scenario can be taken a step further by investigating the influence of the fractionation factors  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ , and  $\alpha_4$ , and of the molecular diffusivity factor f-CH<sub>4</sub> on  $N_{\text{res}}$ .

The fit between the measured and modeled  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  profiles for scenario S2 can be improved by varying  $\alpha_3$  within the range of values given in Table 3.3, while maintaining the default values for the other parameters; the best fit is obtained with  $\alpha_3 = 1.087$  ( $N_{\text{res}} = 0.84$ ). However, the  $N_{\text{res}}$  for  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  remained above 4.90 regardless of the  $\alpha_3$  value. Varying the other parameters between their maximum and minimum values reported in Table 3.3 together with that of  $\alpha_3$  did not significantly improve the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  fit ( $N_{\text{res}} > 4.00$ ). We thus conclude that scenario S2 is unrealistic and it is not discussed further.



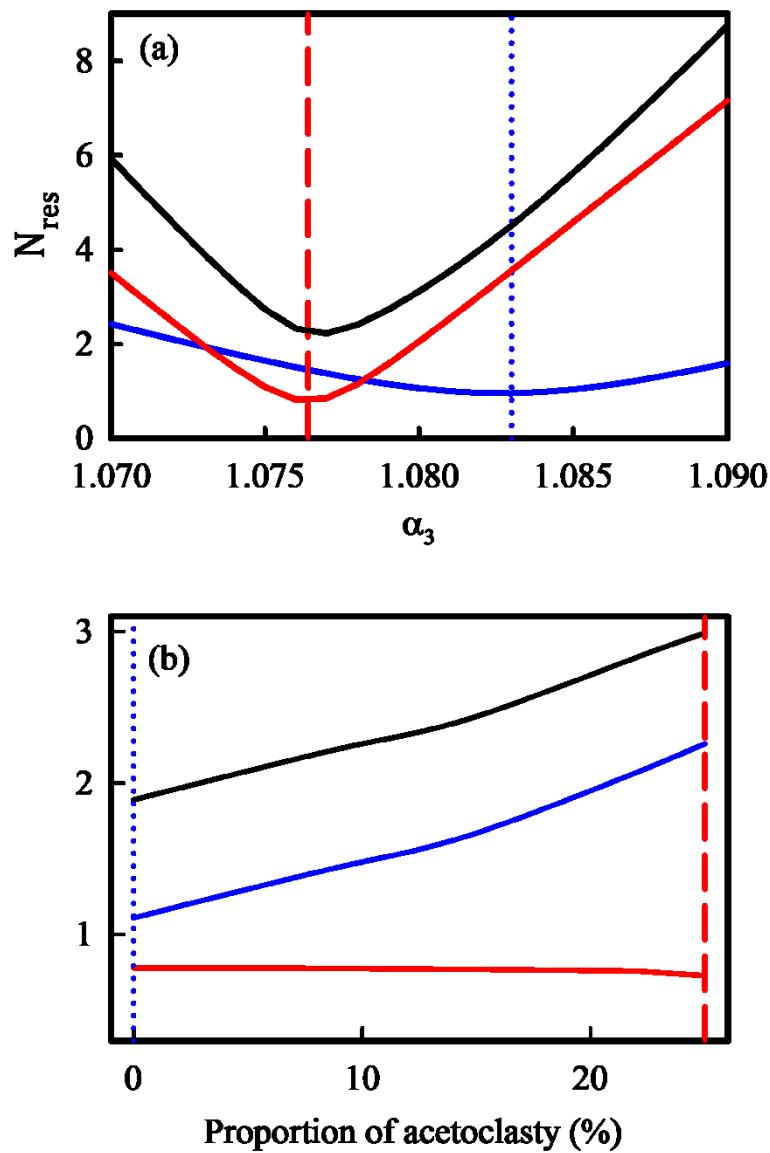
**Figure 3.4. Comparison of the simulated (lines) and measured average ( $n = 3$ )  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of  $\text{CH}_4$  (empty squares) and DIC (empty circles).**

The red and blue continuous lines are the profiles simulated with default values for scenarios S1 and S2, respectively. The horizontal dotted line indicates the sediment–water interface.

Figure 3.5a shows that varying  $\alpha_3$ , the most influential fractionation factor for scenario S1, and maintaining the default values for the other parameters, can significantly improve the fit between measured and simulated profiles. However, the minimum value of  $N_{\text{res}}$  occurs at different  $\alpha_3$  values for the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  ( $\alpha_3 = 1.0764$ ) and the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  ( $\alpha_3 = 1.0830$ ) profiles, likely due to analytical errors and rate estimates. Given that the  $\alpha_3$  value ought to be the same for the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  and the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$ , the best fit is considered to occur at the minimum of total  $N_{\text{res}}$  (the sum of  $N_{\text{res}}$  for the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  and the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  profiles), i.e., at  $\alpha_3 = 1.0770$  in Figure 3.5a where total  $N_{\text{res}}$  is 2.23. Increasing the value of  $f\text{-CH}_4$  from 1.000 to 1.003 and that of  $\alpha_4$  from 1.005 to 1.016 further lowers the minimum total  $N_{\text{res}}$  value to 1.89 at  $\alpha_3 = 1.081$ , i.e., 0.78 and 1.11, for  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  and  $\delta^{13}\text{C-DIC}$ , respectively. This latter value of total  $N_{\text{res}}$  correspond to the best fit of the modeled profiles that we can obtain for S1.

The better fit for S1 compared to S2 agrees with the predominance of hydrogenotrophy in  $\text{CH}_4$  production in Lake Tantaré sediments, but to estimate more precisely the contribution of acetoclasty to methanogenesis, additional simulations were performed by varying the proportion of acetoclasty in the  $Z_{\text{p1}}^{\text{CH}_4}$  from 0 (as in S1) to 25%. For each proportion of acetoclasty tested, the values of  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  and  $f\text{-CH}_4$  were optimized, as done for S1. Increasing the proportion of acetoclasty slightly lowers the  $N_{\text{res}}$  values of the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  fit but increases considerably that of the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  fit (Figure 3.5b), which indicates that the contribution of acetoclasty is negligible in the  $Z_{\text{p1}}^{\text{CH}_4}$ .

The value of  $\alpha_3$  yielding the best fit (1.081) is well within the range reported in the literature (Table 3.3). This value is slightly higher than that (1.075) estimated from incubation experiments usually performed at temperatures above 20°C (Conrad et al., 2014). The lower temperature (4°C) at our study site could explain the slightly larger  $\alpha_3$  since this fractionation factor is reported to decrease with temperature (Richet et al., 1977; Whiticar et al., 1986). Lastly, our optimal value for  $\alpha_4$  (1.016) is within the range reported for aerobic  $\text{CH}_4$  oxidation (Barker and Fritz, 1981). However, it remains poorly constrained considering that only a minor fraction of  $\text{CH}_4$  is consumed through oxidation in the  $Z_{\text{c}}^{\text{CH}_4}$ .



**Figure 3.5.** Norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ), calculated with Equation 3.10, for the  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC (blue line) and the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  (red line) profiles as a function of  $\alpha_3$  (a) or as a function of the proportion of  $\text{CH}_4$  produced through acetoclasty (b).

The black line is the sum of the  $N_{\text{res}}$  values for the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  and the  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC profiles, and the vertical dotted blue and dashed red lines indicate the minimum  $N_{\text{res}}$  value for the  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  profiles, respectively. The modelled profiles of  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC and  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  were obtained with default parameter values for scenario S1 in panel a and with optimized parameter values in panel b.

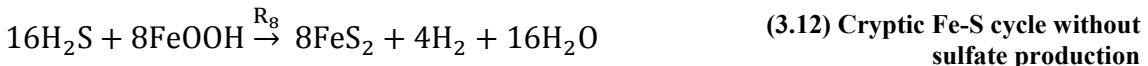
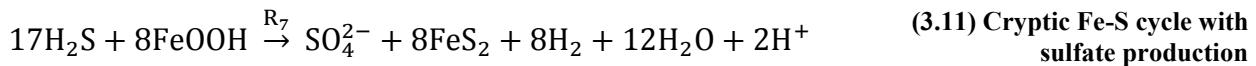
Methanogenesis in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  needs to be invoked to explain the upward decrease in  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  in that zone, which is at odds with the assumption that  $R_1 = R_2 = R_3 = 0$  made in developing S1 and S2 (see Paragraph 4.1.1). Strong  $^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  depletion is often observed near the base of the sulfate methane transition zone, where  $\text{CH}_4$  is consumed via  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction in marine sediments (Borowski et al., 1997; Martens et al., 1999; Pohlman et al., 2008; Treude et al., 2014). This feature, which is counterintuitive since the  $\text{CH}_4$  left behind during methanotrophy should be  $^{13}\text{C}$ -enriched, has been attributed to the production of  $\text{CH}_4$  by hydrogenotrophy from the  $^{13}\text{C}$ -depleted DIC resulting from anaerobic  $\text{CH}_4$  oxidation (Borowski et al., 1997; Pohlman et al., 2008). In our case, we suggest that the  $^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  depletion in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  results mainly from the reduction of the  $^{13}\text{C}$ -depleted DIC originating from the oxidation of OM ( $\delta^{13}\text{C} = -28\text{\textperthousand}$ ; Joshani 2015), the main source of DIC in that zone (Table 3.2). This contention is supported by the positive correlation between  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  and  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  (Figure 3.2c and d), by the  $\delta^{13}\text{C}$  values for  $\text{CH}_4$  (-74 to -72‰) and  $\text{CO}_2$  gas (-2 to 6‰) in that zone which plot in the hydrogenotrophy domain in Figure 3.3, and by the difference between  $\delta^{13}\text{CO}_2$  and  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  (68–73‰) which is typical of hydrogenotrophy (Whiticar, 1999). Note that this difference is lower in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  than in the  $Z_{p1}^{\text{CH}_4}$  and  $Z_{p2}^{\text{CH}_4}$  (74–83‰) in which hydrogenotrophy is the main reaction, suggesting that methanotrophy is occurring in addition to hydrogenotrophy, in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$ . Sediments are naturally heterogeneous and microenvironments of redox potential lower than that of the bulk sediment, where OM fermentation and hydrogenotrophy could occur, are likely present in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$ . A small contribution of hydrogenotrophy would probably be sufficient to counterbalance the  $^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  enrichment expected from methanotrophy and produce the observed net  $^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  depletion. Indeed, isotopic fractionation during hydrogenotrophy is much larger than during methanotrophy. Adding hydrogenotrophy in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$  at rates of up to 30 fmol  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ , i.e., up to 55% of the rate of methanotrophy, slightly worsens the fits of the measured  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  and  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC compared to S1 and yields total  $N_{\text{res}}$  values of up to 1.94. Only minor changes in the values of the fractionation factors were required to optimize the fits, because, at given values of  $R_2$  and  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$ , increasing the rate of hydrogenotrophy increases by the same amount that of methanotrophy as shown by Equation 3.3. The  $\alpha$  values remained within the ranges given in Table 3.3. In addition, the total  $N_{\text{res}}$  increased when acetoclasty was added, as it was the case when hydrogenotrophy was neglected in the  $Z_c^{\text{CH}_4}$ .

## 4.2. Sources of H<sub>2</sub> in the zones of CH<sub>4</sub> production

The dominant substrates in fermentation, often inferred to be polysaccharides (Conrad, 1999), are commonly represented in geochemical models by the simple molecule CH<sub>2</sub>O (Van Cappellen and Wang, 1996; Canavan et al., 2006; Conrad et al., 2009; Conrad et al., 2010; Galand et al., 2010; Corbett et al., 2013; Aller, 2014; Arning et al., 2016), whose complete fermentation, coupled to methanogenesis, yield equimolar amounts of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. The fermentation of CH<sub>2</sub>O, coupled to hydrogenotrophy, cannot alone explain the facts that R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> is about three times greater than R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> in the Z<sub>p1</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>, and that DIC is consumed at about the same rate as CH<sub>4</sub> is produced in the Z<sub>p2</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> (Table 3.2). Additional H<sub>2</sub> production is thus required at rates of 148 fmol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> and of 48 fmol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, i.e., four times the missing CH<sub>4</sub> production rate of 1/2(R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> - R<sub>net</sub><sup>DIC</sup>), in the Z<sub>p1</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> and Z<sub>p2</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>, respectively. The importance of a cryptic Fe-S cycle (Mills et al., 2016) and of the fermentation of organic substrates that are more reduced than CH<sub>2</sub>O, as possible pathways of additional H<sub>2</sub> production, are discussed below.

### 4.2.1. The importance of a cryptic Fe-S cycle

The reduction of Fe oxyhydroxides coupled to the oxidation of reduced sulfur, also referred to as a cryptic Fe-S cycle (Bottrell et al., 2000; Holmkvist et al., 2011a; Holmkvist et al., 2011b; Mills et al., 2016), could produce some H<sub>2</sub>:



where R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub> are the rates of solid Fe(III) reduction via reactions 11 and 12, respectively.

Reactions 3.11 and 3.12 may occur in the sediment below the Z<sub>c</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> as revealed by the progressive downward increases in dissolved Fe (Figure 3.1i) and of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Figure 3.1g) with depth, which suggests that solid-phase Fe(III) reduction continues to be effective below the Z<sub>c</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>, and that SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> is coincidentally produced as in reaction 3.11. However, as estimated in other studies (Liu et al., 2015; Clayer et al., 2016), the rate of solid Fe(III) consumption at our study site is too small, i.e., < 1 fmol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>, to provide enough H<sub>2</sub> to sustain the required additional hydrogenotrophy in both the Z<sub>p1</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> and Z<sub>p2</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>. Indeed, to match the needed rate of H<sub>2</sub> production,

$R_7$  should be  $148 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  in the  $Z_{p1}^{\text{CH}_4}$ , and  $48 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  in the  $Z_{p2}^{\text{CH}_4}$ , whereas  $R_8$  should be twice these values. It may therefore be concluded that, if a cryptic Fe-S cycle is active in Lake Tantaré sediments, it cannot sustain the observed  $\text{CH}_4$  production rate.

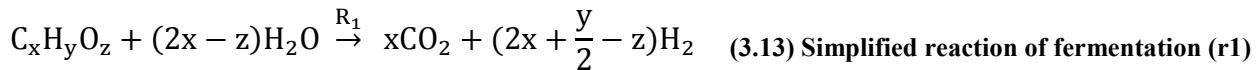
#### 4.2.2. The importance of reduced OM

Metabolizable organic substrates other than carbohydrates, such as lipids, whose average carbon oxidation states (COS) is lower than 0, are likely abundant enough in sediments (Hedges and Oades, 1997; Burdige, 2006) to contribute significantly to the amount of  $\text{CH}_4$  and DIC produced during fermentation. The closer the COS of the fermenting molecules is to that of  $\text{CH}_4$  ( $\text{COS} = -4$ ), the larger is the  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$  production ratio (Arning et al., 2016; Table 3.4). For example, the complete fermentation of the  $\text{C}_{16}$ -fatty acid ( $\text{COS} = -1.75$ ) or any fatty alcohol ( $\text{COS} = -2.00$ ) coupled to methanogenesis would yield 2.6–3.0 times more  $\text{CH}_4$  than  $\text{CO}_2$  (Table 3.4).

**Table 3.4. Influence of the average carbon oxidation state (COS) of organic substrates on fermentation products**

Compounds	Formula	COS	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> production ratio during complete fermentation	Reference
Glycolic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	+1.00	0.60	LaRowe and Van Cappellen 2011
Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	0.00	1.00	-
$\text{C}_{16}$ -fatty acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	-1.75	2.56	Arning et al. 2016
$\text{C}_{16}$ -fatty alcohol	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	-2.00	3.00	Arning et al. 2016

The stoichiometry and the COS of the fermenting OM ( $C_xH_yO_z$ ) in the  $Z_{p1}^{CH_4}$  can be constrained as follows. Considering that methanogenesis is essentially hydrogenotrophic (i.e.,  $x = v$ ), the reaction of fermentation (r1) becomes:



If there is no other source of  $CO_2$ ,  $H_2$  and  $CH_4$  than the complete fermentation of  $C_xH_yO_z$  and hydrogenotrophy, the rate of  $CO_2$  production in Equation 3.13, i.e.,  $R_1$ , should be (Table 3.2):

$$R_1 = R_{net}^{CH_4} + R_{net}^{DIC} = 158 \text{ fmol cm}^{-3}s^{-1} \quad (3.14) \text{ Rate of } CO_2 \text{ production in Equation 3.13}$$

and the rate of  $H_2$  production in Equation 3.13 required to sustain the rate of  $CH_4$  production by reaction r3 can be written:

$$\left(\frac{4x + y - 2z}{2x}\right) R_1 = 4R_3 = 4R_{net}^{CH_4} \quad (3.15) \text{ Rate of } H_2 \text{ production in Equation 3.13}$$

Introducing into Equation 3.15, the values of  $R_{net}^{CH_4}$  ( $116 \text{ fmol cm}^{-3} s^{-1}$ ; Table 2) and that of  $R_1$  ( $158 \text{ fmol cm}^{-3} s^{-1}$ ; Equation 3.14), we obtain:

$$y - 2z = 1.87x \quad (3.16) \text{ Modified Equation 3.15}$$

The COS of an organic molecule is given by:

$$COS = - \sum_i OS_i \frac{n_i}{n_c} \quad (3.17) \text{ Average carbon oxidation state (COS)}$$

where  $OS_i$  is the oxidation state of the element  $i$  and  $n_i/n_c$  is its molar ratio to carbon. Assuming that the COS of the fermenting molecule in the  $Z_{p1}^{CH_4}$  is defined only by H and O atoms, it can be written:

$$COS = - \left( \frac{(1.87x + 2z) \times (+1) + (z) \times (-2)}{x} \right) = -1.87 \quad (3.18) \text{ Estimation of the COS of fermenting substrates}$$

This COS value is closer to those of fatty acids (COS of  $-1.50$  for  $C_8$ -fatty acids to about  $-1.87$  for  $C_{32}$ -fatty acids) and of fatty alcohols (COS =  $-2.00$ ) than to that of the commonly assumed model organic molecule  $CH_2O$  (COS = 0). Fatty acids are widespread lipid compounds in lake sediments (Cranwell, 1981; Matsumoto, 1989), and the short-chain (up to 20 C) acids are known to be more labile than their long-chain counterparts (Farrington et al., 1977; Matsuda and Koyama, 1977; Matsuda, 1978) with molecules containing 16 C atoms being the most abundant (Cranwell, 1981; Matsumoto, 1989).

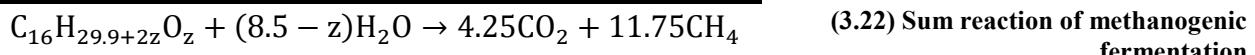
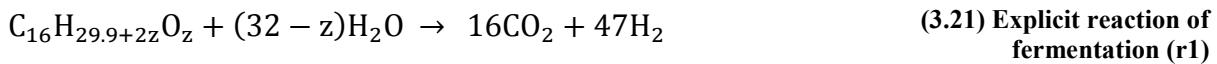
From Equation 3.16, the general formula for the fermenting OM can be written:  $C_x H_{1.87x+2z} O_z$ . Given that a carbon chain of  $x$  atoms can be bound to a maximum of  $(2x + 2)$  H or O atoms, we can write:

$$y + z \leq 2x + 2 \quad (3.19) \text{ Maximum sum of the number of O and H atoms}$$

Combining equations 3.16 and 3.19 leads to:

$$z \leq \frac{0.13x + 2}{3} \quad (3.20) \text{ Maximum number of O atoms}$$

If we assume that the number of C atoms in the fermenting OM is 16, its formula becomes  $C_{16} H_{29.9+2z} O_z$  with  $z \leq 1.36$ , and the sum of the reactions of fermentation (Equation 3.13) and hydrogenotrophy ( $r_3$ ) could thus be written as follows:



where  $z$  can take any value between 0 and 1.36 (Equation 3.20).

Equations 3.18 and 3.22 were developed with the assumption that there was no other source of  $CH_4$ ,  $H_2$  and  $CO_2$  than fermentation and hydrogenotropy in the  $Z_{p1}^{CH_4}$ . Increasing the rate of methanotropy, and that of hydrogenotropy by the same value in order to remain consistent with the measured value of  $R_{net}^{CH_4}$  and with Equation 3.3, would increase the rate of  $H_2$  production required in Equation 3.21 to sustain the  $CH_4$  production rate. More H atoms would thus be required in the chemical formula of the fermenting OM, which would decrease its COS. Considering that EAs are depleted in the  $Z_{p1}^{CH_4}$  as discussed in Paragraph 4.1.1, and that adding some methanotropy in that zone would not improve the fit between simulated and measured  $\delta^{13}C$  profiles (data not shown), there is no reason to believe that methanotropy is a significant source of DIC in the  $Z_{p1}^{CH_4}$ . Lastly, in deriving the COS, we assumed that the fermenting molecules contain only C, H and O. Including other elements (e.g., N and S) would have only a minor effect on the COS value because these elements are not abundant.

The low COS obtained in Equation 3.18 can only be explained by the fermentation of fatty acids and alcohols, terpenes or complex reduced organics such as type I kerogen (Kroll et al., 2011; LaRowe and Van Cappellen, 2011). Complex organics are generally considered non-

degradable, especially under anoxic conditions (Burdige, 2007). Although it is generally accepted that lipids are less degradable than proteins or carbohydrates (Baldock et al., 2004; LaRowe and Van Cappellen, 2011), several studies showed that fatty acids and sterols are degraded in natural sediments under anoxic conditions (Farrington et al., 1977; Kawamura et al., 1980; Cranwell, 1981; Canuel and Martens, 1996; Harvey and Macko, 1997). We thus submit that once organic particles reach the sediment floor at our study site in Lake Tantaré, the most easily degradable organic compounds (i.e., proteins and carbohydrates) are rapidly degraded within the  $Z_c^{CH_4}$ , leaving mainly lipids and fatty alcohols as degradable substrates in the  $Z_{p1}^{CH_4}$  for fermentation and methanogenesis.

Considering that the  $C_{org}$  represents ~20% of the dry sediment mass of the oligotrophic Lake Tantaré, i.e., that about 40% of the sediment is organic, fermentation of compounds, such as lipids, which is considered negligible in marine settings, can be a significant source of mineralized carbon in these lake sediments.

## 5. CONCLUSIONS

---

Modeling the concentrations and  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of  $\text{CH}_4$  and DIC with reaction-transport equations reveals that the OM fermenting in the sediments of a seasonally anoxic lacustrine basin is more reduced than  $\text{CH}_2\text{O}$  and yields significantly more  $\text{CH}_4$  than DIC. We propose that the organic substrates undergoing fermentation can be represented by the general formula  $\text{C}_x\text{H}_{1.87x+2z}\text{O}_z$ , where  $z$  can take any value between 0 and  $(0.13x+2)/3$ . While this chemical formula is more representative of the OM fermenting in the sediments of our study site than  $\text{CH}_2\text{O}$ , its general applicability to boreal lake sediments remains to be demonstrated. If suitable for sediments deposited under other redox conditions, the current formulation of the fermenting OM in geochemical models, i.e.,  $\text{CH}_2\text{O}$ , should be revised for better predictions of  $\text{CH}_4$  cycling in boreal lakes.

The accurate fitting between the measured and modeled  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  and  $\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$  profiles also allows quantifying in situ OM mineralization reaction rates including those of each methanogenesis pathway, and constraining the carbon isotope fractionation factors of several OM mineralization reactions occurring under natural conditions. We conclude that nearly all of the  $\text{CH}_4$  production in the sediments of our seasonally anoxic lacustrine basin is derived from hydrogenotrophy. A proposed explanation to rationalize the shifts in  $\text{CH}_4$  production from acetoclasty to hydrogenotrophy with sediment/soil depth (Hornibrook et al., 1997; Conrad et al., 2009), as well as with variations in primary production (Wand et al., 2006; Galand et al., 2010), is that hydrogenotrophy becomes predominant when labile OM is depleted (Whiticar et al., 1986; Chasar et al., 2000; Hornibrook et al., 2000). Our observation that the predominance of the hydrogenotrophic pathway is associated with a negative COS value ( $-1.87$ ) of the fermenting OM, i.e., implying that labile organic substrates such as carbohydrates and proteins are depleted, is a strong support for this interpretation. In the seasonally anoxic basin of our oligotrophic lake, the labile fraction of OM is rapidly degraded near the SWI, leaving only reduced organic compounds, i.e., lipids and fatty alcohols, to sustain hydrogenotrophy deeper in the sediments. Given the low rates of primary production in most boreal lakes and the terrigenous origin of their OM, it would not be surprising, as suggested by Hornibrook et al. (2000), that hydrogenotrophy dominates  $\text{CH}_4$  production in the sediments of these lakes.

## Acknowledgements

We thank L. Rancourt, P. Girard, J.-F. Dutil, S. Duval, A. Royer-Lavallée, A. Laberge and A. Barber for laboratory and field work assistance, and three anonymous reviewers whose comments contributed to significantly improve this manuscript. We are thankful to J.-F. Hélie, from the Laboratoire de géochimie des isotopes stables légers (UQÀM), who graciously calibrated our  $\delta^{13}\text{C}$  internal standard. This work was supported by grants to C.G., A.T. and Y.G. from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds de Recherche Québécois – Nature et Technologies. Permission from the Québec Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques to work in the Tantaré Ecological Reserve is gratefully acknowledged.

## 6. REFERENCES

---

- Alfaro-De La Torre M.C. (2001) Géochimie du cadmium dans un lac oligotrophe acide. Ph.D. thesis, INRS-EAU, Université du Québec.
- Aller R.C. (2014) Sedimentary diagenesis, depositional environments, and benthic fluxes, in: Treatise on Geochemistry, 2nd ed (eds. Holland H. and Turekian K.). Elsevier, Oxford. pp. 293-334.
- Alperin M.J., Reeburgh W.S. and Whiticar M.J. (1988) Carbon and hydrogen isotope fraction resulting from anaerobic methane oxidation. *Global Biogeochem. Cycles* 2: 279-288.
- Alperin M.J., Albert D.B. and Martens C.S. (1994) Seasonal variations in production and consumption rates of dissolved organic carbon in an organic-rich coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 4909-4930.
- Arndt S., Jørgensen B.B., LaRowe D.E., Middelburg J.J., Pancost R.D. and Regnier P. (2013) Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-Sci. Rev.* 123: 53-86.
- Arning E.T., van Berk W. and Schulz H.-M. (2016) Fate and behaviour of marine organic matter during burial of anoxic sediments: Testing CH<sub>2</sub>O as generalized input parameter in reaction transport models. *Mar. Chem.* 178: 8-21.
- Baldock J.A., Masiello C.A., Gélinas Y. and Hedges J.I. (2004) Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Mar. Chem.* 92: 39-64.
- Barker J.F. and Fritz P. (1981) Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. *Nature* 293: 289-291.
- Bastviken D., Cole J., Pace M. and Tranvik L. (2004) Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochem. Cycles* 18.
- Berelson W.M., Prokopenko M., Sansone F.J., Graham A.W., McManus J. and Bernhard J.M. (2005) Anaerobic diagenesis of silica and carbon in continental margin sediments: Discrete zones of TCO<sub>2</sub> production. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 4611-4629.
- Berg P., Risgaard-Petersen N. and Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1500-1510.
- Berner R.A. (1980) Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton University Press, Princeton, New Jersey.
- Blair N.E. and Carter J.W.D. (1992) The carbon isotope biogeochemistry of acetate from a methanogenic marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 1247-1258.
- Borowski W.S., Paull C.K. and Ussler W. (1997) Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments; An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits. *Mar. Chem.* 57: 299-311.

- Bottinga Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.* 72: 800-808.
- Bottrell S.H., Parkes R.J., Cragg B.A. and Raiswell R. (2000) Isotopic evidence for anoxic pyrite oxidation and stimulation of bacterial sulphate reduction in marine sediments. *J. Geol. Soc. (London, U. K.)* 157: 711-714.
- Boudreau B.P. (1997) Diagenetic models and their implementation: Modelling transport and reactions in aquatic sediments, 1st ed. Springer, Berlin.
- Brandl H., Hanselmann K.W., Bachofen R. and Piccard J. (1993) Small-scale patchiness in the chemistry and microbiology of sediments in Lake Geneva, Switzerland. *J. Gen. Microb.* 139: 2271-2275.
- Bridgham S.D., Cadillo-Quiroz H., Keller J.K. and Zhuang Q. (2013) Methane emissions from wetlands: Biogeochemical, microbial, and modeling perspectives from local to global scales. *Glob. Chang. Biol.* 19: 1325-1346.
- Burdige D.J. (2006) Geochemistry of marine sediments. Princeton University Press, Princeton and Oxford.
- Burdige D.J. (2007) Preservation of organic matter in marine sediments: Controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? *Chem. Rev.* 107: 467-485.
- Burdige D.J. and Komada T. (2011) Anaerobic oxidation of methane and the stoichiometry of remineralization processes in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* 56: 1781-1796.
- Canavan R.W., Slomp C.P., Jourabchi P., Van Cappellen P., Laverman A.M. and van den Berg G.A. (2006) Organic matter mineralization in sediment of a coastal freshwater lake and response to salinization. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 2836-2855.
- Canuel E.A. and Martens C.S. (1996) Reactivity of recently deposited organic matter: Degradation of lipid compounds near the sediment-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 1793-1806.
- Carignan R., Rapin F. and Tessier A. (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis—a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 2493-2497.
- Chanton J.P. (2005) The effect of gas transport on the isotope signature of methane in wetlands. *Org. Geochem.* 36: 753-768.
- Chanton J.P., Fields D. and Hines M.E. (2006) Controls on the hydrogen isotopic composition of biogenic methane from high-latitude terrestrial wetlands. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* 111.
- Chappaz A., Gobeil C. and 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.
- Chasar L.S., Chanton J.P., Glaser P.H. and Siegel D.I. (2000) Methane concentration and stable isotope distribution as evidence of rhizospheric processes: Comparison of a fen and bog in the Glacial Lake Agassiz Peatland complex. *Annals of Botany* 86: 655-663.

- Clayer F., Gobeil C. and Tessier A. (2016) Rates and pathways of sedimentary organic matter mineralization in two basins of a boreal lake: Emphasis on methanogenesis and methanotrophy. *Limnol. Oceanogr.* 61: S131-S149.
- Conrad R. (1999) Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments. *FEMS Microbiol. Ecol.* 28: 193-202.
- Conrad R. (2005) Quantification of methanogenic pathways using stable carbon isotopic signatures: a review and a proposal. *Org. Geochem.* 36: 739-752.
- Conrad R., Claus P. and Casper P. (2009) Characterization of stable isotope fractionation during methane production in the sediment of a eutrophic lake, Lake Dagow, Germany. *Limnol. Oceanogr.* 54: 457-471.
- Conrad R., Claus P. and Casper P. (2010) Stable isotope fractionation during the methanogenic degradation of organic matter in the sediment of an acidic bog lake, Lake Grosse Fuchskuhle. *Limnol. Oceanogr.* 55: 1932-1942.
- Conrad R., Klose M., Yuan Q., Lu Y. and Chidthaisong A. (2012) Stable carbon isotope fractionation, carbon flux partitioning and priming effects in anoxic soils during methanogenic degradation of straw and soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 49: 193-199.
- Conrad R., Claus P., Chidthaisong A., Lu Y., Fernandez Scavino A., Liu Y., Angel R., Galand P.E., Casper P., Guerin F. and Enrich-Prast A. (2014) Stable carbon isotope biogeochemistry of propionate and acetate in methanogenic soils and lake sediments. *Org. Geochem.* 73: 1-7.
- Corbett J.E., Tfaily M.M., Burdige D.J., Glaser P.H. and Chanton J.P. (2015) The relative importance of methanogenesis in the decomposition of organic matter in northern peatlands. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* 120: 280-293.
- Corbett J.E., Tfaily M.M., Burdige D.J., Cooper W.T., Glaser P.H. and Chanton J.P. (2013) Partitioning pathways of CO<sub>2</sub> production in peatlands with stable carbon isotopes. *Biogeochemistry* 114: 327-340.
- Couture R.M., Gobeil C. and Tessier A. (2008) Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environ. Sci. Technol.* 42: 6508-6513.
- Couture R.M., Fischer R., Van Cappellen R. and Gobeil C. (2016) Non-steady state diagenesis of organic and inorganic sulfur in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 194: 15-33.
- Cranwell P.A. (1981) Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Org. Geochem.* 3: 79-89.
- Downing J.A. and Rath L.C. (1988) Spatial patchiness in the lacustrine sedimentary environment. *Limnol. Oceanogr.* 33: 447-458.
- Duan Z. and Mao S. (2006) A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523K and from 1 to 2000bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 3369-3386.

- Emrich K., Ehhalt D.H. and Vogel J.C. (1970) Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 8: 363-371.
- Farrington J.W., Henrichs S.M. and Anderson R. (1977) Fatty acids and Pb210 geochronology of a sediment core from Buzzards Bay, Massachusetts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41: 289-296.
- Faure G. (1998) Principles and Applications of Geochemistry, 2nd ed., Prentice Hall.
- Fey A., Claus P. and Conrad R. (2004) Temporal change of 13C-isotope signatures and methanogenic pathways in rice field soil incubated anoxically at different temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68: 293-306.
- Galand P.E., Yrjälä K. and Conrad R. (2010) Stable carbon isotope fractionation during methanogenesis in three boreal peatland ecosystems. *Biogeosciences* 7: 3893-3900.
- Gelwicks J.T., Risatti J.B. and Hayes J.M. (1994) Carbon Isotope Effects Associated with Aceticlastic Methanogenesis. *Appl Environ Microbiol* 60: 467-472.
- Happell J.D., Chanton J.P. and Showers W.J. (1995) Methane transfer across the water-air interface in stagnant wooded swamps of Florida: Evaluation of mass-transfer coefficients and isotopic fractionation. *Limnol. Oceanogr.* 40: 290-298.
- Hare L., Carignan R. and Huerta-Diaz M.A. (1994) A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; Implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.* 39: 1653-1668.
- Harvey H.R. and Macko S.A. (1997) Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in lipids under oxic and anoxic conditions. *Org. Geochem.* 27: 129-140.
- Hayduk W. and Laudie H. (1974) Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE J.* 20: 611-615.
- Hedges J.I. and Oades J.M. (1997) Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org. Geochem.* 27: 319-361.
- Hedges J.I., Baldock J.A., Gelinas Y., Lee C., Peterson M.L. and Wakeham S.G. (2002) The biochemical and elemental compositions of marine plankton: A NMR perspective. *Mar. Chem.* 78: 47-63.
- Hélie J.-F. (2004) Géochimie et flux de carbone organique et inorganique dans les milieux aquatiques de l'est du Canada : exemples du Saint-Laurent et du réservoir Robert-Bourassa -approche isotopique -. Ph.D. thesis, Université du Québec à Montréal.
- Hesslein R.H. (1976) Insitu sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.* 21: 912-914.
- Holmkvist L., Ferdelman T.G. and Jørgensen B.B. (2011a) A cryptic sulfur cycle driven by iron in the methane zone of marine sediment (Aarhus Bay, Denmark). *Geochim. Cosmochim. Acta* 75: 3581-3599.
- Holmkvist L., Kamysny A., Vogt C., Vamvakopoulos K., Ferdelman T.G. and Jørgensen B.B. (2011b) Sulfate reduction below the sulfate-methane transition in Black Sea sediments. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 58: 493-504.

- Hornibrook E.R.C., Longstaffe F.J. and Fyfe W.S. (1997) Spatial distribution of microbial methane production pathways in temperate zone wetland soils: Stable carbon and hydrogen isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 745-753.
- Hornibrook E.R.C., Longstaffe F.J. and Fyfe W.S. (2000) Evolution of stable carbon isotope compositions for methane and carbon dioxide in freshwater wetlands and other anaerobic environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64: 1013-1027.
- IPCC (2013) Climate change 2013 : the physical science basis, in: Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, ed (eds. Stocker T.F., Qin D., Plattner G.-K., Tignor M., Allen S.K., Boschung J., Nauels A., Xia Y., Bex V. and Midgley P.M.). Cambridge University Press, Cambridge, UK, and New York, USA.
- Jähne B., Heinz G. and Dietrich W. (1987) Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J. Geophys. Res.* 92: 10767-10776.
- Jørgensen B.B. and Parkes R.J. (2010) Role of sulfate reduction and methane production by organic carbon degradation in eutrophic fjord sediments (Limfjorden, Denmark). *Limnol. Oceanogr.* 55: 1338-1352.
- Joshani A. (2015) Investigating organic matter preservation through complexation with iron oxides in Lake Tantaré. M.Sc. thesis, Concordia University.
- Kawamura K., Ishiwatari R. and Yamakazi M. (1980) Identification of polyunsaturated fatty acids in surface lacustrine sediments. *Chem. Geol.* 28: 31-39.
- Kroll J.H., Donahue N.M., Jimenez J.L., Kessler S.H., Canagaratna M.R., Wilson K.R., Altieri K.E., Mazzoleni L.R., Wozniak A.S., Bluhm H., Mysak E.R., Smith J.D., Kolb C.E. and Worsnop D.R. (2011) Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol. *Nature chemistry* 3: 133-139.
- Krzycki J.A., Kenealy W.R., DeNiro M.J. and Zeikus J.G. (1987) Stable Carbon Isotope Fractionation by Methanosarcina barkeri during Methanogenesis from Acetate, Methanol, or Carbon Dioxide-Hydrogen. *Appl Environ Microbiol* 53: 2597-2599.
- Laforte L., Tessier A., Gobeil C. and Carignan R. (2005) Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 5295-5306.
- Lapham L., Proctor L. and Chanton J. (1999) Using Respiration Rates and Stable Carbon Isotopes to Monitor the Biodegradation of Orimulsion by Marine Benthic Bacteria. *Environmental Science & Technology* 33: 2035-2039.
- LaRowe D.E. and Van Cappellen P. (2011) Degradation of natural organic matter: A thermodynamic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75: 2030-2042.
- Lettmann K.A., Riedinger N., Ramlau R., Knab N., Böttcher M.E., Khalili A., Wolff J.-O. and Jørgensen B.B. (2012) Estimation of biogeochemical rates from concentration profiles: A novel inverse method. *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 100: 26-37.
- Liu K., Wu L., Couture R.M., Li W. and Van Cappellen P. (2015) Iron isotope fractionation in sediments of an oligotrophic freshwater lake. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 423: 164-172.

- Martens C.S., Albert D.B. and Alperin M.J. (1999) Stable isotope tracing of anaerobic methane oxidation in the gassy sediments of Eckernförde Bay, German Baltic Sea. *Am. J. Sci.* 299: 589-610.
- Matsuda H. (1978) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments-III. Changes in fatty acid composition in the sediments from a brackish water lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42: 1027-1034.
- Matsuda H. and Koyama T. (1977) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments-I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41: 777-783.
- Matsumoto G.I. (1989) Biogeochemical study of organic substances in Antarctic lakes. *Hydrobiologia* 172: 265-289.
- Mills J.V., Antler G. and Turchyn A.V. (2016) Geochemical evidence for cryptic sulfur cycling in salt marsh sediments. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 453: 23-32.
- Mook W.G., Bommerson J.C. and Staverman W.H. (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 22: 167-176.
- Nisbet E.G., Duglokenky E.J. and Bousquet P. (2014) Methane on the rise—Again. *Science* 343: 493-495.
- O'Leary M.H. (1984) Measurement of the isotope fractionation associated with diffusion of carbon dioxide in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 88: 823-825.
- Oelkers E.H. (1991) Calculation of diffusion coefficients for aqueous organic species at temperatures from 0 to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55: 3515-3529.
- Paraska D.W., Hipsey M.R. and Salmon S.U. (2014) Sediment diagenesis models: Review of approaches, challenges and opportunities. *Environmental Modelling & Software* 61: 297-325.
- Pohlman J.W., Ruppel C., Hutchinson D.R., Downer R. and Coffin R.B. (2008) Assessing sulfate reduction and methane cycling in a high salinity pore water system in the northern Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology* 25: 942-951.
- Rees C.E. (1973) A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 1141-1162.
- Richet P., Bottinga Y. and Javoy M. (1977) A Review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulphur, and Chlorine Stable Isotope Fractionation Among Gaseous Molecules. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 5: 65-110.
- Saunois M., Bousquet P., Poulter B., and others (2016) The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data* 8: 697-751.
- Shindell D.T., Faluvegi G., Koch D.M., Schmidt G.A., Linger N. and Bauer S.E. (2009) Improved attribution of climate forcing to emissions. *Science* 326: 716-718.
- Stumm W. and Morgan J.J. (1996) Aquatic chemistry, 3rd ed. Wiley.
- Timsic S. and Patterson W.P. (2014) Spatial variability in stable isotope values of surface waters of Eastern Canada and New England. *Journal of Hydrology* 511: 594-604.

- Tipping E. (2002) Cation binding by humic substances. Cambridge Univ. Press.
- Tissot B.P. and Welte D.H. (1984) Petroleum formation and occurrence, 2nd ed. Springer, Berlin.
- Tranvik L.J., Downing J.A., Cotner J.B., and others (2009) Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnol. Oceanogr.* 54: 2298-2314.
- Treude T., Krause S., Maltby J., Dale A.W., Coffin R. and Hamdan L.J. (2014) Sulfate reduction and methane oxidation activity below the sulfate-methane transition zone in Alaskan Beaufort Sea continental margin sediments: Implications for deep sulfur cycling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 144: 217-237.
- Ullman W.J. and Aller R.C. (1982) Diffusion-coefficients in nearshore marine-sediments. *Limnol. Oceanogr.* 27: 552-556.
- Van Cappellen P. and Wang Y.F. (1996) Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. Sci.* 296: 197-243.
- Verpoorter C., Kutser T., Seekell D.A. and Tranvik L.J. (2014) A global inventory of lakes based on high-resolution satellite imagery. *Geophys. Res. Lett.* 41, 6396-6402.
- Wand U., Samarkin V.A., Nitzsche H.M. and Hubberten H.W. (2006) Biogeochemistry of methane in the permanently ice-covered Lake Untersee, central Dronning Maud Land, East Antarctica. *Limnol. Oceanogr.* 51: 1180-1194.
- Werth M. and Kuzyakov Y. (2010) <sup>13</sup>C fractionation at the root–microorganisms–soil interface: A review and outlook for partitioning studies. *Soil Biol. Biochem.* 42: 1372-1384.
- Westrich J.T. and Berner R.A. (1984) The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. *Limnol. Oceanogr.* 29: 236-249.
- Whiticar M.J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* 161: 291-314.
- Whiticar M.J. and Faber E. (1986) Methane oxidation in sediment and water column environments—Isotope evidence. *Org. Geochem.* 10: 759-768.
- Whiticar M.J., Faber E. and Schoell M. (1986) Biogenic Methane Formation in Marine and Fresh-Water Environments - CO<sub>2</sub> Reduction Vs Acetate Fermentation Isotope Evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 693-709.
- Wilke C.R. and Chang P. (1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* 1: 264-270.
- Zeebe R.E. (2011) On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and their dependence on isotopic mass. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75: 2483-2498.



## **ARTICLE 3 :**

### **Fermenting organic substrates at the origin of methanogenesis in boreal lake sediments**

**Substrats organiques pour la fermentation à l'origine du méthane dans des sédiments de lacs boréaux**

François Clayer<sup>1</sup>, Yves Gélinas<sup>2</sup>, Charles Gobeil<sup>1</sup> and André Tessier<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut national de la recherche scientifique – Eau Terre Environnement, Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Québec, Canada G1K 9A9

<sup>2</sup> Département de chimie et biochimie, Université Concordia, 7141 Sherbrooke Street West, Montreal, Québec, Canada H4B 1R6

Cet article est en préparation pour la revue *Earth and Planetary Science Letters*.

#### **Contribution des auteurs :**

**François Clayer** : conception du projet, échantillonnage sur le terrain, analyses en laboratoire, interprétation des résultats, rédaction de la première version de l'article, participation à la révision de l'article.

**Yves Gélinas** : participation aux analyses et supervision en laboratoire, participation à la révision de l'article.

**Charles Gobeil** : conception et supervision du projet, participation à la rédaction et à la révision de l'article.

**André Tessier** : conception et co-supervision du projet, participation à la rédaction et à la révision de l'article.



## Résumé

La représentation de la matière organique (MO) par des glucides sous la formulation  $\text{CH}_2\text{O}$  dans les modèles diagénétiques appliqués aux sédiments vient avec l'hypothèse que la fermentation produit des quantités équimolaires de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et de carbone inorganique dissous (CID). Afin de tester la validité de cette hypothèse dans les sédiments de lacs boréaux canadiens, nous avons modélisé à l'aide d'équations de transport-réactions les profils verticaux de la concentration et de la signature isotopique du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) du  $\text{CH}_4$  et du CID dans les premiers 25 cm de la colonne sédimentaire de deux bassins lacustres, un bassin dont l'hypolimnion est oxygéné en permanence (Tantaré A) et un autre dont l'hypolimnion est anoxique pendant la majorité de la saison estivale (Bédard). Cette procédure nous a permis de déterminer dans chaque bassin les vitesses de chaque voie de minéralisation de la MO ainsi que de contraindre les facteurs de fractionnement isotopiques *in situ* et les coefficients de diffusivité. Les résultats de modélisation montrent notamment que, dans les deux bassins lacustres, la quasi-totalité du  $\text{CH}_4$  est produit via l'hydrogénotrophie, et que la méthanogenèse produit beaucoup plus de  $\text{CH}_4$  que de CID contrairement à la production équimolaire attendue de la fermentation de  $\text{CH}_2\text{O}$ . Afin d'expliquer ce déséquilibre entre la production de  $\text{CH}_4$  et de CID, les substrats organiques qui fermentent dans les sédiments doivent avoir un état moyen d'oxydation du carbone (EOS) négatif. À partir de contraintes sur les voies de minéralisation de la MO obtenues par modélisation, nous déduisons que l'EOS des substrats organiques pour la fermentation est compris entre  $-0.8$  et  $-1.5$  aux deux sites d'étude. Cette étude confirme la nécessité de mieux caractériser la MO sédimentaire minéralisée afin d'améliorer les prédictions des émissions de  $\text{CH}_4$  des sédiments lacustres et de leur importance dans le cycle de ce puissant gaz à effet de serre.

## Abstract

The representation of organic matter (OM) by carbohydrates formulated as CH<sub>2</sub>O in sediment diagenetic models comes with the assumption that fermentation produces equimolar amounts of methane (CH<sub>4</sub>) and dissolved inorganic carbon (DIC). To test the validity of this assumption in Canadian boreal lake sediment, we modeled using reaction-transport equations the vertical profiles of the concentration and isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of CH<sub>4</sub> and DIC in the top 25 cm of the sediment column from two lake basins, one whose hypolimnion is perennially oxygenated (Tantaré A) and the other whose hypolimnion is anoxic over most of the summer season (Bédard). This procedure enabled us to determine in each lake basin the rates of OM mineralisation according to various pathways and constrain the *in situ* isotopic fractionation factors and diffusion coefficients. Model outputs reveal *inter alia* that, in both lake basins, nearly 100% of CH<sub>4</sub> is produced through hydrogenotrophy, and that methanogenesis yields much more CH<sub>4</sub> than DIC in contrast to the equimolar production expected from the fermentation of CH<sub>2</sub>O. To explain the unforeseen imbalance between CH<sub>4</sub> and DIC production, we argue that the organic substrates fermenting in the sediments should have a negative average carbon oxidation state (COS). Given the constraints on mineralization pathways resulting from the concentration and  $\delta^{13}\text{C}$  modeling, we infer that the COS of the fermenting organic substrates should lie between between −0.8 and −1.5 at both study sites. This study confirms the need for a better characterization of the sedimentary OM undergoing mineralization in order to improve the predictions of CH<sub>4</sub> emissions from lake sediments and of their significance in the cycle of this powerful greenhouse gas.

## 1. INTRODUCTION

---

Methane ( $\text{CH}_4$ ) is a powerful greenhouse gas naturally produced by fermentation in anoxic aquatic sediments (Conrad et al., 1999; Bridgman et al., 2013). A significant proportion of atmospheric  $\text{CH}_4$  is thought to originate from freshwater sediments (Wuebbles and Hayhoe 2002; Turner et al., 2015) but large uncertainties remain in the global  $\text{CH}_4$  budget about the magnitude of this source (Saunois et al., 2016). The use of process-based geochemical models constitutes a promising methodology to better predict  $\text{CH}_4$  emissions from sediments and their temporal trends in a changing environment (Saunois et al., 2016). Taking into account that different organic substrates provide distinct  $\text{CH}_4$  production rates (e.g., Arning et al., 2016; Clayer et al. submitted), the successful application of such modeling approaches depends on an adequate knowledge of the composition of the organic substrates at the origin of sedimentary methanogenesis. Up until now, carbohydrates formulated as  $\text{CH}_2\text{O}$  (or  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), whose carbon oxidation state (COS) is zero, are commonly assumed to be representative of the bulk of metabolizable OM in marine sediments (e.g., Arndt et al., 2013; Paraska et al., 2014; Arning et al., 2016 and references therein). This concept is, however, becoming more and more questioned in the literature (Alperin et al., 1994; Berelson et al., 2005; Jørgensen and Parkes, 2010; Burdige and Komada, 2011; Clayer et al., 2016).

In this study, we report centimeter-scale porewater profiles of the concentrations and of the stable carbon isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of  $\text{CH}_4$  and dissolved inorganic carbon (DIC) along with ancillary geochemical data obtained in the sediments of two Canadian Shield lake basins: one whose hypolimnion remains perennially oxygenated and the other whose hypolimnion becomes anoxic every year for several months. The profiles of the concentrations and of the  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CH}_4$  and DIC were modeled using reaction-transport equations to quantify the rates of each organic matter (OM) mineralization pathway and estimate the average carbon oxidation state (COS) of the fermenting substrates in the sediments. This research further explores the composition of the organic matter supporting  $\text{CH}_4$  formation in lake sediments in order to improve model predictions regarding the significance of natural  $\text{CH}_4$  releases in the environment.

## **2. METHODS**

---

### **2.1. Study sites**

Lake Tantaré ( $47^{\circ}04'N$ ,  $71^{\circ}32'W$ ), a relatively small  $1.1\text{ km}^2$  lake located in an Ecological Reserve, about 39 km northwest from Québec City, has four basins connected by shallow channels. Lake Bédard ( $47^{\circ}16'N$ ,  $71^{\circ}07'W$ ), located in the protected Montmorency Forest, about 51 km from Québec City comprises only one small basin of  $0.05\text{ km}^2$ . Both are dimictic, oligotrophic and headwater lakes, which have fully forested and uninhabited watersheds.

This study took place at the deepest sites of Lake Bédard (10 m) and of the westernmost basin of Lake Tantaré (15 m), thereafter referred to as Tantaré A for simplicity. The selection of these two lake basins was based mainly on their contrasted O<sub>2</sub> regimes: Lake Bédard develops an anoxic hypolimnion early in the summer (D'arcy, 1993), whereas Tantaré A hypolimnion is perennially oxic (Couture et al., 2008). The depth of O<sub>2</sub> penetration by diffusion in the sediments of Tantaré A, as measured with a microelectrode, does not exceed 4 mm (Couture et al., 2016).

### **2.2. Sampling**

Sediment porewater was collected in October 2015 by in situ dialysis with peepers (Hesslein, 1976; Carignan et al., 1985) deployed by divers within an area of about  $25\text{ m}^2$  at the deepest site of each lake basin. Bottom water O<sub>2</sub> concentration was  $\sim 2.5$  and  $< 0.1\text{ mg L}^{-1}$  in Tantaré A and in Lake Bédard, respectively. The peepers used were acrylic devices comprising two columns of 4-mL cells filled with ultrapure water, covered by a  $0.2\text{-}\mu\text{m}$  Gelman HT-200 polysulfone membrane and allowing porewater sampling at a vertical resolution of 1 cm from about 23–25 cm below the sediment-water interface (SWI) to 5 cm above this interface (thereafter referred to as overlying water). Removal of O<sub>2</sub> from the peepers prior to their deployment was as described by Laforte et al. (2005). Four peepers were inserted into the sediment and left in place for at least 15 d, i.e., a longer time period than that required (5–10 d) to reach equilibrium between porewater and the water in the peeper cells for various solutes (Hesslein, 1976; Carignan et al., 1985), including CH<sub>4</sub> and dissolved inorganic carbon (DIC).

This number of peepers was required to determine at least three independent profiles of pH and of the concentrations of CH<sub>4</sub>, DIC, acetate, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe and Mn. Triplicate profiles of ΣS(-II) were also determined in Lake Bédard. Samples (0.9–1.9 mL) for CH<sub>4</sub> and DIC were collected within 5 minutes after peeper retrieval from the cells with He-purged polypropylene syringes and injected through rubber septa into He-purged 3.85-mL exetainers (Labco Limited) preacidified with 40–80 µL of HCl 1N to reach a final pH ≤ 2. A volume equivalent to that of the collected porewater was removed from each exettainer prior to sample injection to avoid overpressure. The protocols used to collect and preserve water samples for the other solutes are given by Laforte et al. (2005).

### 2.3. Analyses

Methane and DIC concentrations were measured within 24 h of peeper retrieval by gas chromatography as described by Clayer et al. (2016). Analytical precision was better than 4 % and detection limits (DL) were 2 µM and 10 µM for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, respectively. The <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C abundance ratios of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> were determined by Mass Spectrometry, as described by Clayer et al. (submitted) and results are reported as:

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}_{\text{solute}}}{^{12}\text{C}_{\text{solute}}} \right)_{\text{sample}} - 1}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}}} \right) \quad (4.1) \text{ Expression of the isotopic signature } (\delta^{13}\text{C})$$

where the subscript solute is for CH<sub>4</sub> or DIC and the reference standard is Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). The precision of repeated analysis was typically ± 0.2 ‰ when 25 µmol of an equimolar mixture of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> was injected. The results are given as the δ<sup>13</sup>C of CH<sub>4</sub> (δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub>) and DIC (δ<sup>13</sup>C-DIC). In Figure 3 and in the text, the expression δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> refers to the δ<sup>13</sup>C of gaseous CO<sub>2</sub> calculated according to Hélie (2004) and Mook et al. (1974). Acetate concentration was obtained by ion chromatography (Dionex IONPAC AS14 Suppressed Conductivity ASRS-II) and its detection limit was 1.4 µM. Concentrations of Fe, Mn, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and ΣS(-II) were determined as described by Laforte et al. (2005).

## 2.4. Thermodynamic and inverse modeling

The speciation of porewater solutes was calculated with the equilibrium computer program Windermere Humic Aqueous Model (WHAM 6; Tipping, 2002) as described in Clayer et al. (2016). Saturation index values ( $SI = \log IAP/K_s$ , where IAP is the ion activity product and  $K_s$  is the solubility product), were calculated with the output IAP values from WHAM 6 and the  $K_s$  values from Stumm and Morgan (1996).

The porewater profiles of  $\text{CH}_4$ , DIC,  $\text{O}_2$ , Fe and  $\text{SO}_4^{2-}$  were modeled with the one-dimensional diagenetic transport-reaction equation for solutes (Boudreau, 1997), assuming steady state and negligible solute transport by bioturbation and advection (Clayer et al., 2016):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi D_s \frac{\partial [\text{solute}]}{\partial x} \right) + \varphi \alpha_{\text{Irrigation}} ([\text{solute}]_{\text{tube}} - [\text{solute}]) + R_{\text{net}}^{\text{solute}} = 0 \quad (4.2) \text{ Diagenetic equation}$$

In Equation 4.2,  $[\text{solute}]$  and  $[\text{solute}]_{\text{tube}}$  denote a solute concentration in the porewater and in the animal tubes (assumed identical to that in the overlying water), respectively,  $x$  is depth (positive downward),  $\varphi$  is porosity,  $D_s$  is the solute effective diffusion coefficient in sediments,  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  is the bioirrigation coefficient, and  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  (in  $\text{mol cm}^{-3}$  of wet sediment  $\text{s}^{-1}$ ) is the solute net production rate (or consumption rate if  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  is negative).  $D_s$  was assumed to be  $\varphi^2 D_w$ , where  $D_w$  is the solute tracer diffusion coefficient in water (Ullman and Aller, 1982). The values of  $D_w$ , corrected for in situ temperature as in Clayer et al. (submitted), were  $9.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $6.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_2$ , respectively. The values of  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  in Tantaré A were calculated as in Clayer et al. (2016) and were assumed to be 0 in Lake Bédard since its bottom water was anoxic.

Equation 4.2 was solved for  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  with the computer code PROFILE (Berg et al., 1998) using as input values the average ( $n = 3$  or 4) solute concentration profiles, the measured  $\varphi$  and the depth distribution of  $\alpha_{\text{Irrigation}}$  and  $D_s$ . Note that the average value of  $D_w$  over the entire porewater profile was provided to PROFILE, since this code does not allow depth variation of this coefficient. The boundary conditions were the solute concentrations at the top and the base of the porewater profiles. Porewater  $\text{O}_2$  profiles were not measured in Tantaré A. For modeling this solute with PROFILE, we assumed that the  $[\text{O}_2]$  in the overlying water was identical to that measured in the lake bottom water and that it was 0 below 0.5 cm (based on  $\text{O}_2$  penetration depth; Couture et al., 2016). This procedure provides a rough estimate of  $R_{\text{net}}^{\text{O}_2}$  at the same

vertical resolution as for the other solutes. The code PROFILE provides a discontinuous profile of discrete  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  values over depth intervals (zones) which are objectively selected by using the least-square criterion and statistical F-testing (Berg et al., 1998). The fluxes of solute transport across the SWI due to diffusion and bioirrigation are also estimated by PROFILE.

The average profiles were preferred to avoid the prediction of unrealistic production or consumption zones, a problem associated with the sensitivity of the code to small errors in concentration data for profiles comprising only a few data-points (Lettmann et al., 2012). Averaging the profiles smooths the data and results in more coherent  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  profiles. In order to estimate the variability in  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  related to heterogeneity within the 25 m<sup>2</sup> sampling area, additional  $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$  values were obtained by modeling the average profiles whose values are increased or decreased by one standard deviation. This variability generally ranges between 2 and 10 fmol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>.

## 2.5. Reaction network

The main reactions related to OM mineralization in the sediments of the two lake basins are listed in Table 4.1. Fermentation of metabolizable OM can yield acetate, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> (r1) when oxidants are depleted. As expressed, reaction r1 takes into account any source of CO<sub>2</sub> during fermentation including the partial degradation of high molecular weight OM (HMW OM) into lower molecular weight OM (LMW OM; Corbett et al., 2013; Corbett et al., 2015). The products of this reaction yield CH<sub>4</sub> via either acetoclasty (r2) or hydrogenotrophy (r3). Moreover, CH<sub>4</sub> (r4) and OM (r5) can be oxidized to CO<sub>2</sub> by electron acceptors such as O<sub>2</sub>, Fe(III) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Nitrate and Mn oxyhydroxides are neglected in these two lake basins due to undetectable concentration of the former (< 2 μmol L<sup>-1</sup>) over the whole sampling interval and because the production of Mn(II) in the porewaters of both lake basins is insignificant (Feyte et al., 2012). Reactions of Ca and Mg carbonates precipitation are also neglected in the two lake basins because the SI values (SI ≤ -1.5) indicate undersaturation with respect to these solids. Formation of siderite (r6) can be neglected in Tantaré A (SI ≤ -4.1), but not in Lake Bédard (SI = 0.0 to 0.7). Lastly, sulfide oxidation by iron oxides (r7), which can be a source of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and H<sub>2</sub> (Holmkvist et al., 2011; Clayer et al., submitted), is also considered.

**Table 4.1. Main reactions (r1–r7) considered in sediment OM mineralization along with their reaction rates ( $R_1$ – $R_7$ ) and carbon isotopic fractionation factors ( $\alpha_1$ – $\alpha_7$ ).**

Description	Reaction	ID
<b>CO<sub>2</sub> production due to OM fermentation <sup>a</sup></b>		
	$C_xH_yO_z + (x + v_1 - z)H_2O \xrightarrow[\alpha_1]{R_1} \left(\frac{x - v_1}{2}\right)CH_3COOH + v_1CO_2 + \left(\frac{y}{2} - z + 2v_1\right)H_2$	r1
<b>Methanogenesis via</b>		
acetoclasty	$CH_3COOH \xrightarrow[\alpha_2]{R_2} CH_4 + CO_2$	r2
hydrogenotrophy	$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow[\alpha_3]{R_3} CH_4 + 2H_2O$	r3
<b>CO<sub>2</sub> production due to</b>		
methanotrophy	$CH_4 + 2 \text{ Oxidants} \xrightarrow[\alpha_4]{R_4} CO_2 + 2 \text{ Reducers}$	r4
OM oxidation	$OM + \text{Oxidant} \xrightarrow[\alpha_5]{R_5} CO_2 + \text{Reducer}$	r5
<b>Precipitation of siderite</b>	$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \xrightarrow[\alpha_6]{R_6} FeCO_{3(s)}$	r6
<b>H<sub>2</sub> production through a Fe-S cryptic cycle <sup>a,b</sup></b>		
	$(16 + v_2)H_2S + 8FeOOH \xrightarrow{R_7} 8FeS_2 + v_2SO_4^{2-} + (4 + 4v_2)H_2 + (16 - 4v_2)H_2O + 2v_2H^+$	r7

<sup>a</sup> where  $v_1$  can have any value between 0 and  $x$ , and  $v_2$  any value between 0 and 1.

<sup>b</sup> adapted from Holmkvist et al. (2011)

From Table 4.1, the net rate of CH<sub>4</sub> production,  $R_{net}^{CH_4}$ , in the sediments is:

$$R_{net}^{CH_4} = R_2 + R_3 - R_4 \quad (4.3) \text{ Net reaction rate of CH}_4$$

where  $R_2$  and  $R_3$  are the rates of acetoclastic (r2) and hydrogenotrophic (r3) production of CH<sub>4</sub>, respectively, and  $R_4$  is the rate of CO<sub>2</sub> production due to CH<sub>4</sub> oxidation (r4). The net rate of DIC production,  $R_{net}^{DIC}$ , can be expressed as:

$$R_{net}^{DIC} = R_1 + R_2 - R_3 + R_4 + R_5 - R_6 \quad (4.4) \text{ Net reaction rate of DIC}$$

where  $R_1$  and  $R_5$  are the rates of CO<sub>2</sub> production due to OM fermentation (r1) and oxidation (r5), respectively, and  $R_6$  is the rate of siderite precipitation (r6). It can also be written that:

$$R_{\text{net}}^{\text{Ox}} = -2R_4 - R_5$$

(4.5) Net reaction rate of Oxidants

where  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$  is the net reaction rate of all the oxidants ( $\text{O}_2$ , Fe(III) and  $\text{SO}_4^{2-}$ ). For simplicity,  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$  is expressed in equivalent moles of  $\text{O}_2$ , taking into account that  $\text{SO}_4^{2-}$  and Fe(III) have twice and one quarter the oxidizing capacity of  $\text{O}_2$ , respectively. In practice, the value of  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$  was calculated by adding those of  $R_{\text{net}}^{\text{O}_2}$ ,  $\frac{1}{4}R_{\text{net}}^{\text{Fe(III)}}$  and  $2R_{\text{net}}^{\text{SO}_4^{2-}}$  where  $R_{\text{net}}^{\text{O}_2}$ ,  $R_{\text{net}}^{\text{Fe(III)}}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{SO}_4^{2-}}$  were estimated with PROFILE. In this calculation, we assumed that all dissolved Fe is in the form of Fe(II), and that the rates of Fe(II) consumption by reactions r6 and r7 are negligible compared to those by reactions r4 and r5. Under these conditions,  $R_{\text{net}}^{\text{Fe(III)}} = -R_{\text{net}}^{\text{Fe}}$ .

Areal or depth-integrated reaction rate  $R_i$  ( ${}^aR_i$ ) was calculated as follows:

$${}^aR_i = \sum_{j=1}^n \Delta x_j (R_i)_{Z_j} \quad (4.6) \text{ Depth-integrated reaction rate}$$

where  $(R_i)_{Z_j}$  is the value of  $R_i$  in the zone  $Z_j$ ,  $n$  is the number of sediment zones and  $\Delta x_j$  is the thickness of this zone.

## 2.6. Modeling of the $\delta^{13}\text{C}$ profiles

The  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of  $\text{CH}_4$  and DIC were simulated with a modified version of Equation 4.1 (Clayer et al., submitted):

$$\delta^{13}\text{C} = 1000 \left( \frac{\left( \frac{[{}^{13}\text{C}]}{[\text{C}]} \right)_{\text{sample}} - 1}{\left( \frac{[{}^{13}\text{C}]}{[{}^{12}\text{C}]} \right)_{\text{standard}}} \right) \quad (4.7) \text{ Modified expression of the } \delta^{13}\text{C}$$

where  $[\text{C}]$  is the total  $\text{CH}_4$  or DIC concentration ( $[{}^{12}\text{C}]$  can be replaced by  $[\text{C}]$  since ~99% of C is  ${}^{12}\text{C}$ ), and  $[{}^{13}\text{C}]$  is the isotopically heavy  $\text{CH}_4$  or DIC concentration. Equation 4.7 allows calculating a  $\delta^{13}\text{C}$  profile once the depth distributions of  $[{}^{13}\text{C}]$  and  $[\text{C}]$  are known. This can be accomplished by solving the conservation equations for each of these two species. The one-dimensional conservation of  $[\text{C}]$  is given by Equation 4.2 where [solute] is replaced by  $[\text{C}]$ , whereas that for  $[{}^{13}\text{C}]$  is a modified version of Equation 4.2 (Clayer et al., submitted):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varphi \frac{D_s}{f} \frac{\partial [^{13}\text{C}]}{\partial x} \right) + \varphi \alpha_{\text{Irrigation}} ([^{13}\text{C}]_w - [^{13}\text{C}]) + \sum_{i=1}^5 \frac{R_i}{\alpha_i} \left( \frac{\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}}{1000} + 1 \right) \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}} = 0$$

**(4.8) Diagenetic equation expressed for the isotopically heavy solute**

where  $f$ , the molecular diffusivity ratio, is the diffusion coefficient of the regular solute divided by that of the isotopically heavy solute,  $R_i$  and  $\alpha_i$  are the solute reaction rate and the isotope fractionation factor in reaction  $r_i$ , respectively, and  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$  is the  $\delta^{13}\text{C}$  of the reactant leading to the formation of the solute ( $\text{CH}_4$  or  $\text{DIC}$ ) in reaction  $r_i$ . Equations 4.2 and 4.8 were solved numerically for  $[\text{C}]$  and  $[^{13}\text{C}]$ , respectively, via the `bvp5c` function of MATLAB® as described in Subsection 3.4 and in the Annex B.

The norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ) was used to compare the goodness of fits:

$$N_{\text{res}} = \sqrt{\sum_{x=0.5}^{22.5} (\delta^{13}\text{C}_m - \delta^{13}\text{C}_s)^2} \quad (4.9) \text{ Norm of residuals}$$

where  $\delta^{13}\text{C}_m$  and  $\delta^{13}\text{C}_s$  are the measured and simulated  $\delta^{13}\text{C}$  values, respectively. The norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ) varies between 0 and infinity with smaller numbers indicating better fits.

### 3. RESULTS

---

#### 3.1. Solute concentration profiles

The replicate depth distributions of CH<sub>4</sub>, δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub>, DIC, δ<sup>13</sup>C-DIC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ΣS(-II) and Fe in the two basins are shown in Figure 4.1; the acetate concentrations, which were consistently low (< 2 μM), are not shown. The profiles do not display sharp discontinuities and the main vertical variations are defined by several data points, which suggest negligible sampling and handling artifacts. Differences among triplicate profiles should be mainly attributed to spatial variability within the 25-m<sup>2</sup> sampling area.

The low Fe (< 5 μM; Figure 4.1f) and CH<sub>4</sub> (< 2 μM; Figure 4.1a) concentrations as well as the relatively high SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations ( $36 \pm 2.1 \mu\text{M}$ ; Figure 4.1e) in the overlying water of Tantaré A are all consistent with the [O<sub>2</sub>] ( $\sim 2.5 \text{ mg L}^{-1}$ ) measured in the bottom water and are indicative of oxic conditions at the sediment surface. The sharp Fe gradients near the SWI indicate an intense recycling of Fe oxyhydroxides (Figure 4.1f; Clayer et al., 2016) and the concave-down curvatures in the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> profiles (Figure 4.1e) suggest that SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> is reduced near the SWI.

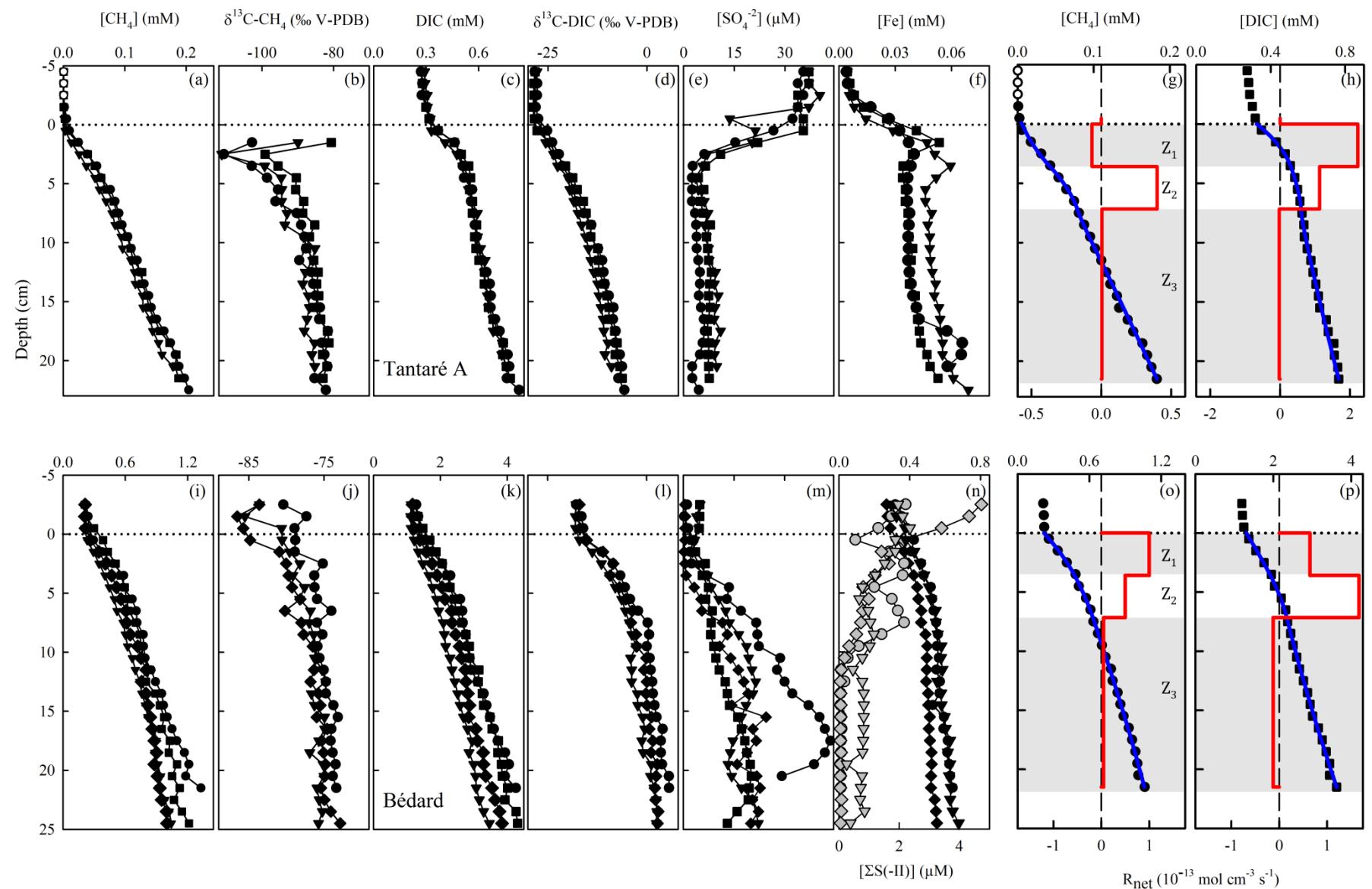
In contrast to Tantaré A, high Fe (> 200 μM), measurable CH<sub>4</sub> (> 200 μM) low SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $2.7 \pm 1.4 \mu\text{M}$ ) and detectable ΣS(-II) concentrations in the overlying waters of Lake Bédard (Figure 4.1i, m and n) are consistent with anoxic conditions at the sediment surface. The Fe concentration profiles do not display a sharp gradient at the SWI in Lake Bédard suggesting that Fe oxyhydroxides are not recycled in these sediments.

In the two lake basins, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations decrease from the SWI downward to a minimum at about 5 cm and 2 cm depth for Tantaré A and Lake Bédard, respectively (Figure 4.1e and m), and increase below these depths. In Lake Bédard, the ΣS(-II) concentrations decrease from the SWI to ~10 cm depth and remain relatively constant below that depth at  $0.08 \pm 0.06 \mu\text{M}$  for two profiles and at  $0.71 \pm 0.18 \mu\text{M}$  for the other (grey filled triangles in Figure 4.1n). Alongside, all Fe concentrations profiles show a slight increase downward (Figure 4.1f and n) suggesting that solid Fe(III) is reduced to produce dissolved Fe.

---

**Figure 4.1.** Replicate porewater profiles of CH<sub>4</sub> (a and i), δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> (b and j), DIC (c and k), δ<sup>13</sup>C-DIC (d and l), sulfate (e and m), Fe and ΣS(-II) (f and n) and comparison of the modeled (blue lines) and average ( $n = 3$ ) measured (symbols) concentration profiles of CH<sub>4</sub> (g and o) and DIC (h and p) in Lakes Tantaré A (a–h) and Bédard (i–p).

Different symbols indicate data from different peepers and empty symbols are for concentrations below detection limit. The horizontal dotted line indicates the sediment-water interface. The thick red and the thin blue lines represent the net solute reaction rate ( $R_{\text{net}}^{\text{solute}}$ ) and the modeled concentration profiles, respectively. The grey and white area fills correspond to the sediment zones Z<sub>1</sub> to Z<sub>3</sub>.



The concentrations of CH<sub>4</sub> (<1.5 mM; Figure 4.1a and i) are well below saturation at 4°C and in situ pressure (4.4–5.5 mM; Duan and Mao, 2006), suggesting that CH<sub>4</sub> ebullition is a negligible CH<sub>4</sub> transport process. The CH<sub>4</sub> concentration profiles increase from <2 µM in the overlying water to 0.18–0.20 mM at the base of the profiles for Tantaré A (Figure 4.1a), and from 0.2–0.5 mM to 1.0–1.4 mM for Lake Bédard (Figure 4.1i), and the profiles follow two general patterns. The three CH<sub>4</sub> profiles from Tantaré A (Figure 4.1a) show a modest concave-up curvature in their upper part, close to the SWI, indicative of net CH<sub>4</sub> consumption, and a convex-up curvature in their lower part, typical of net CH<sub>4</sub> production. The CH<sub>4</sub> profiles from Lake Bédard show a convex-up curvature over the whole sediment column, although more pronounced in the upper part (Figure 4.1i).

The DIC concentrations consistently increase from 0.27–0.32 mM and 1.2–1.5 mM in the overlying water to 0.76–0.83 mM and 3.5–4.3 mM at the bottom of the profiles in Tantaré A and Lake Bédard, respectively (Figure 4.1c and k). All DIC profiles show a similar shape with a slight concave-up curvature in their lower segment and a convex-up curvature in their upper portion.

### 3.2. Modeled CH<sub>4</sub> and DIC concentration profiles

The modeled [CH<sub>4</sub>] profiles accurately fit the average ( $n = 3$  or 4) data points ( $r^2 > 0.996$ ; Figure 4.1g and o) and total (diffusion and bioirrigation) upward CH<sub>4</sub> fluxes to bottom water of 0.1 and 0.7 pmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> are predicted by PROFILE for Tantaré A and Lake Bédard, respectively. The R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> profiles reveal three zones in each lake basin numbered Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> and Z<sub>3</sub> from the sediment surface. For Tantaré A, Z<sub>1</sub> corresponds to a net CH<sub>4</sub> consumption and Z<sub>2</sub> and Z<sub>3</sub> to net CH<sub>4</sub> production, with the highest rate in Z<sub>2</sub> (Figure 4.1g). In contrast, the three zones in Lake Bédard show net CH<sub>4</sub> production with the highest rate in Z<sub>1</sub> and the lowest in Z<sub>3</sub> (Figure 4.1o).

PROFILE accurately models the average ( $n = 3$  or 4) measured DIC profiles ( $r^2 > 0.998$ ; Figure 4.1h and p) and predicts total fluxes out of the sediments of 1.1 and 1.4 pmol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> for Tantaré A and Lake Bédard, respectively. Three zones of net DIC production or consumption are defined whose boundaries match those of Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> and Z<sub>3</sub> (Figure 4.1h and p). The R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> profiles in

both lake basins show a zone of net DIC consumption below two zones of net DIC production with the highest rate values in the  $Z_1$  and  $Z_2$  for Tantaré A and Lake Bédard, respectively.

The  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  profiles displayed in Figure 4.1 are, among all the possible solutions, the ones that give the simplest rate profile while providing a satisfying explanation of the averaged solute concentration profile as determined by statistical F-testing implemented in the code PROFILE (P value of 0.000 except for the  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  profile in Bédard whose P value was 0.005). As an additional check of the robustness of the depth distribution of  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  provided by PROFILE, we use another inverse model, i.e., Rate Estimation from Concentrations (REC; Lettmann et al., 2012) to model the average CH<sub>4</sub> and DIC profiles. Note that REC uses a statistical method that differs from that used by PROFILE, the Tikhonov regularization technique, to objectively select the depth distribution of the net reaction rate. Figure A4.1 of the Annex A shows that the two codes predicted coherent  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  profiles with rate values of similar magnitude. The values of  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$ ,  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$  estimated by PROFILE in each zone of each lake basins are reported in Table 4.2.

**Table 4.2.** Net reaction rates of CH<sub>4</sub>, DIC and oxidants obtained with the code PROFILE in the three CH<sub>4</sub> zone ( $Z_1$ ,  $Z_2$  and  $Z_3$ ) for each sampling site.

Sampling site ([O <sub>2</sub> ] in mg L <sup>-1</sup> )	Zones	Depth (cm)	$R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$	$R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$ (fmol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$
Tantaré A Oct 2015 (2.5)	$Z_1$	0–3.6	223	-7	-335
	$Z_2$	3.6–7.2	113	39	-103
	$Z_3$	7.2–21.5	-2	1	
Bédard Oct 2015 (0.0)	$Z_1$	0–3.6	65	100	-6.5
	$Z_2$	3.6–7.2	167	50	-4.5
	$Z_3$	7.2–21.5	-13	5	

### 3.3. The δ<sup>13</sup>C profiles

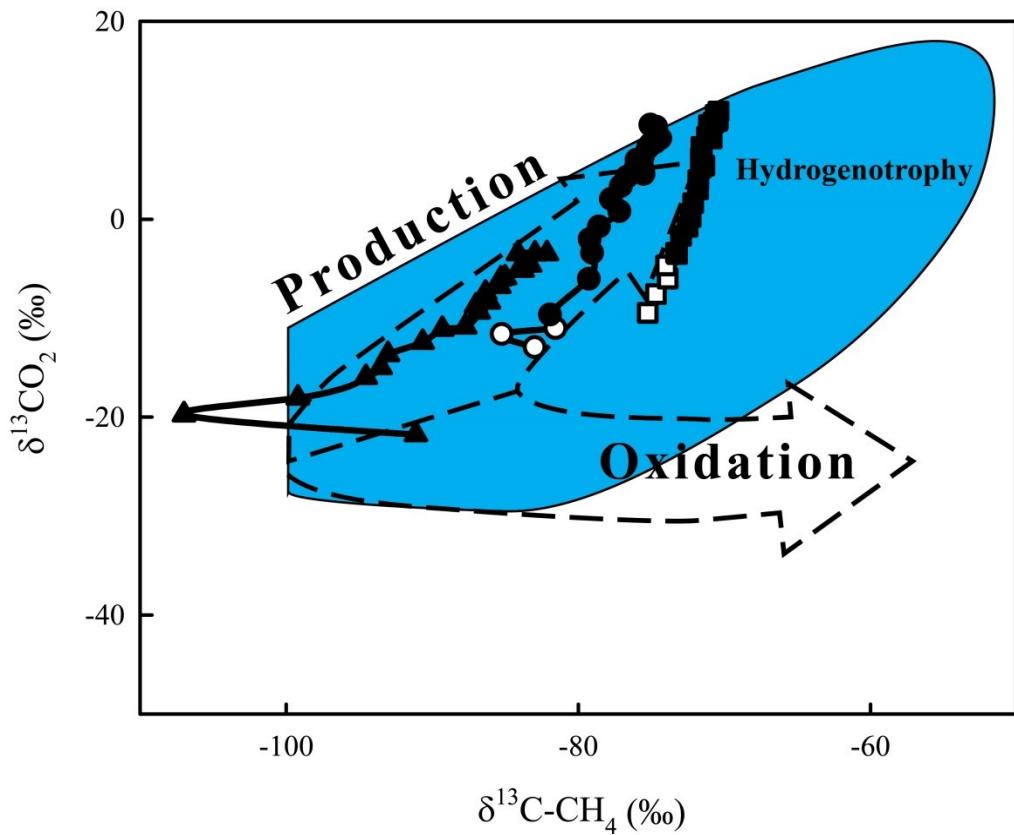
The δ<sup>13</sup>C-DIC values increase from  $-28.2 \pm 0.4 \text{ ‰}$  and  $-17.2 \pm 0.7 \text{ ‰}$  in the overlying water to  $-5.1 \pm 1.0 \text{ ‰}$  and  $3.6 \pm 1.7 \text{ ‰}$  at the base of the profiles for Tantaré A and Lake Bédard, respectively (Fig. 1d and l). Similarly, the δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> values in Lake Bédard increase steadily from  $-82.5 \pm 3.3 \text{ ‰}$  in the overlying water to  $-74.0 \pm 1.5 \text{ ‰}$  (Figure 4.1k). Concerning

Tantaré A, the CH<sub>4</sub> concentrations above 1.5 cm depth were too low to determine their <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratio. Starting at 1.5 cm depth, the δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> values first decrease from  $-91.1 \pm 11.1 \text{ ‰}$  to  $-107.0 \pm 6.8 \text{ ‰}$  at 2.5 cm depth and then increase progressively to  $-83.5 \pm 1.6 \text{ ‰}$  at the base of the profiles (Figure 4.1b). Note that a shift toward more positive δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> values upward, generally attributed to the oxidation of CH<sub>4</sub> (Chanton et al., 1997; Norði et al., 2013), is only observed in the profiles of Tantaré A (Figure 4.1b).

The values of δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub>, which are below -70 ‰ over the whole profile in the two lake basins, as well as the large difference between δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> (67 to 92 ‰) suggest that hydrogenotrophy is the main methanogenic pathway (Whiticar, 1999). These values differ from the δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> values (-68 to -50 ‰) and the difference between δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> (39 to 58 ‰) reported for acetoclasty (Whiticar, 1999). Consistent with the dominance of hydrogenotrophy in methanogenesis is the fact that the values of δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> increase concomitantly with those of δ<sup>13</sup>C-DIC except in the uppermost sediment column of Tantaré A. As shown in Figure 4.2, the signature of all our samples falls within the CO<sub>2</sub> reduction domain in a δ<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> vs δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> graph.

### 3.4. Modeled δ<sup>13</sup>C profiles

In order to model the δ<sup>13</sup>C profiles with Equation 4.7, accurate profiles of [C] and [<sup>13</sup>C] had to be first determined by numerically solving Equations 4.2 and 4.8, respectively, for these two variables. Modeled profiles of [CH<sub>4</sub>] and DIC obtained by solving Equation 4.2 replicated well the measured profiles of these two solutes when the depth distributions of R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> or R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> provided by PROFILE (Table 4.2) and those of D<sub>s</sub>, α<sub>Irrigation</sub> and φ were used as inputs in Equation 4.2, and when measured CH<sub>4</sub> or DIC concentrations at the top and bottom of the profiles were imposed as boundary conditions. However, obtaining a truthful profile of [<sup>13</sup>C] is more complicated because Equation 4.8 requires accurate values of δ<sup>13</sup>C<sub>i reactant</sub>, α<sub>i</sub>, and R<sub>i</sub> for each of the reactions r<sub>i</sub> given in Table 4.1, and of f for CH<sub>4</sub> (f-CH<sub>4</sub>) and DIC (f-DIC). The multi-step procedure that we followed to obtain accurate [<sup>13</sup>C] profiles resulting in a good fit to the measured δ<sup>13</sup>C profiles of CH<sub>4</sub> and DIC is described in Annex B. Figure A4.2 of the Annex B shows the best fits, corresponding to the lowest N<sub>res</sub> values, between the modeled and measured δ<sup>13</sup>C profiles of CH<sub>4</sub> and DIC in both lake basins, whereas Table 4.3 displays the values of f, α<sub>i</sub> and R<sub>i</sub> associated with these matches.



**Figure 4.2.**  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  versus  $\delta^{13}\text{CO}_2$  graph showing the hydrogenotrophy domain (modified from Whiticar 1999) along with the measured  $\delta^{13}\text{C}$  data (symbols) in Lakes Tantaré A (triangles) and Bédard (circles).

Empty symbols correspond to datapoints above the sediment-water interface.

The modeling revealed that  $R_2 = 0$  in all the zones of both lake basins confirming that practically all the CH<sub>4</sub> is produced through hydrogenotrophy. The values of  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  and f-CH<sub>4</sub> that yield the best fits as reported in Table 4.3 generally fall within the ranges reported in the literature for these parameters (see Table A1). The  $\alpha_3$  values found for most parts of the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  profiles (1.079–1.086) are slightly higher than the average value (1.075) estimated from incubation experiments (Conrad et al., 2011). The difference in temperature between our study sites (4°C) and the incubations (25°C) could explain this discrepancy since  $\alpha_3$  decreases with temperature (Richet et al., 1977; Whiticar et al., 1986). Note that for the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  profile of Tantaré A, a value of  $\alpha_3$  of 1.412, far beyond the range reported in the literature (1.050–1.095; Whiticar 1999; Table A4.1 in the Annex B), was required at 2.5 cm depth to achieve the best fit in the methanogenic zone (red line in Figure A4.2 in the Annex B). Also, for the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  profile of Lake Bédard, an unexpected  $\alpha_1$  value of 0.974 in the Z<sub>2</sub> was needed to reach the best match between modeled and measured data sets. Possible explanations for these anomalies are discussed below.

**Table 4.3.** Adjustable parameters used as inputs in Equation 4.8 including the molecular diffusivity ratio of CH<sub>4</sub> (f-CH<sub>4</sub>) as well as the isotopic fractionation factors ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_3$ – $\alpha_6$ ) and rates (R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>–R<sub>6</sub> as defined in 2.5. Reaction network; fmol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) of each reaction involved in OM mineralization in each zone of each sampling site.

Study site	Zones	f-CH <sub>4</sub>	$\alpha_1$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	R <sub>1</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
Tantaré A	Z <sub>1</sub>	1.003	-	up to 1.416	1.023	1.000	-	0	53	60	216	0
	Z <sub>2</sub>	1.003	1.000	1.086	1.005	1.000	-	49	39	15 to 35	33 to 73	0
	Z <sub>3</sub>	1.003	-	1.086	-	-	-	0	1	0	0	0
Bédard	Z <sub>1</sub>	1.000	1.000	1.079	-	-	-	165	100	0	0	0
	Z <sub>2</sub>	1.000	0.974	1.079	-	-	-	217	50	0	0	0
	Z <sub>3</sub>	1.000	-	1.079	-	-	0.995	0	5	0	0	8

## 4. DISCUSSION

---

### 4.1. Origin of the highly $^{13}\text{C}$ -depleted $\text{CH}_4$ in the methanotrophic zone of Tantaré A sediments

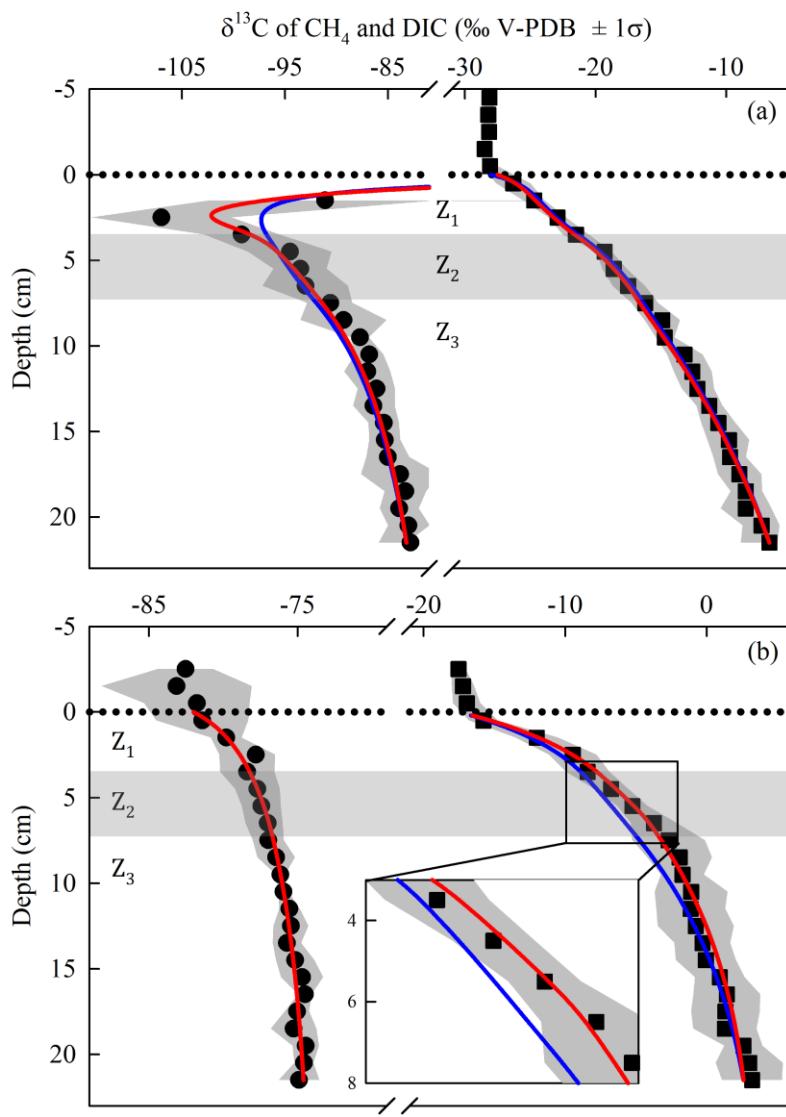
The unreasonable value of  $\alpha_3$  (1.412) that is needed at 2.5 cm depth (see Annex B) to obtain a good fit between the simulated and measured  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  profiles in the  $Z_1$  of Tantaré A suggests that our modeling procedure can be improved. A strong minimum in a  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  profile, as measured at 2.5 cm depth in Tantaré A sediments where  $\text{CH}_4$  is oxidized by  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction (Figure 4.1b), has also been observed in multiple marine sediments (Martens et al., 1999; Borowski et al., 2000; Pohlman et al., 2008; Treude et al., 2014). This feature, which is counterintuitive since the  $\text{CH}_4$  left behind during methanotrophy should be  $^{13}\text{C}$ -enriched, has been widely attributed to the production of  $\text{CH}_4$  by hydrogenotrophy from the  $^{13}\text{C}$ -depleted DIC resulting from anaerobic  $\text{CH}_4$  oxidation, also referred to as intertwined methanotrophy and hydrogenotrophy (e.g., Borowski et al., 1997; Pohlman et al., 2008). In order to take this process into account, we performed additional  $\delta^{13}\text{C}$  simulations in which the DIC consumed at 2.5 cm depth through hydrogenotrophy had the  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC value ( $-90\text{ \textperthousand}$ ) of the DIC resulting from methanotrophy at that depth. Note that for the rest of the sediment column, the  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC values used as inputs to simulate the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  profile were the ones we measured. The  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  profile simulated this way yielded a better fit to the measured data (red line in Figure 4.3a;  $N_{\text{res}}$  of 8.27) than that modeled without intertwined methanotrophy and hydrogenotrophy (blue lines in Figure 4.3a;  $N_{\text{res}}$  of 12.6) while the simulated  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC profile remained almost unchanged (Figure 4.3a;  $N_{\text{res}}$  of 1.63 to 1.75 in both cases). This result unambiguously supports the hypothesis that intertwined methanotrophy and hydrogenotrophy is an effective process in the  $Z_1$  of Lake Tantaré A.

There are, however, other possible explanations for the minimum observed at 2.5 cm depth in the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  profile of Tantaré A. One explanation is carbon isotope equilibration between  $\text{CH}_4$  and DIC during oxidant-limited methanotrophy (Yoshinaga et al., 2014). Another possibility is the conjunction of the occurrence of methanotrophy in the sediments above the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  minimum, and of methanogenesis in the sediments below the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  minimum with

the incidence of an upward flux of  $^{13}\text{C}$ -enriched  $\text{CH}_4$  coming from deeper sediments (Burdige et al., 2016). In addition, the discrepancy between the modeled and measured  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  profiles might also be due to the use of a piecewise-constant reaction rates ( $R_i$ ) in Equation 4.8 over depth intervals. Indeed, when estimating the  $R_i$  values (see the Annex B), we assumed that they were constant over a given sediment zone (e.g.,  $Z_1$ ) whereas the  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  profiles obtained with the code REC clearly show that the rate values vary within a sediment zone (Figure A4.1 of the Annex A). While the processes responsible for the minimum observed in the  $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$  profile of Tantaré A sediments (Figure 4.1b) are not fully understood, its occurrence in the sediments of this boreal lake basin indicates that this phenomenon is not limited to marine sediments.

## 4.2. DIC production in the anoxic basin sediments

The net rate of DIC production in the methanogenic zone  $Z_2$  of Lake Bédard sediment is higher than that of  $\text{CH}_4$  production, whereas the opposite is observed in the methanogenic  $Z_1$  (Table 4.2). This result is unexpected since DIC production in sediments, in addition to that produced by methanogenesis, is thought to be mainly produced by the oxidation of organic substrates and the intensity of the oxidative processes generally decreases downward (e.g., Tantaré A). Considering that we used two independent modeling procedures to estimate the value of  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$ , i.e., PROFILE and REC, we believe that the net rate of DIC production predicted in the  $Z_2$  is robust. The fact that all the DIC concentration profiles consistently display a convex curvature between 4 and 7 cm depth also supports this argument (Figure 4.1l; see Subsection 3.1). Moreover it is difficult to argue that the additional DIC production in the  $Z_2$  is related to OM and  $\text{CH}_4$  oxidations since the value of  $R_{\text{net}}^{\text{OX}}$  is two orders of magnitude lower than that of  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  (Table 4.2). The most likely source of the additional DIC in this zone is the partial degradation of HMW OM to LMW OM during fermentation, a process reported to occur in wetlands (Corbett et al., 2015). This process is assumed to be a non-fractionating pathway of  $\text{CO}_2$  production. The better fitting of the  $\delta^{13}\text{C}-\text{DIC}$  profile when  $\alpha_1$  is set to 0.974 in the  $Z_2$  (compare the blue and red lines in Figure 4.3b) rather suggests that C fractionates during this partial fermentation process.



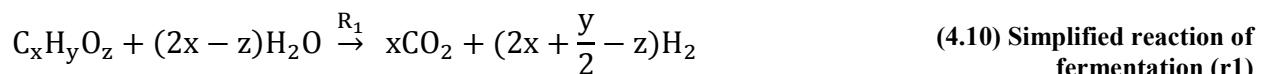
**Figure 4.3.** Comparison of the simulated (lines) and measured average ( $n = 3$ )  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of  $\text{CH}_4$  (circles) and DIC (squares) in the porewater of Tantaré A (a) and Lake Bédard (b).

The horizontal dotted line indicates the sediment-water interface. The variability in  $\delta^{13}\text{C}$  values ( $\pm$  one standard deviation –  $\sigma$ ) related to the spatial heterogeneity within the sampling area is shown by the grey area fills. The zones  $Z_1$ ,  $Z_2$  and  $Z_3$  are delimited by the superimposed grey rectangular area fill. The solid blue and red lines in panel a are the profiles simulated with and without intertwined methanotrophy and hydrogenotrophy, respectively (see Subsection 4.1 for details). The solid blue and red lines in panel b are the profiles simulated with a constant and variable depth distribution of  $\alpha_1$ , respectively (see Subsection 4.2 for details).

### 4.3. Organic substrates for methanogenesis

Polysaccharides represented by CH<sub>2</sub>O (or C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) are often inferred to be the dominant substrate for fermentation (Conrad, 1999 ; Paraska et al., 2014). However, sedimentary OM comprises a variety of organic compounds (Hedges and Oades, 1997; Burdige, 2006), whose fermentation influences the relative amount of CH<sub>4</sub> and DIC produced during methanogenesis (Arning et al., 2016). The inverse modeling of the porewater profiles reveals that CH<sub>4</sub> is produced at a higher rate than DIC in our two studied lake basins (Annex B). This observation is inconsistent with the equimolar production of CH<sub>4</sub> and DIC expected from the fermentation of CH<sub>2</sub>O, thus suggesting that the H<sub>2</sub> required for hydrogenotrophy is not exclusively produced by this pathway. Other possible sources of H<sub>2</sub> include the so-called cryptic Fe-S cycle (Mills et al., 2016), which can be defined as the production of H<sub>2</sub> from the oxidation of reduced S by Fe(III) (reaction r7 in Table 4.1), and the fermentation of organic substrates that are more reduced than CH<sub>2</sub>O. The progressive increases in dissolved Fe (Figure 4.1f and n) and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Figure 4.1e and m) downward in the sediments suggest that a production of H<sub>2</sub> resulting from r7 is plausible in the Z<sub>3</sub> of both lakes, but not in the main methanogenic zones of Tantaré A (i.e., Z<sub>2</sub>) and Lake Bédard (i.e., Z<sub>1</sub>) due to the negligible production of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Fe relative to that of CH<sub>4</sub> in these zones (data not shown). We therefore need to consider organic compounds whose fermentation would provide more H<sub>2</sub> than that of CH<sub>2</sub>O to sustain hydrogenotrophy. These compounds are necessarily reduced substrates whose COS are lower than that of CH<sub>2</sub>O, i.e., zero.

The COS of the fermenting organic substrate, defined as C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, in the Z<sub>2</sub> of Lake Tantaré A and the Z<sub>1</sub> of Lake Bédard can be constrained as follows. Knowing that methanogenesis is essentially hydrogenotrophic (i.e., x = ν), r1 becomes:



Given that, in the Z<sub>2</sub> of Tantaré A sediments, CO<sub>2</sub> is produced through CH<sub>4</sub> and OM oxidation, and via fermentation because R<sub>net</sub><sup>oxidant</sup> > 0, the rate of CO<sub>2</sub> production in the reaction represented by Equation 4.10, i.e., R<sub>1</sub>, can be written:

$$R_1 = R_{\text{net}}^{\text{DIC}} - R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + R_{\text{net}}^{\text{Oxidant}} + 2R_3 \quad (4.11) \text{ Rate of CO}_2 \text{ production in the Z}_2 \text{ of Tantaré A}$$

Introducing the fraction of oxidants consumed through methanotrophy ( $\chi_M$ ; see Annex B for details) into Equation 4.3, the rate of CH<sub>4</sub> production, i.e., R<sub>3</sub>, is then:

$$R_3 = R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + \frac{1}{2}\chi_M \times (-R_{\text{net}}^{\text{Ox}}) \quad (4.12) \text{ Rate of CH}_4 \text{ production}$$

and, from Equation 4.11, we find:

$$R_1 = R_{\text{net}}^{\text{DIC}} + R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + (1 - \chi_M)R_{\text{net}}^{\text{Ox}} \quad (4.13) \text{ Simplified Equation 4.11}$$

The rate of H<sub>2</sub> production in the reaction represented by Equation 4.10 required to sustain the rate of CH<sub>4</sub> production by hydrogenotrophy is given by:

$$\left(\frac{4x + y - 2z}{2x}\right) R_1 = 4R_3 \quad (4.14) \text{ Rate of H}_2 \text{ production}$$

Introducing the expressions of R<sub>3</sub> and R<sub>1</sub> into Equation 4.14, we obtain:

$$(4x + y - 2z)[R_{\text{net}}^{\text{DIC}} + R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + (1 - \chi_M)R_{\text{net}}^{\text{Ox}}] = 8x(R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} - R_{\text{net}}^{\text{DIC}} - R_{\text{net}}^{\text{Ox}}) \quad (4.15) \text{ Modified Equation 4.14}$$

which further simplifies to:

$$y = \left( \frac{R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} - R_{\text{net}}^{\text{DIC}} - R_{\text{net}}^{\text{Ox}}}{R_{\text{net}}^{\text{DIC}} + R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + (1 - \chi_M)R_{\text{net}}^{\text{Ox}}} \right) 4x + 2z \quad (4.16) \text{ Simplified Equation 4.15}$$

The COS of an organic molecule is given by:

$$\text{COS} = - \sum_i \text{OS}_i \frac{n_i}{n_c} \quad (4.17) \text{ Average carbon oxidation state (COS)}$$

where OS<sub>i</sub> is the oxidation state of the element *i* and n<sub>i</sub>/n<sub>c</sub> is its molar ratio to carbon. Assuming that the COS of the fermenting molecule is defined only by H and O atoms, whose OS are respectively +1 and -2, it can be written:

$$\text{COS} = - \left( \frac{\left[ \left( \frac{R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} - R_{\text{net}}^{\text{DIC}} - R_{\text{net}}^{\text{Ox}}}{R_{\text{net}}^{\text{DIC}} + R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + (1 - \chi_M)R_{\text{net}}^{\text{Ox}}} \right) 4x + 2z \right] \times (+1) + (z) \times (-2)}{x} \right) \quad (4.18) \text{ Modified Equation 4.17}$$

Attributing to R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>, R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> and R<sub>net</sub><sup>Ox</sup>, their values reported in Table 4.2, Equation 4.18 simplifies to:

$$\text{COS} = - \left( \frac{116}{49 + 103\chi_M} \right) \quad (4.19) \text{ Estimation of the COS in Tantaré A sediments}$$

Since  $\chi_M$  can take any value between 0 and 1, the COS is in theory comprised between -0.76 and -2.37. However, considering that only alkanes have COS values below -2.00 (LaRowe and Van Cappellen, 2011; Arndt et al., 2013), that these compounds are generally not abundant in lacustrine sediments and that they are highly resistant to anaerobic degradation except CH<sub>4</sub> (LaRowe and Van Cappellen, 2011), fermenting organic substrates in the sediments may likely not have COS values as low as -2.37. Such a low value may likely be due to the fact that some CH<sub>4</sub> (COS of -4) consumption is taken into account in the reaction represented in Equation 4.10. Furthermore, it is unlikely that all the oxidants are solely consumed for OM oxidation or that they are all consumed through methanotrophy. If we consider that the value of  $\chi_M$  can vary between 0.3 and 0.7 in the Z<sub>2</sub> of Lake Tantaré A, the COS of the fermenting OM, as calculated with Equation 4.19, would then fall in the range -1.46 to -0.97.

Similarly, taking into account that methanogenesis is 100% hydrogenotrophic in the Z<sub>1</sub> of Lake Bédard, the COS of the organic substrates fermenting in that zone can also be calculated with Equation 4.18. Considering that R<sub>net</sub><sup>Ox</sup> = 0 (Annex B) and introducing the values of R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup> and R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> from Table 4.2 into Equation 4.18, we obtain:

$$\text{COS} = - \left( \frac{(0.85x + 2z) \times (+1) + (z) \times (-2)}{x} \right) = -0.85 \quad (4.20) \text{ Estimation of the COS Lake in Bédard sediments}$$

This COS value (-0.85) is very close to the lowest values (-0.97) estimated for Tantaré A sediments, indicating again that the fermentation of CH<sub>2</sub>O is likely not at the origin of sedimentary methanogenesis at our sampling sites.

As previously proposed (Clayer et al., submitted), the fermenting organic substrates are more likely fatty acids or alcohols. Indeed, the range of COS values obtained for both lake basins (-0.85 to -1.46) are comprised between those of C<sub>3</sub> (COS of -0.67) to C<sub>8</sub> (COS of -1.50) fatty acids which are widespread compounds in lake sediments (Cranwell 1981 ; Matsumoto, 1989) and considered labile under anoxic conditions (Farington et al., 1977 ; Harvey and Macko, 1997). Hence, representing the fermenting OM with CH<sub>2</sub>O in diagenetic models could underestimate CH<sub>4</sub> production in Canadian boreal lake sediments with potential consequences on climate model predictions.

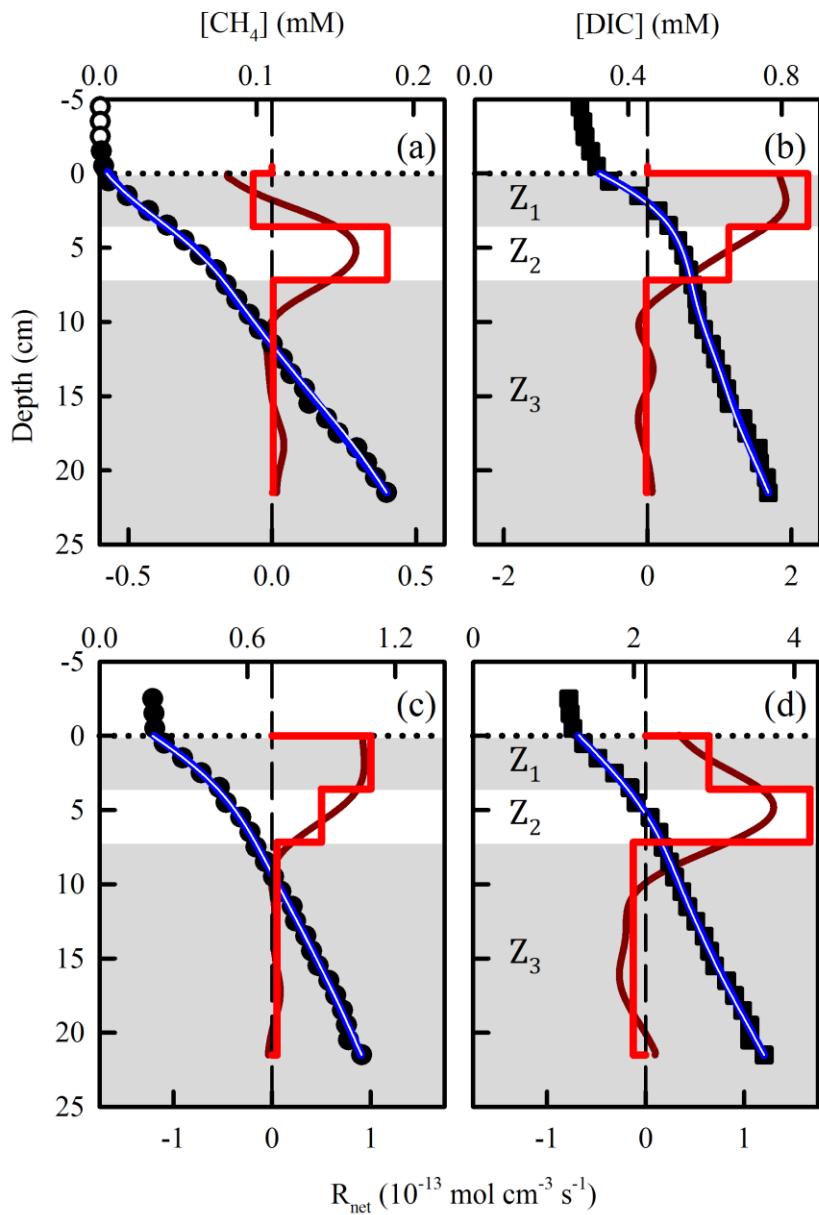
## Acknowledgements

We thank P. Boissinot, L. Rancourt, P. Girard, J.-F. Dutil, S. Duval, A. Royer-Lavallée, A. Laberge and A. Barber for research and field work assistance. We are also thankful to J.-F. Hélie, from the Laboratoire de géochimie des isotopes stables légers (UQÀM), who graciously calibrated our  $\delta^{13}\text{C}$  internal standard. This work was supported by grants to C.G., A.T. and Y.G. from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and the Fonds de Recherche Québécois – Nature et Technologies. Permission from the Québec Ministère du Développement durable, de l’Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques to work in the Tantaré Ecological Reserve is gratefully acknowledged.

## 5. ANNEXES

---

### 5.1. Annex A



**Figure A4.1.** Comparison of profiles modeled with PROFILE (blue line) and REC (white line) with the average ( $n = 3$ ) measured (symbols) concentrations of  $\text{CH}_4$  (a and c) and DIC (b and d) for Lake Tantaré A (a and b) and Lake Bédard (c and d).

The horizontal dotted line indicates the sediment-water interface. The thick red (PROFILE) and dark red (REC) lines represent the net solute reaction rate profiles.

## 5.2. Annex B: Procedure for modeling the $\delta^{13}\text{C}$ profiles

Modeling the  $\delta^{13}\text{C}$  profiles with Equation 4.7, as described in Subsection 2.6, requires first obtaining accurate [C] and [ $^{13}\text{C}$ ] profiles by solving numerically via the bvp5c function of MATLAB Equations 4.2 and 4.8 for [C] and [ $^{13}\text{C}$ ], respectively. Equation 4.2 is readily solved for [C] if we use in that equation the depth distributions of  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  or  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  provided by PROFILE (Table 4.2) and those of  $D_s$  and  $\alpha_{\text{Irrigation}}$ , and if we impose the measured CH<sub>4</sub> or DIC concentrations at the top and bottom of the profiles as boundary conditions. The CH<sub>4</sub> and DIC profiles simulated this way are very similar to those generated by the code PROFILE, and thus to the measured distributions of these two solutes. However, extracting truthful [ $^{13}\text{C}$ ] profiles from Equation 4.8 is more complicated and it involves several steps described below, because we need to know accurately the values of the parameters  $f$ ,  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$ ,  $\alpha_i$ , and  $R_i$  which are inherent to that equation.

### A1. Simulating the $\delta^{13}\text{C}$ profiles with default parameter values

The first step is to perform an initial simulation of the  $\delta^{13}\text{C}$  profiles using credible values (hereafter referred to as default values) for the  $f$ ,  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$ ,  $\alpha_i$ , and  $R_i$  in Equation 4.8. For the  $f$ ,  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$  and  $\alpha_i$ , the default values were educated guesses based on the literature. For the rates, they were  $R_i$  values constrained with Equations 4.3–4.5 based on the  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$ ,  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$  provided by PROFILE (Table 4.2).

#### A.1.1. Default values for the $f$ , $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$ and $\alpha_i$

The values reported in the literature for the f-CH<sub>4</sub> and f-DIC as well as for the  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$  and the  $\alpha_i$  of each of the reactions  $r_i$  outlined in Table 4.1, are summarized in Table A4.1 together with the default values. The value of f-CH<sub>4</sub> was estimated to be less than 1.003 (Happell et al., 1995), and that of f-DIC, lower than 1.001 (O'Leary, 1984; Jähne et al., 1987). Consequently, we chose 1.000 as the default value for both. The values of  $\delta^{13}\text{C}_i^{\text{reactant}}$  used were  $-28\text{\textperthousand}$  for OM (Joshani, 2015),  $-38\text{\textperthousand}$  and  $-18\text{\textperthousand}$  for the methyl and carboxyl groups of acetate (Conrad et al., 2014), respectively, and the measured values of  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  and  $\delta^{13}\text{C-DIC}$ . We assumed no carbon fractionation during OM fermentation and oxidation, i.e.,  $\alpha_1 = \alpha_5 = 1.000$  (Lapham et al., 1999). Methane produced through acetoclasty (r2) and hydrogenotrophy (r3) is typically depleted in  $^{13}\text{C}$  by  $21\text{--}27\text{\textperthousand}$  and  $50\text{--}95\text{\textperthousand}$ , respectively (i.e.,  $\alpha_2\text{-CH}_4$  and  $\alpha_3$  ranges are

1.021–1.027 and 1.050–1.095, respectively) compared to its substrate (Krzycki et al., 1987; Gelwicks et al., 1994; Whiticar, 1999; Conrad, 2005). In addition, CO<sub>2</sub> production through acetoclasty appears to undergo similar <sup>13</sup>C depletion as CH<sub>4</sub> production through this process (Blair and Carter, 1992; Gelwicks et al., 1994). Consequently, the same intermediate fractionation factor was chosen as the default value for  $\alpha_2$ -CH<sub>4</sub> and  $\alpha_2$ -CO<sub>2</sub>, i.e., 1.024. In agreement with Conrad et al. (2014), we used 1.075 as the default value for  $\alpha_3$ . Several studies showed that  $\alpha_4$  can vary from 1.005 to 1.031 (Alperin et al., 1988; Whiticar, 1999); a default value of 1.005 was selected as in Whiticar and Faber (1986). For siderite precipitation, we calculated a composite  $\alpha_6$  value using the fractionation factors reported for calcite precipitation from CO<sub>2</sub> (0.990) or from HCO<sub>3</sub><sup>−</sup> (0.998) and taking into account the relative proportion of HCO<sub>3</sub><sup>−</sup> and CO<sub>2</sub> concentrations (Bottinga, 1969; Emrich et al., 1970).

**Table A4.1.** Values of the  $\delta^{13}\text{C}$  of organic matter (OM), the carboxyl group (Ac-carboxyl) and the methyl group (Ac-methyl) of acetate, and those of the molecular diffusivity ratios (f) and the isotopic fractionation factors ( $\alpha_i$ ) used as input parameters in Equation 4.8.

Parameters	Range	References	Default
$\delta^{13}\text{C}$ of OM (‰ V-PDB)	−28	a	−28
$\delta^{13}\text{C}$ of Ac-carboxyl (‰ V-PDB)	−18	b, c	−18
$\delta^{13}\text{C}$ of Ac-methyl (‰ V-PDB)	−38	b, c	−38
f-DIC	1.000–1.001	d, e	1.000
f-CH <sub>4</sub>	1.000–1.003	f	1.000
$\alpha_1$ and $\alpha_5$	1.000	g,h,i	1.000
$\alpha_2$ -CH <sub>4</sub>	1.021–1.027	j,k	1.024
$\alpha_2$ -CO <sub>2</sub>	1.021–1.027	k	1.024
$\alpha_3$	1.050–1.095	l,c	1.075
$\alpha_4$	1.005–1.031	m	1.005
$\alpha_6$	0.990–0.998	n,o	0.995

References: (a) Joshani (2015), (b) Conrad et al (2007), (c) Conrad et al. (2014), (d) O'Leary (1984), (e) Jähne et al. (1987), (f) Chanton (2005), (g) Lapham et al. (1999), (h) Werth and Kusyakov (2010), (i) Conrad et al. (2012), (j) Krzycki et al. (1987), (k) Gelwicks et al. (1994), (l) Whiticar (1999), (m) Alperin et al. (1988), (n) Bottinga (1968), (o) Emrich et al. (1970).

### A.1.2. Default values for the $R_i$

Given that methanogenesis is dominated by hydrogenotrophy (see Subsection 3.3), and that porewaters of Tantaré A are undersaturated with respect to siderite, we assume that  $R_2 = R_6 = 0$  in all the zones of the two lake basins. The only exception is for the  $Z_3$  of Lake Bédard where we consider that siderite is precipitating (see details below). The default  $R_i$  values are reported in Table A4.2.

#### A1.2.1. Zone of net methanotropy

According to Figure 4.1g and o, net methanotropy is observed only in the  $Z_1$  (0–3.6 cm) of Tantaré A. The net rate of DIC production in that zone ( $223 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) is much larger than the net rate of  $\text{CH}_4$  consumption ( $7 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) as reported in Table 4.2, which indicates that another process than methanotropy produces DIC. Given that the value of the  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$  in that zone ( $-335 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) is much larger than that required to oxidize the methane ( $-14 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), the additional source of DIC should be OM oxidation (r5) and not the partial degradation of HMW OM (r1). In addition, the differences between the values of the  $\delta^{13}\text{CO}_2$  and those of the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  (67–92‰), the large  $^{13}\text{C-CH}_4$  negative values ( $-91$  to  $-107\text{\textperthousand}$ ) and their upward depletion between 4.5 and 2.5 cm depth (Fig. 1b), as well as the fact that these isotopic data fall in the  $\text{CO}_2$  reduction domain (Figure 4.2), all indicate that hydrogenotrophy is active in the  $Z_1$  of Tantaré A. Consequently, if we assume that  $R_1 = 0$ , combining equations 4.3–4.5 leads to:

$$R_{\text{net}}^{\text{Ox}} = R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} - R_{\text{net}}^{\text{DIC}} - 2R_3 \quad (\text{A4.1}) \text{ Net reaction rate of Oxidants in the } Z_1 \text{ of Tantaré A}$$

and introducing into Equation A4.1 the appropriate net rate values from Table 4.2 gives the default value:  $R_3 = 53 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . From equations 4.3 and 4.4, we also obtain that  $R_4 = 60 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and that  $R_5 = 216 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Note that neglecting the rate of hydrogenotrophy, i.e., considering that  $R_3 = 0$ , or considering some production of DIC through r1 and/or r2 would generate an inconsistency since  $-R_{\text{net}}^{\text{Ox}} > R_{\text{net}}^{\text{DIC}} - R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} > R_{\text{net}}^{\text{DIC}} - R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} - R_1 - R_2$  (Table 4.2).

**Table A4.2.** Rates ( $R_1$ – $R_5$ ; fmol  $\text{cm}^{-3}$   $\text{s}^{-1}$ ) of reactions involved in OM mineralization in each zone of each sampling site. For each reaction rate, a default value is given and, when applicable, the range of rate values tested.

		Tantaré A		Bédard	
Zones		Default	Range	Default	Range
$Z_1$	$R_1$	0		165	$-35 + 2\chi_H \times 100$
	$R_2$	0		0	$\chi_H \times 100$
	$R_3$	53		100	$(1 - \chi_H)100$
	$R_4$	60		0	
	$R_5$	216		0	
	$R_6$	0		0	
$Z_2$	$R_1$	49	$-29 + 2\chi_H \left( 39 + \frac{1}{2}\chi_M \times 103 \right)$	217	$117 + 2\chi_H \times 50$
	$R_2$	0	$(1 - \chi_H) \left( 39 + \frac{1}{2}\chi_M \times 103 \right)$	0	$\chi_H \times 50$
	$R_3$	39	$\chi_H \left( 39 + \frac{1}{2}\chi_M \times 103 \right)$	50	$(1 - \chi_H)50$
	$R_4$	0	$\frac{1}{2}\chi_M \times 103$	0	
	$R_5$	103	$(1 - \chi_M) \times 103$	0	
	$R_6$	0		0	
$Z_3$	$R_1$	0		0	
	$R_2$	0		0	
	$R_3$	1		5	
	$R_4$	0		0	
	$R_5$	0		0	
	$R_6$	0		8	

### A1.2.2. Zones of net methanogenesis

In the  $Z_2$  of Tantaré A, considering that the value of the  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  ( $113 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) is much larger than that of the  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  ( $39 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), and that oxidants are consumed at a substantial rate ( $R_{\text{net}}^{\text{Ox}} = -103 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; Table 4.2), we conclude that DIC must be mainly produced through oxidative processes (e.g., r4 and/or r5 in Table 4.1) in addition to fermentation. For simplicity, we arbitrarily assume that the only additional source of DIC is OM oxidation, and thus that  $R_4 = 0$ ; the effect of a possible methanotrophic contribution to DIC will be considered in Subsection A.2.2. With this assumption, we obtain from equations 4.3–4.5 the default values  $R_1 = 49 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $R_3 = 39 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $R_5 = 103 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

In the  $Z_1$  of Lake Bédard, the  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  ( $100 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and the  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  ( $65 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) are much larger than the  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$  ( $-6.5 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), suggesting that the reaction rates  $R_4$  and  $R_5$  can be neglected in these reduced sediments. Thus, if we assume that  $R_4 = R_5 = 0$ , Eqs. 3 and 4 yield  $R_1 = 165 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $R_3 = 100 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  as default values.

In the  $Z_2$  of Lake Bédard, the  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$  ( $-4.5 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) is much smaller than the  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$  ( $50 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) and the  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  ( $167 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), indicating that, as in the  $Z_1$ ,  $R_4$  and  $R_5$  can be neglected. With the assumption that  $R_4 = R_5 = 0$ , we obtain from Eqs. 3 and 4 the default values  $R_1 = 217 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $R_3 = 50 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Finally, in the  $Z_3$  of each lake basin, the simultaneous net DIC consumption ( $-2 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $-13 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , for Tantaré A and Lake Bédard, respectively) and net  $\text{CH}_4$  production ( $1 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $5 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , for Tantaré A and Lake Bédard, respectively) indicate that hydrogenotrophy is active in these zones. The negative values of the  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  and the fact that the  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}} = 0$  suggest that the reactions producing DIC, i.e., r1, r4 and r5, can be neglected. The presence of DIC in the  $Z_3$  is likely due to its diffusion from deeper porewater (Figure 4.2c and k), but not to its production through the reactions listed in Table 4.1. Considering that  $R_1 = R_4 = R_5 = 0$ , the value of  $R_3$  is estimated with Equation 4.3 to be  $1 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $5 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , for Tantaré A and Lake Bédard, respectively. Note that in the  $Z_3$  of Lake Bédard, the rate value of DIC consumption is about  $8 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  larger than that of  $\text{CH}_4$  production suggesting that DIC is consumed by another process in addition to hydrogenotrophy. Given that porewater is oversaturated with respect to siderite in that lake (see Subsection 2.4)

and that modeling the average Fe concentration profiles with the code PROFILE yields a net Fe consumption rate of  $-3 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  only in that zone (data not shown), we consider that siderite is precipitating at a rate of  $8 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  in the  $Z_3$ , i.e.,  $R_6 = 8 \text{ fmol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

### A.1.2. Modeled $\delta^{13}\text{C}$ profiles with the default values

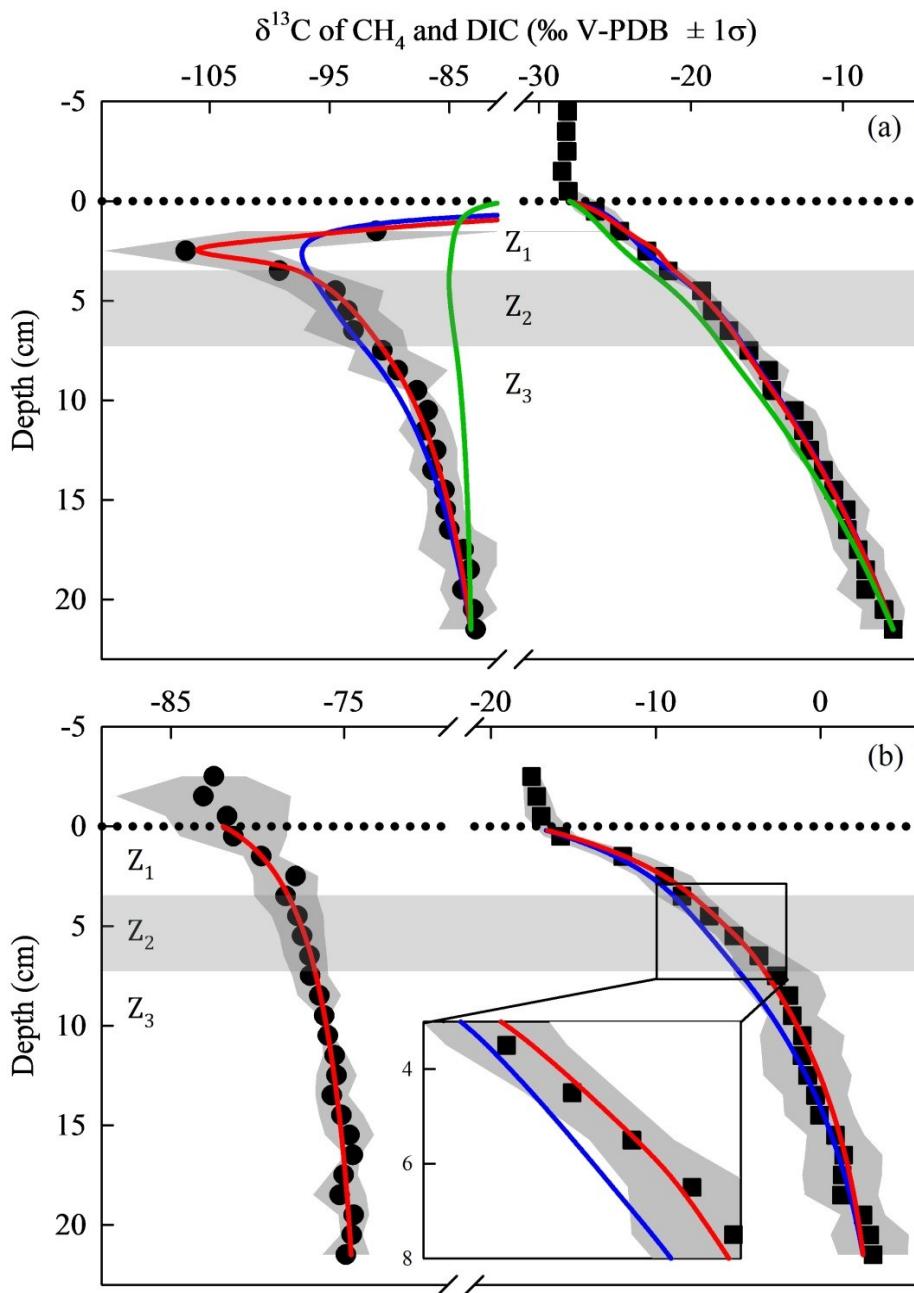
The measured (symbols)  $\delta^{13}\text{C}$  profiles and those simulated with the default values (green lines) are displayed in Figure A4.2. A simulated profile is considered acceptable when it falls within the variability related to the heterogeneity within the sampling area (grey area fills in Figure A4.2). Figure A4.2a and b shows that the  $\delta^{13}\text{C}$  profiles modeled with the default values do not fit adequately the measured datapoints in both lake basins except for the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  profile in Lake Bédard. These discrepancies can be due to imprecisions in our estimation of the  $f$  and  $\alpha_i$  and in the  $R_i$  values. These possibilities are tested below.

## A2. Improving the fit between modeled and measured $\delta^{13}\text{C}$ profiles

### A.2.1. Optimizing the $\alpha_i$ values

After executing the initial simulation with the default parameter values, additional simulations were achieved using in Equation 4.8 the default  $R_i$  values while varying those of  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$  and  $f\text{-CH}_4$  within the range reported in the literature (Table A4.1) to improve the fits between the modeled and measured  $\delta^{13}\text{C}$  profiles. This optimization followed two steps. We first varied sequentially the values of  $\alpha_3$  and  $\alpha_2$  to find those that yield the best simulated  $\delta^{13}\text{C}$  profiles, i.e., those with the minimum  $N_{\text{res}}$  values, calculated with Equation 4.9 for both the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  and the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  profiles. Then, we optimized in the same manner the values of the less influential parameters, i.e.,  $\alpha_4$  and  $f\text{-CH}_4$  (see Clayer et al., submitted for details).

Figure A4.2 shows that optimizing the  $f$  and  $\alpha_i$  values greatly improves the fit and that the modeled profiles (blue lines in Figure A4.2) capture the main tendencies of the measured  $\delta^{13}\text{C}$  profiles. However, slight discrepancies persist between some modeled and measured profiles (e.g., the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  for Lake Bédard and the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  for Tantaré A) suggesting that better fits can be reached if more accurate  $R_i$  values than the default ones are selected.



**Figure A4.2.** Comparison of the simulated (lines) and measured average ( $n = 3$ )  $\delta^{13}\text{C}$  profiles of  $\text{CH}_4$  (circles) and DIC (squares) in the porewater of Tantaré A (a) and Lake Bédard (b).

The horizontal dotted line indicates the sediment-water interface. The variability in  $\delta^{13}\text{C}$  values ( $\pm$  one standard deviation –  $\sigma$ ) related to the spatial heterogeneity within the sampling area is shown by the grey area fills around the data points. The zone  $Z_2$  is delimited by the superimposed grey rectangular area fill. The green lines are the profiles modeled with the default parameter values displayed in Table A4.2 and the blue lines are the profiles simulated with the default rate values and optimal  $\alpha_i$  values as described in Subsection A.2.1. The red lines are the profiles simulated with depth variations of  $\alpha_3$  and  $\alpha_1$  in Tantaré A and Lake Bédard respectively (see Subsection A.2.3 for details).

### A.2.2. Optimizing the $R_i$ values

Uncertainties in the  $R_i$  values may originate from the assumptions that: i) all the  $\text{CH}_4$  was produced by hydrogenotrophy in the  $Z_1$  of Lake Bédard and the  $Z_2$  of both lake basins, and ii) methanotrophy was not a source of DIC in the  $Z_2$  of Tantaré A. Assuming that a proportion of methanogenesis occurs via acetoclasty or that a fraction of DIC is produced through methanotrophy alters the calculation of the  $R_i$  as follows. The expressions of the  $R_i$  values differing from the default values are summarized in Table A4.2.

Introducing into Equation 4.5, the fraction of oxidants consumed through methanotrophy ( $\chi_M$ ) which can take any value between 0 and 1, we can write:

$$R_4 = \frac{1}{2} \chi_M \times (-R_{\text{net}}^{\text{Ox}}) \quad (\text{A4.2}) \text{ Rate of methanotrophy}$$

and:

$$R_5 = (1 - \chi_M) \times (-R_{\text{net}}^{\text{Ox}}) \quad (\text{A4.3}) \text{ Rate of OM oxidation}$$

Combining Equation 4.3 and (A4.2), we obtain:

$$R_2 + R_3 = R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + \frac{1}{2} \chi_M \times (-R_{\text{net}}^{\text{Ox}}) \quad (\text{A4.4}) \text{ Sum of the rates of acetoclasty and hydrogenotrophy}$$

Introducing into A4.4, the fraction of  $\text{CH}_4$  produced through hydrogenotrophy ( $\chi_H$ ), we can write:

$$R_3 = \chi_H (R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + \frac{1}{2} \chi_M \times (-R_{\text{net}}^{\text{Ox}})) \quad (\text{A4.5}) \text{ Rate of hydrogenotrophy}$$

and:

$$R_2 = (1 - \chi_H) (R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + \frac{1}{2} \chi_M \times (-R_{\text{net}}^{\text{Ox}})) \quad (\text{A4.6}) \text{ Rate of acetoclasty}$$

For its part,  $R_1$  can be calculated by combining equations 4.3–4.5 assuming that  $R_6 = 0$ :

$$R_1 = R_{\text{net}}^{\text{DIC}} - R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + R_{\text{net}}^{\text{Ox}} + 2R_3 \quad (\text{A4.7}) \text{ Rate of CO}_2 \text{ production during fermentation (r1)}$$

Combining Eqs. A4.5 and A4.7, we obtain:

$$R_1 = R_{\text{net}}^{\text{DIC}} - R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + R_{\text{net}}^{\text{Ox}} + 2\chi_H (R_{\text{net}}^{\text{CH}_4} + \frac{1}{2} \chi_M \times (-R_{\text{net}}^{\text{Ox}})) \quad (\text{A4.8}) \text{ Modified Equation A4.7}$$

To obtain the expressions for the ranges of the  $R_1$ - $R_5$  values displayed in Table A4.2, we substituted into Eqs A4.2, A4.3, A4.5, A4.6 and A4.8 the appropriate values of  $R_{\text{net}}^{\text{CH}_4}$ ,  $R_{\text{net}}^{\text{DIC}}$  and  $R_{\text{net}}^{\text{Ox}}$  from Table 4.2. Note that in the  $Z_1$  and  $Z_2$  of Lake Bédard, we assume that  $R_4 = R_5 = R_{\text{net}}^{\text{Ox}} = 0$ , as discussed in Paragraph A.1.2.2.

### A2.2.1. Constraining the fraction of CH<sub>4</sub> produced through acetoclasty

Figure A4.3a and b displays the N<sub>res</sub> values for δ<sup>13</sup>C simulations with χ<sub>H</sub> comprised between 0.8 and 1 in the Z<sub>1</sub> of Lake Bédard and the Z<sub>2</sub> of both lake basins. Note that the f and α<sub>i</sub> values were optimized as described in Subsection A.2.1 for each χ<sub>H</sub> value tested. Decreasing the value of χ<sub>H</sub> worsens the fit between simulated and measured δ<sup>13</sup>C profiles in both lake basins. Indeed, the N<sub>res</sub> of both, the δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> and the δ<sup>13</sup>C-DIC fits for Tantaré A and Lake Bédard, increase as the value of χ<sub>H</sub> is decreased (dashed and dotted blue lines in Figure A4.3a and b). Based on these observations, we submit that the contribution of acetoclasty is negligible compared to that of hydrogenotrophy in both lake basins.

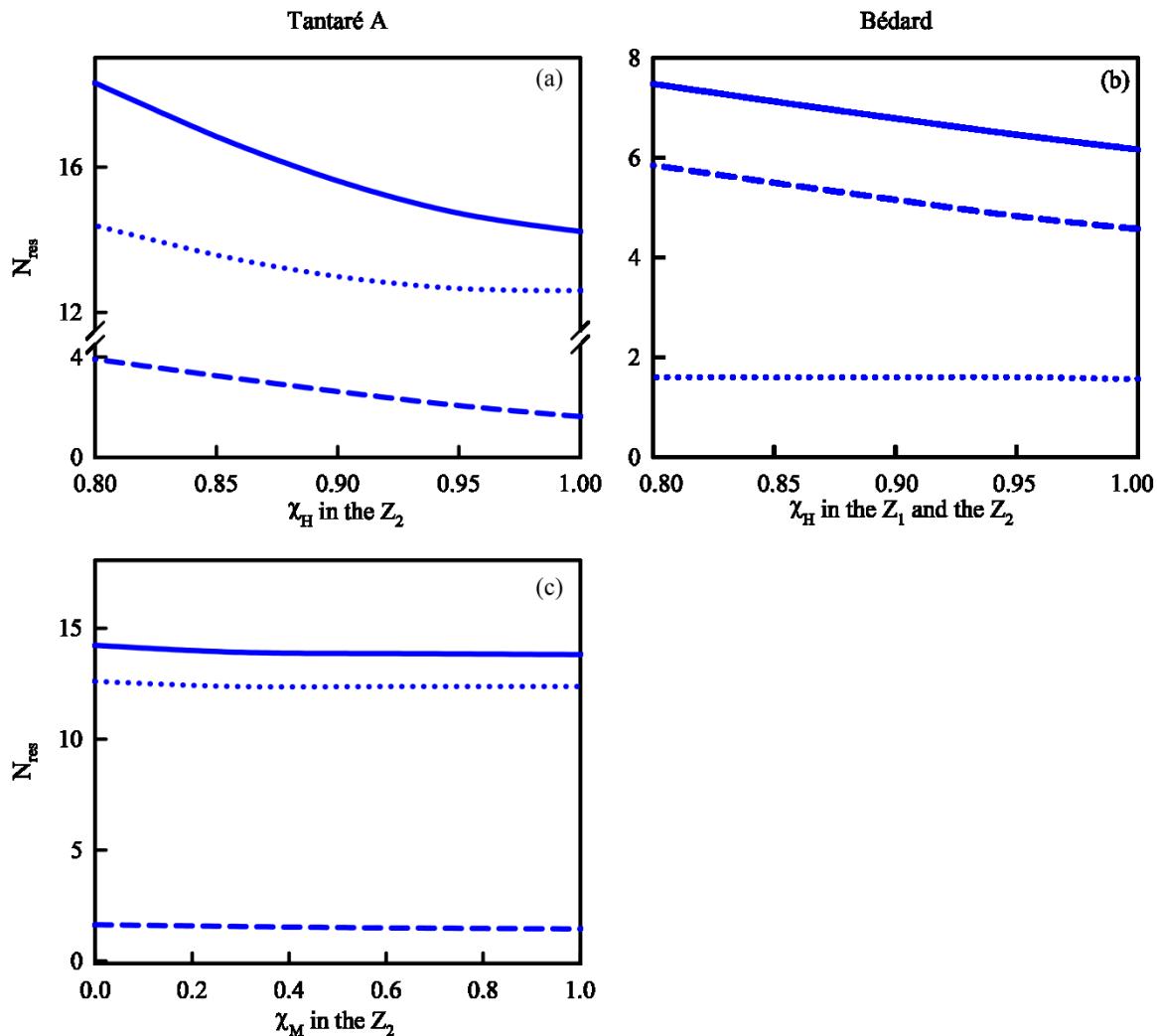
### A2.2.2. Constraining the rate of methanotrophy in the Z<sub>2</sub> of Tantaré A

In Paragraph A.1.2.2, we arbitrarily neglected CH<sub>4</sub> oxidation as a source of DIC in the Z<sub>2</sub> of Tantaré A. The blue lines in Figure A4.3c show that varying χ<sub>M</sub> between 0 and 1, while maintaining χ<sub>H</sub> at 1 and optimizing the f and α<sub>i</sub> as in Subsection A.2.1 has in practice no influence, i.e., it yields similar N<sub>res</sub> values.

## A.2.3. Revisiting α<sub>i</sub> values

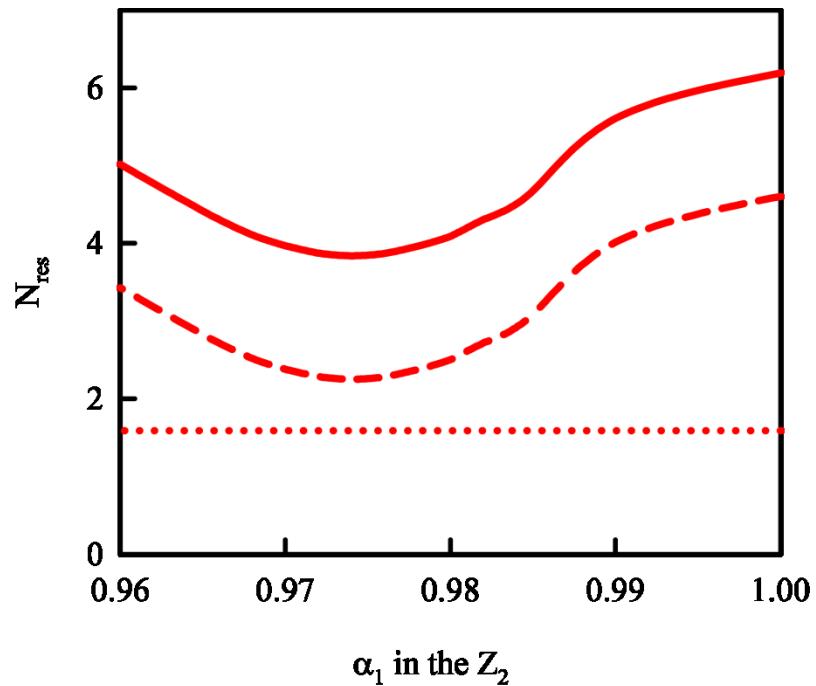
Optimizing the R<sub>i</sub> values within the limits imposed by equations 4.3–4.5 and the measured R<sub>net</sub><sup>CH<sub>4</sub></sup>, R<sub>net</sub><sup>DIC</sup> and R<sub>net</sub><sup>O<sub>x</sub></sup> values, as shown in paragraphs A.2.2.1 and A.2.2.2, does not significantly improve the fits between the modeled and measured δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> profile for Tantaré A and the δ<sup>13</sup>C-DIC for Lake Bédard.

The main discrepancy in the δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> profile for Tantaré A occurs in the Z<sub>1</sub>, where the modeled profiles cannot match the very negative δ<sup>13</sup>C-CH<sub>4</sub> values at 2.5 and 3.5 cm (Figure A4.2a), which suggests that the fractionation factor α<sub>3</sub> used in the model may be locally incorrect. The fit is significantly improved (solid red line in Figure A4.2a) if α<sub>3</sub> is optimized at 1.082 for the whole profile except at 2.5 cm where it is assumed to be locally 1.412. As for the δ<sup>13</sup>C-DIC profile of Lake Bédard, a small discrepancy occurs in the Z<sub>2</sub>, which suggests that the DIC produced in addition to hydrogenotrophy, probably by partial fermentation of HMW OM, is subject to isotope fractionation. By varying α<sub>1</sub> locally in the Z<sub>2</sub>, a minimum N<sub>res</sub> is obtained at 0.974 (Figure A4.4) and it results in an improved fit (solid red line in Figure A4.2).



**Figure A4.3.** Norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ), calculated with Equation 4.9, for the simulated  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  (dashed line) and the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  (dotted line) profiles.

In panels a and b, the  $N_{\text{res}}$  values are displayed as a function of  $\chi_H$  and in panel c as a function of  $\chi_M$ . The solid lines are for the sums of the  $N_{\text{res}}$  for the  $\delta^{13}\text{C-DIC}$  and the  $\delta^{13}\text{C-CH}_4$  profiles.



**Figure A4.4.** Norm of residuals ( $N_{\text{res}}$ ), calculated with Equation 4.9, for the simulated  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC (dashed line) and the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  (dotted line) profiles as a function of the value of  $\alpha_1$  in the  $Z_2$  of Lake Bédard.

The solid line is the sum of the  $N_{\text{res}}$  values for the  $\delta^{13}\text{C}$ - $\text{CH}_4$  and the  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC profiles.

## 6. REFERENCES

---

- Alperin M.J., Albert D.B. and Martens C.S. (1994) Seasonal variations in production and consumption rates of dissolved organic carbon in an organic-rich coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 4909-4930.
- Arndt S., Jørgensen B.B., LaRowe D.E., Middelburg J.J., Pancost R.D. and Regnier P. (2013) Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. *Earth-Sci. Rev.* 123: 53-86.
- Arning E.T., van Berk W. and Schulz H.-M. (2016) Fate and behaviour of marine organic matter during burial of anoxic sediments: Testing CH<sub>2</sub>O as generalized input parameter in reaction transport models. *Mar. Chem.* 178: 8-21.
- Berelson W.M., Prokopenko M., Sansone F.J., Graham A.W., McManus J. and Bernhard J.M. (2005) Anaerobic diagenesis of silica and carbon in continental margin sediments: Discrete zones of TCO<sub>2</sub> production. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69: 4611-4629.
- Berg P., Risgaard-Petersen N. and Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* 43: 1500-1510.
- Blair N. (1998) The δ<sup>13</sup>C of biogenic methane in marine sediments: the influence of Corg deposition rate. *Chem. Geol.* 152: 139-150.
- Blair N.E. and Carter J.W.D. (1992) The carbon isotope biogeochemistry of acetate from a methanogenic marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 1247-1258.
- Borowski W.S., Paull C.K. and Ussler W. (1997) Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments; An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits. *Mar. Chem.* 57: 299-311.
- Borowski W.S., Cagatay N., Ternois Y. and Paull C.K. (2000) Data report : carbon isotopic composition of dissolved CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gas, and methane, Blake-Bahama Ridge and northeast Bermuda rise, ODP leg 172. , in: L.D. K., D. R., G.D. A. and E. A. (Eds.), pp. 1-16.
- Bottinga Y. (1969) Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33: 49-64.
- Boudreau B.P. (1997) Diagenetic models and their implementation: Modelling transport and reactions in aquatic sediments, 1st ed. Springer, Berlin.
- Bridgham S.D., Cadillo-Quiroz H., Keller J.K. and Zhuang Q. (2013) Methane emissions from wetlands: Biogeochemical, microbial, and modeling perspectives from local to global scales. *Glob. Chang. Biol.* 19: 1325-1346.
- Burdige D.J. (2006) Geochemistry of marine sediments. Princeton University Press, Princeton and Oxford.

- Burdige D.J. (2007) Preservation of Organic Matter in Marine Sediments: Controls, Mechanisms, and an Imbalance in Sediment Organic Carbon Budgets? *Chem. Rev.* 107: 467-485.
- Burdige D.J. and Komada T. (2011) Anaerobic oxidation of methane and the stoichiometry of remineralization processes in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* 56: 1781-1796.
- Burdige D.J., Komada T., Magen C. and Chanton J.P. (2016) Methane dynamics in Santa Barbara Basin (USA) sediments as examined with a reaction-transport model. *J. Mar. Res.* 74: 277-313.
- Carignan R., Rapin F. and Tessier A. (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis—a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49: 2493-2497.
- Chanton J.P., Whiting G.J., Blair N.E., Lindau C.W. and Bollich P.K. (1997) Methane emission from rice: Stable isotopes, diurnal variations, and CO<sub>2</sub> exchange. *Global Biogeochem. Cycles* 11: 15-27.
- Chanton J.P. (2005) The effect of gas transport on the isotope signature of methane in wetlands. *Org. Geochem.* 36: 753-768.
- Clayer F., Gobeil C. and Tessier A. (2016) Rates and pathways of sedimentary organic matter mineralization in two basins of a boreal lake: Emphasis on methanogenesis and methanotrophy. *Limnol. Oceanogr.* 61: S131-149.
- Clayer F., Moritz A., Gélinas Y., Tessier A. and Gobeil C. (submitted) Modeling the carbon isotope signatures of methane and dissolved inorganic carbon to unravel mineralization pathways in boreal lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. Under revision for *Geochim. Cosmochim. Acta*
- Conrad R. (1999) Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments. *FEMS Microbiol. Ecol.* 28: 193-202.
- Conrad R. (2005) Quantification of methanogenic pathways using stable carbon isotopic signatures: a review and a proposal. *Org. Geochem.* 36: 739-752.
- Conrad R., Chan O.C., Claus P. and Casper P. (2007) Characterization of methanogenic Archaea and stable isotope fractionation during methane production in the profundal sediment of an oligotrophic lake (Lake Stechlin, Germany). *Limnol. Oceanogr.* 52: 1393-1406.
- Conrad R., Claus P., Chidthaisong A., Lu Y., Fernandez Scavino A., Liu Y., Angel R., Galand P.E., Casper P., Guerin F. and Enrich-Prast A. (2014) Stable carbon isotope biogeochemistry of propionate and acetate in methanogenic soils and lake sediments. *Org. Geochem.* 73: 1-7.
- Corbett J.E., Tfaily M.M., Burdige D.J., Glaser P.H. and Chanton J.P. (2015) The relative importance of methanogenesis in the decomposition of organic matter in northern peatlands. *J. Geophys. Res.: Biogeosci.* 120: 280-293.
- Corbett J.E., Tfaily M.M., Burdige D.J., Cooper W.T., Glaser P.H. and Chanton J.P. (2013) Partitioning pathways of CO<sub>2</sub> production in peatlands with stable carbon isotopes. *Biogeochemistry* 114: 327-340.

- Couture R.-M., Fischer R., Van Cappellen P. and Gobeil C. (2016) Non-steady state diagenesis of organic and inorganic sulfur in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 194: 15-33.
- Couture R.M., Gobeil C. and Tessier A. (2008) Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environ. Sci. Technol.* 42: 6508-6513.
- Cranwell P.A. (1981) Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Org. Geochem.* 3: 79-89.
- D'arcy P. (1993) Relations entre les propriétés du bassin versant, la morphométrie du lac et la qualité des eaux. M.Sc., Institut National de la Recherche Scientifique.
- Duan Z. and Mao S. (2006) A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523K and from 1 to 2000bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 3369-3386.
- Emrich K., Ehhalt D.H. and Vogel J.C. (1970) Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 8: 363-371.
- Farrington J.W., Henrichs S.M. and Anderson R. (1977) Fatty acids and  $^{210}\text{Pb}$  geochronology of a sediment core from Buzzards Bay, Massachusetts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41: 289-296.
- Feyte S., Gobeil C., Tessier A. and Cossa D. (2012) Mercury dynamics in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 82: 92-112.
- Gelwicks J.T., Risatti J.B. and Hayes J.M. (1994) Carbon isotope effects associated with aceticlastic methanogenesis. *Appl Environ Microbiol* 60: 467-472.
- Happell J.D., Chanton J.P. and Showers W.J. (1995) Methane transfer across the water-air interface in stagnant wooded swamps of Florida: Evaluation of mass-transfer coefficients and isotopic fractionation. *Limnol. Oceanogr.* 40: 290-298.
- Harvey H.R. and Macko S.A. (1997) Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in lipids under oxic and anoxic conditions. *Org. Geochem.* 27: 129-140.
- Hedges J.I. and Oades J.M. (1997) Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org. Geochem.* 27: 319-361.
- Hélie J.-F. (2004) Géochimie et flux de carbone organique et inorganique dans les milieux aquatiques de l'est du Canada : exemples du Saint-Laurent et du réservoir Robert-Bourassa -approche isotopique -. Ph.D. thesis, Université du Québec à Montréal.
- Hesslein R.H. (1976) An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.* 21: 912-914.
- Holmkvist L., Ferdelman T.G. and Jørgensen B.B. (2011) A cryptic sulfur cycle driven by iron in the methane zone of marine sediment (Aarhus Bay, Denmark). *Geochim. Cosmochim. Acta* 75: 3581-3599.
- Jähne B., Heinz G. and Dietrich W. (1987) Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J. Geophys. Res.* 92: 10767-10776.

- Jørgensen B.B. and Parkes R.J. (2010) Role of sulfate reduction and methane production by organic carbon degradation in eutrophic fjord sediments (Limfjorden, Denmark). Limnol. Oceanogr. 55: 1338-1352.
- Joshani A. (2015) Investigating organic matter preservation through complexation with iron oxides in Lake Tantaré. M.Sc. thesis, Concordia University.
- Krzycki J.A., Kenealy W.R., DeNiro M.J. and Zeikus J.G. (1987) Stable Carbon Isotope Fractionation by *Methanosarcina barkeri* during Methanogenesis from Acetate, Methanol, or Carbon Dioxide-Hydrogen. Appl Environ Microbiol 53: 2597-2599.
- Laforte L., Tessier A., Gobeil C. and Carignan R. (2005) Thallium diagenesis in lacustrine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 69: 5295-5306.
- Lapham L., Proctor L. and Chanton J. (1999) Using Respiration Rates and Stable Carbon Isotopes to Monitor the Biodegradation of Oil Emulsion by Marine Benthic Bacteria. Environmental Science & Technology 33: 2035-2039.
- LaRowe D.E. and Van Cappellen P. (2011) Degradation of natural organic matter: A thermodynamic analysis. Geochim. Cosmochim. Acta 75: 2030-2042.
- Lettmann K.A., Riedinger N., Ramlau R., Knab N., Böttcher M.E., Khalili A., Wolff J.-O. and Jørgensen B.B. (2012) Estimation of biogeochemical rates from concentration profiles: A novel inverse method. Estuarine, Coastal Shelf Sci. 100: 26-37.
- Martens C.S., Albert D.B. and Alperin M.J. (1999) Stable isotope tracing of anaerobic methane oxidation in the gassy sediments of Eckernfoerde Bay, German Baltic Sea. Am. J. Sci. 299: 589-610.
- Matsumoto G.I. (1989) Biogeochemical study of organic substances in Antarctic lakes. Hydrobiologia 172: 265-289.
- Mills J.V., Antler G. and Turchyn A.V. (2016) Geochemical evidence for cryptic sulfur cycling in salt marsh sediments. Earth. Planet. Sci. Lett. 453: 23-32.
- Mook W.G., Bommerson J.C. and Staverman W.H. (1974) Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. Earth. Planet. Sci. Lett. 22: 167-176.
- Norði K.á. and Thamdrup B. (2014) Nitrate-dependent anaerobic methane oxidation in a freshwater sediment. Geochim. Cosmochim. Acta 132: 141-150.
- Norði K.á., Thamdrup B. and Schubert C.J. (2013) Anaerobic oxidation of methane in an iron-rich Danish freshwater lake sediment. Limnol. Oceanogr. 58: 546-554.
- O'Leary M.H. (1984) Measurement of the isotope fractionation associated with diffusion of carbon dioxide in aqueous solution. J. Phys. Chem. 88: 823-825.
- Paraska D.W., Hipsey M.R. and Salmon S.U. (2014) Sediment diagenesis models: Review of approaches, challenges and opportunities. Environmental Modelling & Software 61: 297-325.
- Pohlman J.W., Ruppel C., Hutchinson D.R., Downer R. and Coffin R.B. (2008) Assessing sulfate reduction and methane cycling in a high salinity pore water system in the northern Gulf of Mexico. Marine and Petroleum Geology 25: 942-951.

- Saunois M., Bousquet P., Poulter B., and others (2016) The global methane budget 2000–2012. *Earth System Science Data* 8: 697-751.
- Schubert C.J., Vazquez F., Lösekann-Behrens T., Knittel K., Tonolla M. and Boetius A. (2011) Evidence for anaerobic oxidation of methane in sediments of a freshwater system (Lago di Cadagno). *FEMS Microbiol. Ecol.* 76: 26-38.
- Stumm W. and Morgan J.J. (1996) Aquatic chemistry, Third Edition. Wiley, New York.
- Tfaily M.M., Hamdan R., Corbett J.E., Chanton J.P., Glaser P.H. and Cooper W.T. (2013) Investigating dissolved organic matter decomposition in northern peatlands using complimentary analytical techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* 112: 116-129.
- Tipping E. (2002) Cation binding by humic substances. Cambridge University Press.
- Treude T., Krause S., Maltby J., Dale A.W., Coffin R. and Hamdan L.J. (2014) Sulfate reduction and methane oxidation activity below the sulfate-methane transition zone in Alaskan Beaufort Sea continental margin sediments: Implications for deep sulfur cycling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 144: 217-237.
- Turner A.J., Jacob D.J., Wecht K.J., and others. 2015. Estimating global and North American methane emissions with high spatial resolution using GOSAT satellite data. *Atmos. Chem. Phys.* 15: 7049-7069.
- Ullman W.J. and Aller R.C. (1982) Diffusion-coefficients in nearshore marine-sediments. *Limnol. Oceanogr.* 27: 552-556.
- Valentine D.L., Chidthaisong A., Rice A., Reeburgh W.S. and Tyler S.C. (2004) Carbon and hydrogen isotope fractionation by moderately thermophilic methanogens Associate editor: N. E. Ostrom. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68: 1571-1590.
- Wakeham S.G., Lee C., Hedges J.I., Hernes P.J. and Peterson M.J. (1997) Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 5363-5369.
- Whiticar M.J. (1999) Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chem. Geol.* 161: 291-314.
- Whiticar M.J. and Faber E. (1986) Methane oxidation in sediment and water column environments—Isotope evidence. *Org. Geochem.* 10: 759-768.
- Wuebbles D.J., and Hayhoe K. 2002. Atmospheric methane and global change. *Earth-Sci. Rev.* 57: 177-210.
- Yoshinaga M.Y., Holler T., Goldhammer T., Wegener G., Pohlman J.W., Brunner B., Kuypers M.M.M., Hinrichs K.-U., and Elvert M. 2014. Carbon isotope equilibration during sulphate-limited anaerobic oxidation of methane. *Nat. Geosci.*, 7: 190–194.

## **III – ANNEXES**



**LAC TANTARÉ BASSIN B - CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES - OCTOBRE 2014**

Prof. épaisseur # (cm)	pH				CID (mM)				CH <sub>4</sub> (µM)				Acétate (µM)				S(-II) (µM)				Cl <sup>-</sup> (µM)				NO <sub>3</sub> - (µM)				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µM)			
	534	535	536	534	535	537	534	535	534	535	534	535	534	535	536	534	535	537	534	535	537	534	535	537	534	535	537	534	535	537		
-4.5	6.9	6.8	6.8	2.09	1.82	1.09	434	339	174		0.85		0.12	0.07	9.0	7.6	9.0	1.0	<0.8	<0.8	3.0	3.9	12.2									
-3.5	6.9	6.9	6.9	2.16	1.91	1.61	416	367	298	1.35	1.02	<0.08	0.05	0.13	8.7	7.9	7.1	1.8	<0.8	<0.8	1.4	2.6	2.7									
-2.5	6.9	6.9	6.9	2.28	1.91	1.65	433	353	391	1.35	0.85	<0.05	0.14	0.05	9.6	8.5	7.9	2.5	0.8	<0.8	2.1	2.2	2.7									
-1.5	6.9	7.0	6.9	2.43	2.18	1.91	495	429	487	2.51		0.05	0.11	0.12	9.6	8.7	7.1	1.8	<0.8	<0.8	1.9	2.2	2.7									
-0.5	6.9	7.0	6.8	2.51	2.37	1.85	474	461	507	2.03	1.02		0.24	0.04	9.3	8.7	7.1	1.6	<0.8	<0.8	1.1	1.9	2.0									
0.5	6.9	6.8	6.8	2.60	2.67	2.00	531	517	534	2.78	1.35		0.18	0.05	9.6	9.3	7.1	1.8	<0.8	<0.8	1.7	1.4	2.8									
1.5	6.9	7.0	6.8	2.66	2.83	2.11	514	629	615	2.20	1.19	<0.08	0.08	<0.04	9.6	9.9	7.1	1.1	1.0	<0.8	1.9	1.9	3.0									
2.5	6.9	6.9	6.7	2.89	2.59	2.25	574	659	682	2.03	1.02	<0.05	0.06	0.01	9.6	9.6	7.9	<0.8	0.8	1.0	2.0	3.5	3.2									
3.5	6.9	6.8	6.7	3.17	2.62	2.37	668	681	703	1.02	0.68	0.06	0.05	0.03	9.9	9.0	7.1	1.0	<0.8	<0.8	1.9	2.9	4.0									
4.5	6.9	6.8	6.7	3.10	2.87	2.38	760	750	707	1.02	0.85	0.05	0.08	0.07	9.9	9.3	7.6	1.3	<0.8	<0.8	2.5	3.3	4.2									
5.5	6.9	6.8	6.7	3.07	3.01	2.57	775	849	830	0.85	1.02	0.06	0.06	0.02	9.3	8.7	7.6	1.3	<0.8	1.0	2.0	2.7	4.5									
6.5	6.8	6.8	6.6	3.14	3.13	2.72	811	944	881	1.02	1.02	0.06	0.05	0.02	9.0	9.0	7.6	2.8	1.1	0.8	2.4	2.5	5.1									
7.5	6.7	6.9	6.6	3.16	3.01	2.78	897	793	941	1.19	0.85	0.03	0.04	0.02	9.3	8.5	7.9	1.1	<0.8	<0.8	2.6	2.5	5.1									
8.5	6.7	6.7	6.6	3.23	3.10	2.87	937	899	945	1.19	0.85	0.03	0.02	0.03	9.0	8.5	7.6	1.9	0.8	0.8	2.2	1.9	4.8									
9.5	6.7	6.7	6.5	3.28	3.30	2.88	889	992	992	1.19	0.85	0.03	0.04	0.02	9.3	8.5	8.5	1.9	0.8	1.6	2.2	2.3	6.0									
10.5				3.29	3.24	3.04	977	914	1068	1.02		0.04	0.04	<0.04	9.0	8.5	8.2	2.1	0.8	1.5	2.6	2.4	5.3									
11.5	6.7	6.8	6.5	3.42	3.29	3.16	972	1001	1116	1.02		0.04	0.05		9.0	8.7	11.0	1.3	0.8	3.1	2.5	2.4	6.6									
12.5				3.47	3.28	3.21	986	1012	1093	1.02	0.85	0.03	0.03	0.04	9.0	8.7	8.5	1.1	<0.8	1.1	2.2	2.1	6.6									
13.5	6.6	6.7	6.5	3.51	3.39	3.34	1038	964	1175	1.19	1.02	0.02	0.10	0.04	9.3	9.0	8.7	3.0	0.8	1.9	1.8	1.8	7.6									
14.5				3.58	3.56	3.40	1001	1052	1205	1.19	1.19	0.03	0.03	0.04	9.9	9.6	9.0	1.8	<0.8	1.1	2.7	2.1	8.0									
15.5	6.6	6.6	6.6	3.61	3.63	3.22	1017	1084	1082	1.02	1.02	0.02	0.04	0.03	9.9	9.3	9.0	1.6	0.8	1.1	2.4	2.8	7.9									
16.5				3.68	3.70	3.49	1160	1086	1218	0.85	1.02	0.04	0.05	0.03	9.6	10.2	8.7	1.1	1.1	1.1	2.2	2.0	7.8									
17.5	6.8	6.7	6.6	3.88	3.78	3.57	1135	1075	1312	1.02	1.02	0.04	0.04	0.04	10.2	9.6	8.7	2.3	0.8	1.0	2.8	2.1	7.7									
18.5				3.66	3.79	3.62	1116	1112	1256	1.02	0.85	0.03	0.04	0.04	10.2	9.6	9.0	1.6	<0.8	1.1	3.3	2.7	7.1									
19.5	6.5	6.7	6.6	3.96	3.95	3.78	1111	1119	1362		1.02	0.06	0.08	0.03	9.9	9.6	9.0	1.3	<0.8	1.1	3.2	1.9	6.6									
20.5				4.02	4.03	3.96	1232	1245	1403	1.02	0.85	0.07	0.08	0.04	9.9	9.9	9.0	1.0	0.8	1.1	2.9	2.3	6.1									
21.5	6.5	6.6	6.6	4.16	4.05	4.01	1252	1123	1414	1.02	0.85	0.11	0.03	0.05	11.0	9.9	9.3	1.5	1.3	1.3	3.2	2.7	5.4									
22.5				4.21	4.21	3.86	1220	1171	1352	1.19		0.07	0.03	0.04	10.7	10.2	10.2	1.5	0.8	1.8	3.0	3.7	5.9									

**LAC TANTARÉ BASSIN B - CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES - OCTOBRE 2014 (SUITE)**

Prof. dyaliseur #	Ca			Mg			Na			K			Fe			Mn			Si			Al		
	534	535	536	534	535	536	534	535	536	534	535	536	534	535	536	534	535	536	534	535	536	534	535	536
(cm)	(\mu M)																							
-4.5	314	264	183	40	38	37	55	56	51	12	12	10	627	522	337	2.1	1.9	1.5	211	204	188	15.3	15.5	13.9
-3.5	317	297	204	41	41	37	55	55	52	12	12	10	668	557	371	2.2	1.9	1.6	213	211	192	16.0	14.9	12.1
-2.5	344	307	244	42	41	39	56	57	54	12	12	11	708	620	444	2.3	2.1	1.8	216	215	198	15.4	13.9	11.6
-1.5	349	332	319	42	42	42	57	59	56	13	13	11	746	674	532	2.4	2.2	2.4	219	220	206	14.6	12.6	8.9
-0.5	349	357	277	47	44	42	58	59	55	13	13	11	771	751	444	2.6	2.4	2.5	216	224	203	13.3	12.1	5.2
0.5	354	367	249	45	45	39	58	59	64	13	14	11	806	812	423	2.7	2.7	2.4	225	222	205	12.1	10.5	6.1
1.5	344	379	228	45	49	40	58	62	59	13	16	12	828	765	425	2.8	2.9	2.5	225	228	210	11.4	8.1	6.9
2.5	334	339	222	47	50	40	58	61	55	14	16	11	835	668	439	2.9	2.8	2.6	220	223	219	9.3	6.7	7.0
3.5	314	302	215	46	47	40	57	57	54	13	13	11	717	638	444	2.9	2.6	2.8	216	219	221	6.2	7.3	6.7
4.5	279	294	221	44	46	42	57	58	57	13	14	12	658	640	473	2.8	2.8	3.2	214	220	229	6.6	9.6	6.9
5.5	262	302	222	43	47	44	56	60	58	13	16	13	652	694	489	3.0	2.9	3.5	221	231	235	7.0	8.5	6.1
6.5	252	302	227	43	47	46	55	58	60	13	14	13	647	692	511	3.0	2.9	3.8	222	233	245	7.8	8.5	6.3
7.5	245	287	222	43	46	45	55	57	57	13	13	12	647	679	509	3.1	2.9	3.9	226	231	242	7.2	8.5	6.2
8.5	242	279	220	44	45	45	56	60	57	13	16	12	659	679	511	3.4	3.0	3.9	229	231	238	6.9	8.5	6.3
9.5	238	269	226	46	46	47	56	60	59	13	15	12	659	672	522	3.5	3.1	4.1	232	231	247	6.7	8.5	6.1
10.5	237	274	227	45	48	47	56	63	60	13	16	12	663	706	534	3.7	3.6	4.3	236	248	252	6.7	9.3	6.6
11.5	238	257	228	47	46	49	57	60	58	13	15	13	676	674	541	3.9	3.6	4.5	245	242	259	6.7	8.9	5.7
12.5	242	252	226	47	46	48	57	58	57	13	14	12	690	663	541	4.0	3.7	4.5	247	242	255	7.1	8.1	6.4
13.5	244	254	234	48	48	49	58	58	59	13	13	13	688	659	563	4.1	3.9	4.8	254	246	268	8.1	7.8	8.1
14.5	245	259	234	48	49	50	58	59	59	13	13	13	695	670	568	4.3	4.1	5.0	258	254	271	8.1	8.5	8.9
15.5	252	254	239	50	49	51	59	58	61	14	13	14	720	674	584	4.5	4.2	5.2	267	256	278	7.4	9.3	10.0
16.5	249	254	236	49	49	51	59	59	60	14	14	13	715	685	582	4.5	4.3	5.3	265	258	281	7.8	10.0	8.9
17.5	249	259	236	49	50	51	59	60	59	13	14	13	720	690	586	4.6	4.5	5.4	267	265	283	7.8	9.6	8.5
18.5	252	259	241	49	51	52	60	60	60	13	14	13	728	706	604	4.8	4.7	5.6	276	273	294	9.4	9.4	10.0
19.5	254	262	243	49	52	52	61	61	61	14	14	13	744	720	616	4.9	4.8	5.8	278	277	295	10.0	10.6	12.1
20.5	249	259	242	50	51	52	60	60	60	13	14	13	729	717	615	4.9	4.9	5.8	279	279	295	8.9	9.4	9.8
21.5	257	267	246	52	53	53	61	63	63	14	14	14	754	738	625	5.1	5.1	6.0	287	289	299	10.4	9.7	8.5
22.5	262	264	254	52	53	54	62	62	63	14	14	13	760	726	642	5.2	5.1	6.2	295	291	317	9.6	9.3	8.1

LAC TANTARÉ BASSIN B - SIGNATURES ISOTOPIQUES DU CH<sub>4</sub> ET DU CID DANS LES EAUX INTERSTITIELLES - OCTOBRE 2014

Profond. dyaliseur #	$\delta^{13}\text{C-CID}$			$\delta^{13}\text{C-CH}_4$			$\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (gaz)			$\delta^2\text{H-CH}_4$		
	534	535	537	534	535	537	534	535	537	534	535	537
	(cm)	(V-PDB)										(SMOW)
-4.5	-15.74	-14.94	-17.26	-72.67	-75.57	-74.92	-9.15	-8.35	-10.68			
-3.5	-14.02	-15.01	-14.23	-74.10	-75.51	-73.86	-7.09	-8.09	-7.30			
-2.5	-13.73	-14.09	-10.63	-75.42	-74.51	-73.25	-6.85	-7.22	-3.72			
-1.5	-13.25	-13.64	-8.34	-74.97	-74.90	-73.07	-6.13	-6.52	-1.18			
-0.5	-12.93	-12.63	-6.00	-74.22	-74.17	-72.30	-5.89	-5.59	1.10			
0.5	-12.91	-12.44	-4.58	-74.95	-74.45	-72.18	-6.27	-5.80	2.12			
1.5	-12.24	-10.96	-2.72	-73.80	-73.83	-72.10	-5.24	-3.95	4.36			
2.5	-11.93	-8.86	-1.61	-74.52	-73.32	-71.71	-5.17	-2.08	5.23			
3.5	-11.24	-7.13	-0.57	-74.65	-72.94	-71.67	-4.65	-0.50	6.11			
4.5	-8.92	-5.65	0.13	-73.43	-73.04	-71.24	-2.43	0.87	6.70			
5.5	-6.71	-4.25	0.67	-73.00	-72.41	-71.20	-0.20	2.28	7.23			
6.5	-4.99	-3.30	1.74	-72.50	-72.59	-70.97	1.21	2.91	7.99			
7.5	-2.49	-2.80	1.97	-71.54	-72.54	-70.67	3.91	3.59	8.40	-254		
8.5	-1.84	-1.78	2.57	-72.20	-72.22	-70.53	4.01	4.07	8.45			
9.5	-0.86	-1.39	3.13	-72.06	-72.52	-70.71	5.12	4.59	9.14	-257		
10.5	-0.13	0.13	3.06	-71.98	-72.46	-70.61	5.76	6.02	8.98			
11.5	0.55	0.81	3.38	-72.25	-72.24	-70.90	6.35	6.62	9.19	-238		
12.5	1.74	1.50	4.05	-71.91	-71.55	-70.22	7.55	7.30	9.87			
13.5	2.09	1.81	3.89	-71.42	-71.87	-70.51	7.90	7.62	9.71			
14.5	2.51	2.27	4.54	-71.59	-71.81	-70.32	8.32	8.08	10.37			
15.5	2.56	2.85	5.06	-71.98	-71.55	-70.24	8.37	8.66	10.90			
16.5	3.08	3.21	5.07	-71.18	-71.90	-70.22	8.89	9.02	10.90			
17.5	3.82	3.82	5.01	-70.60	-70.90	-70.10	9.64	9.64	10.85			
18.5	3.75	3.15	5.17	-70.76	-71.58	-69.92	9.58	8.96	11.00			
19.5	3.05	4.03	5.45	-71.67	-71.21	-69.94	8.86	9.85	11.29			
20.5	2.99	3.94	6.10	-71.73	-71.21	-69.69	8.81	9.76	11.94	-247		
21.5	3.89	4.26	6.24	-71.56	-71.32	-69.87	9.72	10.09	12.08	-250		
22.5	4.16	5.18	6.07	-71.43	-71.11	-69.70	9.99	11.01	11.91	-235		

**LAC TANTARÉ BASSIN A - CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES - OCTOBRE 2015**

Profond. dyaliseur #	pH				CID (mM)				CH <sub>4</sub> (μM)				Cl <sup>-</sup> (μM)				NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μM)				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μM)					
	543	544	545	543	544	545	546	543	544	545	546	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545
	(cm)																									
-4.5	5.6	5.6	5.6	0.27	0.28	0.29	0.26	0.5	0.5	0.5	0.5	5.4	5.4	5.6	4.0	4.3	5.7	35.5	35.5	35.5						
-3.5	5.6	5.7	5.6	0.28	0.28	0.29	0.28	0.5	0.5	0.5	0.5	4.8	4.8	5.4	2.5	3.6	4.7	33.9	37.1	37.1						
-2.5	5.6	5.6	5.6	0.27	0.29	0.31	0.28	0.5	0.5	0.5	0.5	5.4	4.8	5.1	2.0	3.3	4.5	35.5	37.1	37.1						
-1.5	5.7	5.6	5.7	0.30	0.30	0.31	0.30	2	0.5	1.0	0.5	4.8	4.8	5.4	1.5	2.4	3.0	33.9	33.9	37.1						
-0.5	5.9	5.8	6.0	0.32	0.32	0.32	0.31	5	2	1	1.2	4.8	4.8	5.1	0.7	1.5	1.0	32.3	33.9	40.3						
0.5	6.1	5.6	6.3	0.37	0.37	0.33	0.34	10	6	3	1	5.1	4.8	4.8	0.2	0.6	0.2	26.6	35.5	37.1						
1.5	6.3	6.1	6.3	0.46	0.46	0.41	0.38	24	23	13	4	4.8	5.4	2.0	0.2	0.2	1.9	15.3	35.5	13.7						
2.5	6.3	6.3	6.3	0.49	0.44	0.48	0.44	39	40	26	10	5.1	4.2	3.9	0.2	0.2	2.7	6.1	21.9	21.3						
3.5	6.3	6.3	6.4	0.51	0.54	0.51	0.46	54	51	38	20	6.2	4.5	5.1	0.2	5.1	5.0	2.7	11.0	20.3						
4.5	6.2	6.4	6.5	0.52	0.55	0.54	0.50	61	62	52	29	4.8	4.5	5.1	0.2	1.8	5.6	2.5	6.5	6.9						
5.5	6.3	6.3	6.5	0.56	0.55	0.54	0.52	77	70	59	41	5.1	4.5	4.5	0.2	0.2	5.8	2.5	4.4	5.6						
6.5				0.56	0.56	0.56	0.55	84	82	70	51	4.8	4.2	4.2	0.2	0.5	6.9	2.5	6.0	3.5						
7.5	6.3	6.3	6.6	0.57	0.56	0.59	0.55	90	87	79	62	4.8	4.5	4.8	0.2	0.2	6.7	3.4	5.0	4.4						
8.5				0.58	0.59	0.58	0.56	96	93	84	66	4.5	4.5	4.8	0.2	0.2	7.5	3.7	5.8	6.1						
9.5				0.59	0.58	0.59	0.56	105	104	94	77	4.5	4.2	4.2	0.2	0.2	6.7	3.9	7.9	7.3						
10.5	6.4	6.3	6.6	0.59	0.58	0.61	0.60	111	109	97	78	5.1	4.5	4.5	0.2	0.2	6.0	3.9	6.8	6.1						
11.5				0.62	0.60	0.64	0.60	120	114	110	91	4.5	4.5	3.9	0.2	0.2	6.7	4.4	7.1	6.8						
12.5				0.64	0.63	0.63	0.60	123	128	116	96	5.4	4.5	4.5	0.2	0.2	6.0	4.8	7.4	7.4						
13.5	6.4	6.3	6.5	0.66	0.63	0.64	0.64	132	128	117	99	4.5	4.8	4.5	0.2	0.2	6.0	4.8	8.2	7.6						
14.5				0.67	0.66	0.65	0.65	139	136	129	111	5.1	4.5	4.2	0.2	0.2	5.8	4.5	7.7	9.5						
15.5				0.67	0.66	0.66	0.67	143	139	130	118	5.6	4.5	4.5	0.2	0.2	6.4	5.2	7.4	9.2						
16.5	6.2	6.3	6.5	0.69	0.68	0.68	0.74	152	149	142	122	5.1	4.8	4.5	0.7	0.2	6.0	6.0	7.9	10.3						
17.5				0.54	0.71	0.68	0.72	134	157	145	136	5.1	4.5	4.2	2.4	0.2	5.8	6.3	7.3	9.4						
18.5				0.74	0.74	0.73	0.74	175	173	165	141	4.5	4.5	4.2	0.2	0.2	5.9	5.6	6.9	9.0						
19.5	6.2	6.3	6.5	0.77	0.74	0.73	0.73	182	184	161	154	4.8	4.5	5.6	0.2	0.2	5.8	4.8	7.6	11.0						
20.5				0.77	0.76	0.76		188	182	179		4.8	4.8	4.5	0.2	0.2	5.5	2.5	7.3	9.4						
21.5				0.76	0.78			197	187			4.5	4.5	4.5	0.2	0.2	5.8	2.6	7.4	9.2						
22.5	6.1	6.3	6.5	0.83				204				5.1	4.8	4.5	0.6	0.2	5.3	4.5	7.6	9.8						

**LAC TANTARÉ BASSIN A - CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES - OCTOBRE 2015 (SUITE)**

Profond. dialiseur #	Ca			Mg			Na			K			Fe			Mn			Al		
	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545	543	544	545
	(cm)	(µM)	(µM)	(µM)																	
-6.5																					
-5.5	24	28	22	9	9	9	24	23	24	6	6	7	5	4	4	0.6	0.6	0.6	4.26	4.24	4.67
-4.5	23	25	22	9	9	9	24	22	24	6	6	7	5	4	3	0.7	0.6	0.6	4.23	4.06	4.59
-3.5	23	23	22	9	9	9	24	24	24	6	6	7	6	6	4	0.7	0.7	0.6	3.93	4.39	4.69
-2.5	27	23	24	9	9	9	24	23	24	6	6	7	8	8	5	0.7	0.7	0.6	3.95	4.27	4.80
-1.5	25	30	24	9	9	9	24	23	25	7	7	7	14	13	7	0.7	0.7	0.6	4.13	4.50	4.79
-0.5	28	27	46	9	9	10	24	24	26	6	7	7	29	25	17	0.7	0.7	0.6	5.19	6.14	6.19
0.5	38	36	36	10	10	10	24	23	25	6	6	7	47	41	27	0.7	0.7	0.7	6.97	6.57	6.30
1.5	46	58	44	10	11	10	24	25	25	7	7	7	51	53	32	0.7	0.8	0.6	7.52	6.16	5.98
2.5	65	70	60	12	12	10	26	26	25	7	7	7	59	39	37	0.8	0.9	0.7	5.94	4.30	4.92
3.5	69	75	73	12	13	12	26	27	27	8	8	7	52	34	40	0.8	0.8	0.7	4.54	3.50	3.94
4.5	69	75		12	13		26	26		7	8	8	46	34	38	0.8	0.8	0.8	4.01	3.43	3.91
5.5	70	77	78	13	13	12	26	27	27	8	8	8	46	36	37	0.8	0.8	0.8	4.08	3.55	2.54
6.5	72	76	77	13	13	13	27	27	27	8	8	8	49	35	36	0.9	0.8	0.8	4.05	3.10	2.49
7.5	71	76	77	13	13	13	27	27	27	8	8	8	47	37	37	0.9	0.9	0.8	4.14	3.44	2.53
8.5	72	75	74	13	13	13	27	28	27	8	9	8	48	37	38	0.9	0.9	0.8	4.43	3.36	2.49
9.5	72	76	74	13	13	13	27	27	26	8	8	8	48	37	37	0.9	0.9	0.8	4.65	2.93	2.40
10.5	76	72		14	12		28	28	26	8	9	8	49	39	37	0.9	1.0	0.8	5.39	3.37	2.43
11.5	71	74	75	14	13	13	27	28	26	8	9	8	50	39	37	1.0	0.9	0.9	5.07	3.05	2.62
12.5	71	70	71	14	13	13	27	27	26	8	9	8	51	38	37	1.0	0.9	0.9	6.06	2.96	2.54
13.5	71	83	72	14	13	13	28	27	27	8	8	8	51	38	38	1.0	0.9	0.9	6.17	3.36	2.68
14.5	73	70	73	14	13	13	29	28	27	9	9	8	53	41	38	1.0	1.0	0.9	6.66	3.39	2.98
15.5	73	79	14	14	13	28	29	27	8	9	8	54	41	39	1.1	1.0	1.0	7.08	3.96	2.91	
16.5	80	72	72	15	14	14	28	28	28	9	9	9	54	42	41	1.1	1.0	1.0	7.45	3.92	3.27
17.5	72	69	71	14	14	14	27	28	27	8	9	9	55	43	43	1.1	1.0	1.0	8.08	4.11	3.59
18.5	70	68	78	14	14	15	27	27	29	8	9	9	55	44	57	1.1	1.0	1.1	8.51	3.95	5.33
19.5	74	70	78	15	14	15	28	27	29	9	9	9	60	47	66	1.2	1.1	1.1	10.29	4.45	6.77
20.5	75	74	80	16	15	15	28	28	29	9	9	9	61	49	65	1.2	1.1	1.1	9.04	5.33	7.75
21.5	78	76	82	16	15	15	29	29	29	9	9	9	69	53	58	1.2	1.1	1.1	11.32	6.30	6.69

LAC TANTARÉ BASSIN A - SIGNATURES ISOTOPIQUES DU CH<sub>4</sub> ET DU CID DANS LES EAUX INTERSTITIELLES - OCTOBRE 2015

Profond. dyaliseur # (cm)	$\delta^{13}\text{C-CID}$			$\delta^{13}\text{C-CH}_4$ (V-PDB)			$\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (gaz)		
	538	539	540	538	539	540	538	539	540
-4.5	-16.94	-17.79	-17.88	-83.59	-80.40	-83.61	-12.26	-13.12	-13.21
-3.5	-17.21	-16.43	-18.01	-85.52	-77.33	-86.54	-11.54	-10.75	-12.34
-2.5	-16.87	-16.04	-17.97	-80.65	-78.92	-85.74	-10.85	-10.01	-11.96
-1.5	-15.11	-15.27	-16.94	-80.58	-78.81	-84.83	-8.90	-9.06	-10.75
-0.5	-10.98	-11.30	-13.74	-79.57	-78.89	-80.93	-4.92	-5.24	-7.70
0.5	-8.43	-8.56	-11.41	-78.21	-75.16	-80.03	-2.29	-2.42	-5.29
1.5	-9.20	-6.65	-9.39	-79.14	-76.30	-79.71	-2.74	-0.17	-2.93
2.5	-6.86	-5.49	-7.91	-77.59	-76.25	-79.25	-0.77	0.61	-1.82
3.5	-5.28	-4.17	-6.31	-78.25	-75.92	-78.13	0.86	1.97	-0.19
4.5	-3.67	-2.15	-5.38	-76.80	-74.01	-80.21	2.20	3.72	0.47
5.5	-3.95	0.27	-4.38	-76.96	-75.93	-78.02	2.16	6.41	1.73
6.5	-2.67	0.66	-3.74	-76.38	-75.20	-77.73	3.57	6.93	2.50
7.5	-2.49	0.04	-2.68	-76.08	-75.87	-76.50	3.87	6.42	3.68
8.5	-0.05	0.78	-4.04	-76.26	-75.60	-75.99	6.34	7.18	2.32
9.5	-0.63	1.03	-3.76	-75.27	-75.04	-76.33	5.75	7.42	2.60
10.5	0.05	1.42	-3.78	-74.78	-74.75	-76.80	6.44	7.81	2.58
11.5	-0.14	1.59	-2.36	-76.67	-74.75	-75.73	6.24	7.98	4.01
12.5	0.11	1.99	-2.26	-76.27	-73.75	-75.48	6.50	8.39	4.11
13.5	1.24	2.51	-0.96	-74.94	-73.17	-75.98	7.63	8.91	5.42
14.5	0.68	4.07	-0.47	-74.92	-74.02	-74.58	7.07	10.49	5.91
15.5	1.59	3.61	-1.22	-75.69	-74.11	-75.30	7.99	10.02	5.15
16.5	1.12	3.61	-0.87	-76.90	-73.85	-75.05	7.52	10.02	5.51
17.5	2.68	3.90	1.21	-75.12	-73.45	-74.81	9.09	10.32	7.60
18.5	2.41	5.63	0.99	-75.00	-73.83	-74.89	8.82	12.05	7.38
19.5	2.09	5.66	1.87	-75.93	-73.36	-75.41	8.49	12.09	8.27
20.5	2.26		2.45	-75.64		-74.95	8.66		8.85
21.5	2.96		2.58	-75.22		-74.09	9.37		8.98
208	2.78		2.45	-75.74		-72.85	9.18		8.85

**LAC BÉDARD - CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES - OCTOBRE 2015**

Profond. dyaliseur #	pH		CID				CH <sub>4</sub>				Acéate				S(-II)				Cl <sup>-</sup>				NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
	539	540	538	539	540	541	538	539	540	541	538	539	540	538	539	540	538	539	540	541	538	539	540	541	538	539	540	541	538	539	540	541
	(cm)			(mM)			(μM)			(μM)				(μM)			(μM)			(μM)			(μM)			(μM)			(μM)			(μM)
-4.5	6.5	6.6	1.17	1.15	1.23	1.13	212	196	208	212	< 1.4	< 1.4	< 1.4	4.74	3.48	1.97	7.6	8.5	8.5	8.2	0.3	0.3	0.6	0.3	0.5	1.5	4.8	5.0				
-3.5	6.7	6.7	1.18	1.17	1.33	1.11	209	200	221	212	< 1.4	< 1.4	< 1.4	4.33	3.43	2.12	7.6	9.3	8.5	8.5	0.3	0.6	1.1	0.5	0.6	5.3	4.8	3.9				
-2.5	6.7	6.8	1.22	1.16	1.47	1.13	216	198	297	208	< 1.4	< 1.4	< 1.4	3.41	2.86	2.36	8.2	8.5	8.5	8.2	0.3	0.4	0.4	0.3	0.5	0.3	4.7	4.5				
-1.5	6.8	6.8	1.39	1.27	1.68	1.22	262	222	384	232	< 1.4	< 1.4	< 1.4	2.16	2.22	1.88	8.2	9.3	8.5	8.2	0.5	0.5	0.4	0.3	0.5	1.1	2.7	3.4				
-0.5	6.7	6.8	1.58	1.34	1.87	1.34	345	242	432	291	< 1.4	< 1.4	< 1.4	1.41	1.74	1.87	7.9	8.7	11.3	8.5	0.3	0.3	1.0	0.5	0.3	0.3	3.5	2.7				
0.5	6.8	6.8	1.75	1.38	2.05	1.48	409	247	507	347	< 1.4	< 1.4	< 1.4	1.66	1.31	1.52	8.2	8.5	8.5	8.5	0.3	0.3	0.7	0.3	0.5	1.5	6.5	4.5				
1.5	6.8	6.8	1.90	1.51	2.21	1.66	468	293	555	403	< 1.4	< 1.4	< 1.4	1.19	0.54	1.21	8.5	8.7	9.3	8.5	0.3	0.6	0.8	0.3	0.8	3.1	5.6	7.3				
2.5	6.8	6.7	2.05	1.74	2.29	1.77	515	375	594	446	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.81	1.67	0.78	8.5	8.7	8.5	8.5	0.3	0.3	0.2	0.6	3.2	1.9	7.4	8.2				
3.5	6.8	6.7	2.14	2.05	2.41	1.88	558	481	611	494	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.99	2.17	0.67	9.6	10.7	8.5	8.5	0.5	0.9	0.2	0.5	5.2	2.4	6.6	10.5				
4.5	6.7	6.8	2.34	2.29	2.48	1.80	604	584	632	429	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.80	2.12	0.97	9.0	10.4	10.4	10.2	0.3	0.5	0.6	0.3	5.5	6.9	8.5	12.6				
5.5	6.8	6.7	2.35	2.27	2.64	2.08	612	579	702	579	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.73	1.17	1.04	9.9	9.9	10.2	10.2	0.6	0.3	0.5	0.3	11.6	13.5	8.2	13.7				
6.5			2.46	2.59	2.77	2.12	646	666	739	599	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.58	1.76	1.16	9.9	9.9	10.7	10.2	0.6	0.6	0.4	0.5	13.1	12.9	8.1	16.5				
7.5	6.9	6.8	2.57	2.65	2.87	2.16	720	705	756	622	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.34	1.96	1.02	10.4	10.7	10.7	11.0	0.3	0.3	0.4	0.6	10.8	17.1	9.0	18.7				
8.5			2.64	2.67	2.87	2.29	751	712	771	667	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.19	2.17	0.78	10.4	11.0	10.2	11.0	0.3	0.3	0.9	0.5	14.0	21.6	9.7	19.4				
9.5			2.74	2.76	3.15	2.35	801	773	839	697	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.07	1.42	0.46	11.0	11.8	11.0	11.3	0.5	0.6	0.8	0.3	16.3	21.9	10.6	20.3				
10.5	6.8	6.7	2.77	2.79	3.13	2.43	757	775	799	738	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.05	0.66	0.78	12.1	11.3	11.3	11.6	0.8	0.3	0.7	0.5	17.9	22.4	12.4	21.4				
11.5			2.49	2.87	3.26	2.52	660	790	891	759	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.05	0.29	0.82	11.8	11.6	11.3	11.8	0.3	0.7	0.5	0.3	19.2	28.7	13.1	20.6				
12.5			2.58	2.92	3.30	2.59	689	847	934	794	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.06	0.07	0.83	7.9	13.0	11.8	12.1	0.8	0.8	0.6	0.3	14.4	27.7	13.7	18.5				
13.5	6.7	6.7	2.80	3.12	3.48	2.69	761	891	974	815	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.06	0.18	0.82	14.1	12.7	11.3	12.4	0.9	0.3	1.4	0.3	24.5	30.0	16.1	17.3				
14.5			3.06	3.29	3.54	2.81	802	951	950	879	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.05	0.05	0.82	13.5	13.3	12.4	13.0	0.9	0.6	0.7	0.3	20.6	32.3	17.3	17.6				
15.5			3.11	3.38	3.74	2.95	845	968	1029	898	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.05	0.05	0.81	14.7	16.4	12.7	12.4	1.2	2.6	0.7	0.7	21.6	37.1	18.2	14.7				
16.5	6.7	6.7	3.28	3.49	3.72	2.85	902	1004	1018	885	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.07	0.07	0.78	13.8	16.9	13.0	13.5	0.8	3.1	0.8	0.8	18.9	40.3	18.9	13.9				
17.5			3.29	3.60	3.83	3.00	880	1051	1098	912	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.05	0.09	0.25	12.7	16.1	13.3	13.5	0.5	2.5	0.6	1.7	16.0	41.9	19.8	13.2				
18.5			3.36	3.72	3.85	3.05	910	1096	1050	940	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.04	0.06	0.77	16.4	16.1	13.8	13.5	0.6	2.2	1.0	1.6	21.8	43.5	20.2	14.4				
19.5	6.7	6.7	3.55	3.93	4.01	3.07	933	1169	1124	928	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.04	0.07	0.73	17.2	14.7	13.8	15.8	0.7	1.1	0.3	1.7	22.7	41.9	19.5	17.3				
20.5			3.64	4.05	3.93	3.16	950	1213	1068	979	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.08	0.05	0.70	14.9	15.2	14.4	17.2	0.6	1.7	0.7	0.8	20.5	38.7	19.2	20.6				
21.5			3.77	3.93	4.26	3.29	998	1181	1146	1022	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.08	0.06	0.85	17.8	15.2	14.7		0.5	2.6	0.4		22.3	29.2	16.0					
22.5	6.6	6.6	3.85	4.26	4.31	3.47	1003	1329	1214	1042	< 1.4	< 1.4	< 1.4	0.06	0.06	0.39	17.8	15.2	16.4	0.3	0.8	0.3	0.8	20.0	13.1	22.3						

**LAC BÉDARD - CONCENTRATIONS DANS LES EAUX INTERSTITIELLES - OCTOBRE 2015 (SUITE)**

Profond. dyaliseur #	Ca			Mg			Na			K			Fe			Mn			Al			S				
	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540	538	539	540		
	(cm)	(µM)																								
-4.5	77	79		17	17					5	6		269	295		4.1	4.2		7.3	7.7		5	4.2	4.4		
-3.5	77	74	79	17	16	18	33.3	31.8	34.1	5	5	5	275	262	325	4.2	3.9	4.4	7.3	7.3	8.2	5	5.5	5.0		
-2.5	78	80	82	17	17	19	33.0	33.8		5	5	7	291	290	374	4.2	4.1	4.6	7.5	7.8	9.2	6	7.2	5.6		
-1.5	78	95	90	18	18	18	32.7	36.2	32.3	5	6	6	326	318	377	4.3	4.2	4.2	7.8	8.1	9.1	4	6.0	6.5		
-0.5	84	80	86	18	18	19	33.9	33.8	36.8	5	5	6	369	355	426	4.4	4.4	4.4	8.5	8.8	9.2	6	6.4	6.4		
0.5	83	82	89	18	18	20	33.7	33.4	37.9	5	5	6	392	383	457	4.4	4.5	4.5	8.6	9.3	8.7	6	6.0	7.3		
1.5	104	90	94	19	20	21	36.7	34.8	36.7	6	6	6	422	425	482	4.5	4.8	4.7	9.3	10.5	8.2	7	7.1	9.3		
2.5	93	87	99	20	20	22	36.1	36.6	38.6	5	6	7	441	408	508	4.6	4.4	5.0	8.5	8.8	8.2	7	6.2	8.3		
3.5	98	93	107	22	21	23	37.6	37.5	39.8	6	6	7	449	465	520	4.6	4.8	5.1	7.6	9.1	8.1	9	7.9	10.8		
4.5	107	94	114	23	21	25	38.8	35.9	41.3	6	6	7	466	479	547	4.9	4.7	5.4	7.4	8.9	8.4	11	10.6	10.5		
5.5	110	106	116	24	23	26	38.0	40.8	41.7	7	7	8	465	519	547	4.9	5.1	5.4	8.7	8.9	8.4	11	13.7	9.5		
6.5	117	111	122	26	24	27	41.3	39.7	42.7	7	7	7	489	527	558	5.1	5.2	5.5	8.5	8.7	8.5	14	12.9	11.3		
7.5	122	116	134	27	26	29	42.4	40.3	45.7	7	7	8	499	535	579	5.3	5.3	5.7	8.2	8.4	8.7	13	16.4	13.0		
8.5	125	122	132	28	27	30	43.3	42.4	44.7	7	7	8	496	549	577	5.2	5.4	5.7	7.9	8.8	8.7	13	18.8	11.3		
9.5	128	126	138	29	28	31	44.3	43.3	47.0	7	8	8	496	560	584	5.3	5.5	5.8	7.7	8.8	8.3	14	19.5	12.2		
10.5	131	129	136	30	29	30	45.1	43.9	46.2	7	8	8	493	554	554	5.2	5.4	5.4	7.7	8.3	7.7	15	20.4	13.1		
11.5	138	133	144	31	30	32	46.8	45.4	47.4	8	8	9	504	564	578	5.3	5.5	5.6	7.1	8.3	8.2	17	20.5	13.8		
12.5	141	134	158	32	30	33	47.3	45.1	48.1	8	8	9	505	551	580	5.2	5.3	5.6	9.0	8.3	7.8	19	21.9	16.1		
13.5	153	142	156	33	32	35	48.3	46.8	48.6	8	8	9	514	571	597	5.3	5.4	5.7	7.4	8.4	7.8	19	22.3	16.4		
14.5	147	179	160	33	33	36	47.6	51.5	50.4	8	10	9	508	569	603	5.2	5.4	5.7	6.7	8.4	8.2	17	27.2	16.0		
15.5	156	137	170	35	30	38	49.5	43.0	52.9	8	8	9	514	530	628	5.2	4.9	5.9	7.0	7.8	10.3	17	23.0	18.1		
16.5	157	164	169	36	34	38	49.7	48.7	52.2	8	9	9	523	593	616	5.3	5.5	5.8	7.2	8.0	8.6	16	26.2	17.3		
17.5	158	159	174	36	35	39	49.5	48.3	53.2	9	9	9	524	590	629	5.3	5.4	5.8	7.5	8.0	9.0	14	27.0	17.7		
18.5	161	164	176	37	37	39	51.0	49.2	52.9	8	9	9	520	615	623	5.3	5.7	5.8	7.5	8.3	10.4	17	22.9	19.0		
19.5	161	170	180	37	37	40	51.5	51.3	54.3	8	9	9	520	612	633	5.3	5.5	5.8	7.2	8.5	9.4	16	29.9	18.4		
20.5	200	174	191	40	38	41	55.6	52.2	57.3	9	9	10	541	624	628	5.5	5.7	5.8	7.3	8.6	10.7	18	30.6	21.4		
21.5		174	186		38	42		54.5	57.3		9	10		548	629	643		5.7	5.9		9.0	8.7		17	27.4	16.9
22.5	179	184	198	40	40	45	55.7	55.7	59.9	9	10	10	554	643	677	5.6	5.8	6.2	7.1	10.7	10.2	18	23.8	15.0		

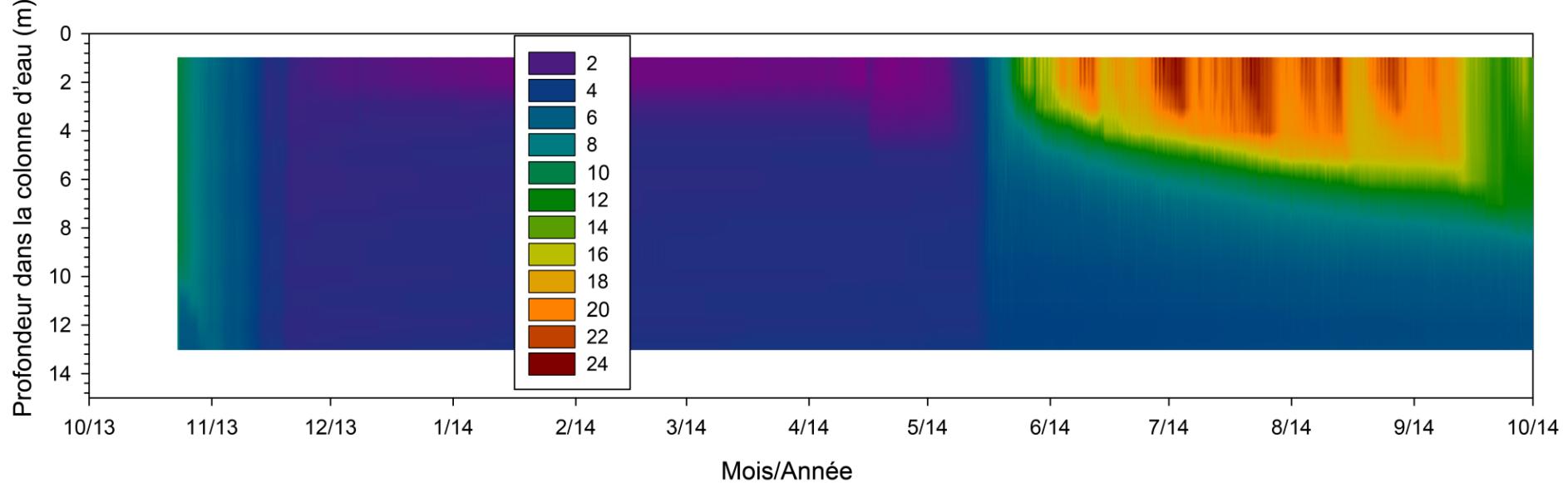
LAC BÉDARD - SIGNATURES ISOTOPIQUES DU CH<sub>4</sub> ET CID DANS LES EAUX INTERSTITIELLES - OCTOBRE 2015

Profond. dialiseur # (cm)	$\delta^{13}\text{C-CID}$			$\delta^{13}\text{C-CH}_4$ (V-PDB)			$\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (gaz)		
	538	539	540	538	539	540	538	539	540
	-16.94	-17.79	-17.88	-83.59	-80.40	-83.61	-12.26	-13.12	-13.21
-3.5	-17.21	-16.43	-18.01	-85.52	-77.33	-86.54	-11.54	-10.75	-12.34
-2.5	-16.87	-16.04	-17.97	-80.65	-78.92	-85.74	-10.85	-10.01	-11.96
-1.5	-15.11	-15.27	-16.94	-80.58	-78.81	-84.83	-8.90	-9.06	-10.75
-0.5	-10.98	-11.30	-13.74	-79.57	-78.89	-80.93	-4.92	-5.24	-7.70
0.5	-8.43	-8.56	-11.41	-78.21	-75.16	-80.03	-2.29	-2.42	-5.29
1.5	-9.20	-6.65	-9.39	-79.14	-76.30	-79.71	-2.74	-0.17	-2.93
2.5	-6.86	-5.49	-7.91	-77.59	-76.25	-79.25	-0.77	0.61	-1.82
3.5	-5.28	-4.17	-6.31	-78.25	-75.92	-78.13	0.86	1.97	-0.19
4.5	-3.67	-2.15	-5.38	-76.80	-74.01	-80.21	2.20	3.72	0.47
5.5	-3.95	0.27	-4.38	-76.96	-75.93	-78.02	2.16	6.41	1.73
6.5	-2.67	0.66	-3.74	-76.38	-75.20	-77.73	3.57	6.93	2.50
7.5	-2.49	0.04	-2.68	-76.08	-75.87	-76.50	3.87	6.42	3.68
8.5	-0.05	0.78	-4.04	-76.26	-75.60	-75.99	6.34	7.18	2.32
9.5	-0.63	1.03	-3.76	-75.27	-75.04	-76.33	5.75	7.42	2.60
10.5	0.05	1.42	-3.78	-74.78	-74.75	-76.80	6.44	7.81	2.58
11.5	-0.14	1.59	-2.36	-76.67	-74.75	-75.73	6.24	7.98	4.01
12.5	0.11	1.99	-2.26	-76.27	-73.75	-75.48	6.50	8.39	4.11
13.5	1.24	2.51	-0.96	-74.94	-73.17	-75.98	7.63	8.91	5.42
14.5	0.68	4.07	-0.47	-74.92	-74.02	-74.58	7.07	10.49	5.91
15.5	1.59	3.61	-1.22	-75.69	-74.11	-75.30	7.99	10.02	5.15
16.5	1.12	3.61	-0.87	-76.90	-73.85	-75.05	7.52	10.02	5.51
17.5	2.68	3.90	1.21	-75.12	-73.45	-74.81	9.09	10.32	7.60
18.5	2.41	5.63	0.99	-75.00	-73.83	-74.89	8.82	12.05	7.38
19.5	2.09	5.66	1.87	-75.93	-73.36	-75.41	8.49	12.09	8.27
20.5	2.26		2.45	-75.64		-74.95	8.66	6.39	8.85
21.5	2.96		2.58	-75.22		-74.09	9.37	6.39	8.98
22.5	2.78		2.45	-75.74		-72.85	9.18	6.39	8.85

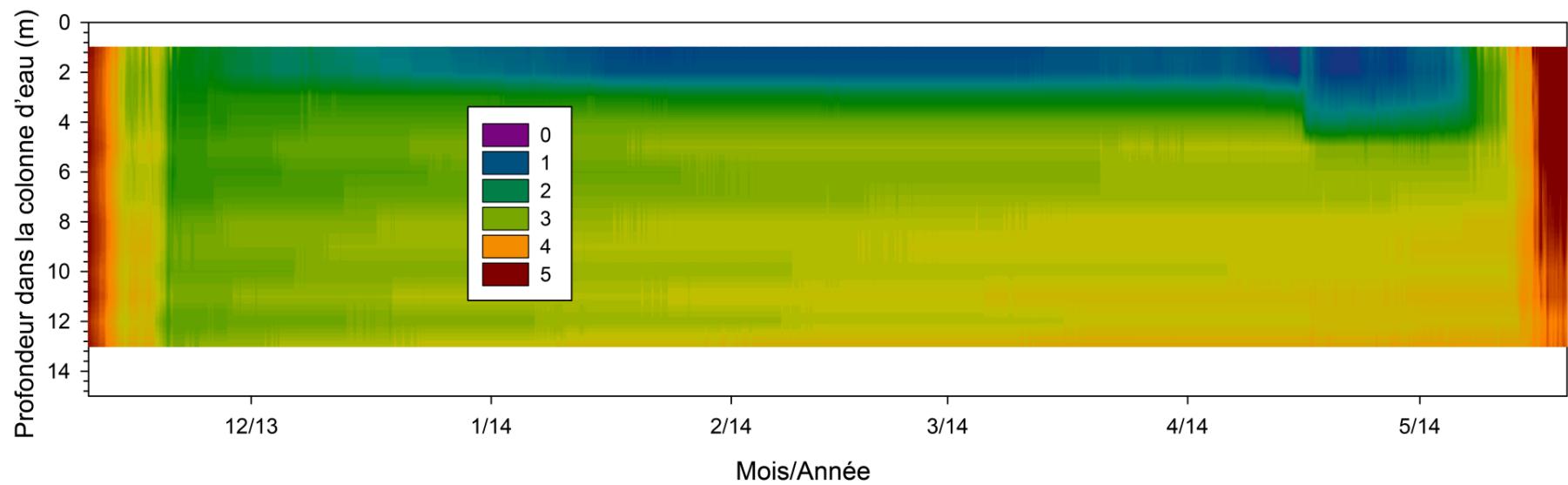
**TEMPÉRATURE ET CONCENTRATION EN DIOXYGÈNE DANS LA COLONNE D'EAU - LAC TANTARÉ BASSIN A ET B, LAC BÉDARD**

Prof. (m)	TANTARÉ A										TANTARÉ B										BÉDARD																												
	Température (°C)					[O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )					Température (°C)					[O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )					Température (°C)		[O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )		Température (°C)		[O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )																						
	23/10/2013	28/05/2014	17/06/2014	01/10/2014	21/10/2014	29/09/2015	20/10/2015	23/10/2013	28/05/2014	17/06/2014	01/10/2014	21/10/2014	29/09/2015	20/10/2015	23/10/2013	28/05/2014	17/06/2014	01/10/2014	21/10/2014	29/09/2015	20/10/2015	23/10/2013	28/05/2014	17/06/2014	01/10/2014	21/10/2014	29/09/2015	20/10/2015	30/09/2015	14/10/2015	01/06/2017	30/09/2015	14/10/2015	01/06/2017															
0	9.9	18.2	12.8	9.6	15.5	7.3	10.0	8.7	10.0	9.9	8.9	10.2	8.9	13.1	8.4	16.0	7.0	10.1	9.6	10.0	8.9	10.2	12.9	8.6	13.0	9.2	9.8	11.3																					
1	9.9	13.0	17.0	12.8	9.2	15.6	7.2	10.0	8.8	8.7	9.7	9.9	9.0	10.1	9.3	12.8	17.5	13.0	8.7	15.8	10.0	8.7	8.8	9.6	9.9	8.8	13.0	8.5	12.9	9.1	9.7	11.4																	
2	9.9	11.9	15.4	12.7	9.1	15.6	7.2	9.9	8.9	8.9	9.7	9.8	8.9	10.1	9.4	12.9	16.5	13.0	8.7	15.7	6.9	9.9	8.6	8.8	9.5	9.8	8.8	10.0	13.0	7.8	10.4	9.1	9.4	12.5															
3	9.9	9.5	12.4	12.7	9.0	15.6	7.2	9.9	8.8	9.9	9.6	9.8	8.9	10.0	9.4	12.9	15.0	12.9	8.7	15.7	9.9	8.5	8.9	9.4	9.8	8.7	13.0	7.4	6.6	9.0	8.9	10.6																	
4	9.8	7.4	8.3	12.5	8.9	15.6	7.2	9.9	8.8	10.0	9.5	9.8	8.9	9.9	9.4	10.1	13.4	12.2	8.7	15.6	6.9	9.9	8.6	9.1	9.3	9.7	8.7	9.9	12.5	7.2	4.7	8.5	8.7	8.6															
5	9.8	6.4	6.9	12.1	8.9	15.3	7.2	9.9	8.7	9.7	9.4	9.7	8.8	9.9	9.4	7.1	9.7	11.4	8.7	15.4	9.8	8.6	9.4	9.2	9.7	8.4	9.5	7.2	4.1	1.5	8.4	7.5																	
6	9.8	5.7	5.7	11.7	8.9	12.4	7.2	9.8	8.6	9.2	9.2	9.7	8.9	9.9	9.4	5.5	7.3	10.7	8.7	14.4	6.9	9.8	8.6	9.5	9.0	9.7	7.2	9.8	6.6	7.1	3.8	0.3	8.3	7.0															
7	9.8	5.2	5.2	10.0	8.9	9.4	7.1	9.8	8.3	8.7	9.0	9.7	8.4	9.9	9.4	5.2	6.2	8.6	8.6	11.2	9.8	8.4	9.4	7.9	9.6	6.7	5.0	6.0	3.6	0.2	0.4	5.9																	
8	9.8	4.7	4.8	7.5	8.8	7.3	7.1	9.7	7.8	8.3	8.2	9.6	7.6	9.8	9.4	4.9	5.8	6.4	8.6	8.5	6.9	9.7	8.4	9.2	7.1	9.6	6.7	9.7	4.6	4.8	3.4	0.2	0.3	3.2															
9	8.9	4.4	4.4	6.1	6.8	6.2	7.1	8.6	7.6	7.7	7.1	6.4	6.8	9.8	9.3	4.8	5.4	5.6	8.4	7.1	9.7	8.3	9.0	6.8	9.5	6.5	4.2	4.5	3.3	0.2	0.3	0.2																	
10	6.5	4.3	4.2	5.5	5.4	5.4	6.5	5.5	7.4	7.5	5.9	4.7	5.6	8.1	9.2	4.7	5.0	5.2	7.6	6.3	6.8	9.5	8.2	8.8	6.6	7.9	6.2	9.6	4.2	4.3	3.2	0.2	0.2	0.1															
11	5.8	4.1	4.1	5.0	5.0	5.2	5.2	4.0	7.2	7.0	5.0	4.0	4.9	4.2	7.5	4.5	4.8	5.0	5.7	5.7	6.1	8.1	8.6	6.2	6.3	5.9																							
12	5.3	4.0	4.0	4.8	4.8	4.9	4.9	2.7	6.9	6.7	4.0	3.2	3.8	3.1	5.7	4.5	4.6	4.8	5.1	5.4	6.4	4.8	8.0	8.4	6.0	5.5	5.7	8.6																					
13	5.1	3.9	4.0	4.7	4.7	4.8	4.9	2.1	6.5	6.3	3.5	2.6	3.4	2.6	5.4	4.3	4.5	4.6	4.9	5.3	6.0	4.3	7.9	8.3	5.9	5.4	5.6	7.2																					
14	5.0	3.9	4.0	4.6	4.6	4.7	4.8	1.6	6.3	5.7	3.1	2.2	2.6	2.0	5.2	4.2	4.4	4.5	4.7	5.1	5.2	4.4	7.7	8.1	5.3	4.9	5.3	5.2																					
15															5.0	4.1	4.3	4.4	4.5	4.9	4.9	4.0	7.3	8.0	4.2	4.3	5.2	4.7																					
16															4.9	4.0	4.2	4.3	4.4	4.8	4.8	3.3	7.2	7.7	3.3	3.3	4.7	3.8																					
17															4.7	4.0	4.1	4.3	4.4	4.7	4.7	2.2	6.7	7.3	2.3	2.7	3.7	2.7																					
18															4.6	3.9	4.0	4.2	4.3	4.6	4.6	1.1	6.0	6.7	1.7	2.0	2.8	2.2																					
19															4.6	3.8	4.0	4.2	4.3	4.6	4.6	0.5	5.6	5.8	1.1	1.5	2.0	1.4																					
20															4.5	3.8	3.9	4.2	4.3	4.5	4.6	0.2	5.2	5.3	0.7	1.0	1.4	0.9																					
21															4.5	3.8	3.9	4.2	4.3	4.5	4.5	0.1	4.7	4.2	0.1	0.1	0.2	0.2																					
22															4.5	3.8	3.9	4.2	4.2	4.5	4.5	0.1	4.7	4.2	0.1	0.1	0.2	0.2																					

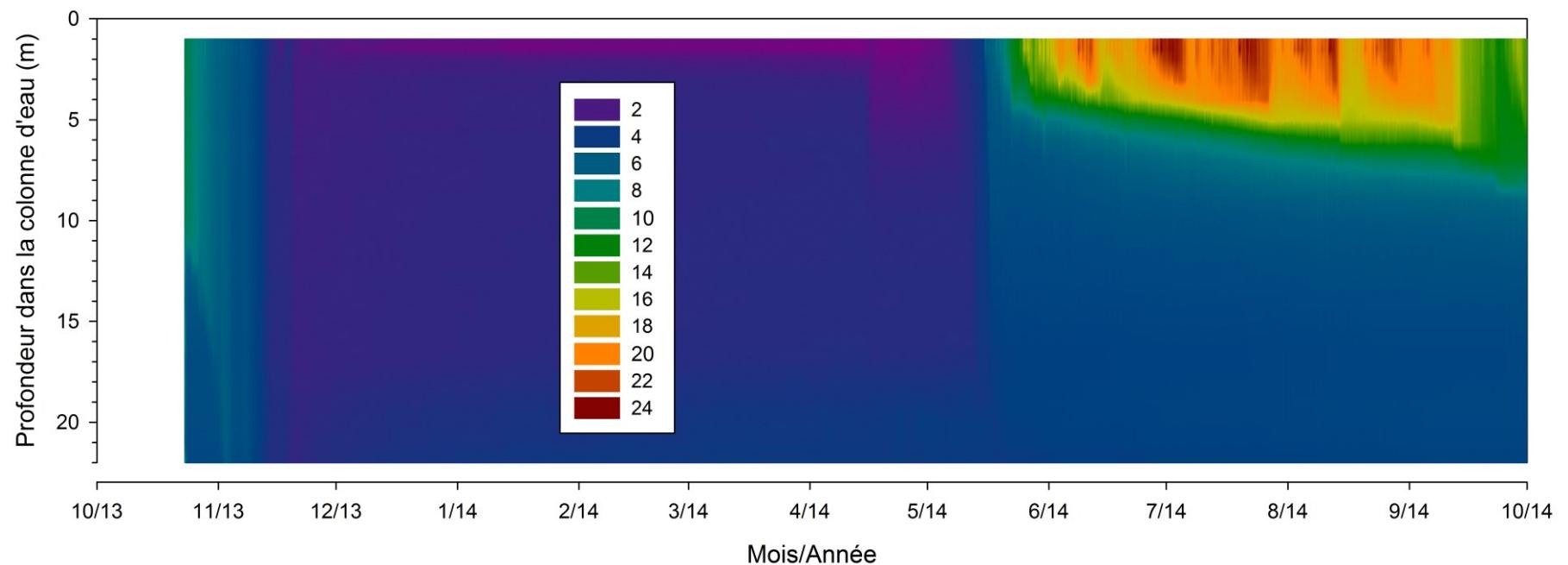
LAC TANTARÉ - BASSIN A - Évolution de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) dans la colonne d'eau pendant l'année 2013/2014



LAC TANTARÉ - BASSIN A - Évolution de la température au cours de l'hiver 2013/2014



LAC TANTARÉ - BASSIN B - Évolution de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) dans la colonne d'eau pendant l'année 2013/2014



LAC TANTARÉ - BASSIN B - Évolution de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) dans la colonne d'eau pendant l'hiver 2013/2014

