

Université du Québec
INRS Eau, Terre et Environnement

**DIAGENÈSE DU MERCURE DANS LES SÉDIMENTS DE LACS DU
SUD DU QUÉBEC**

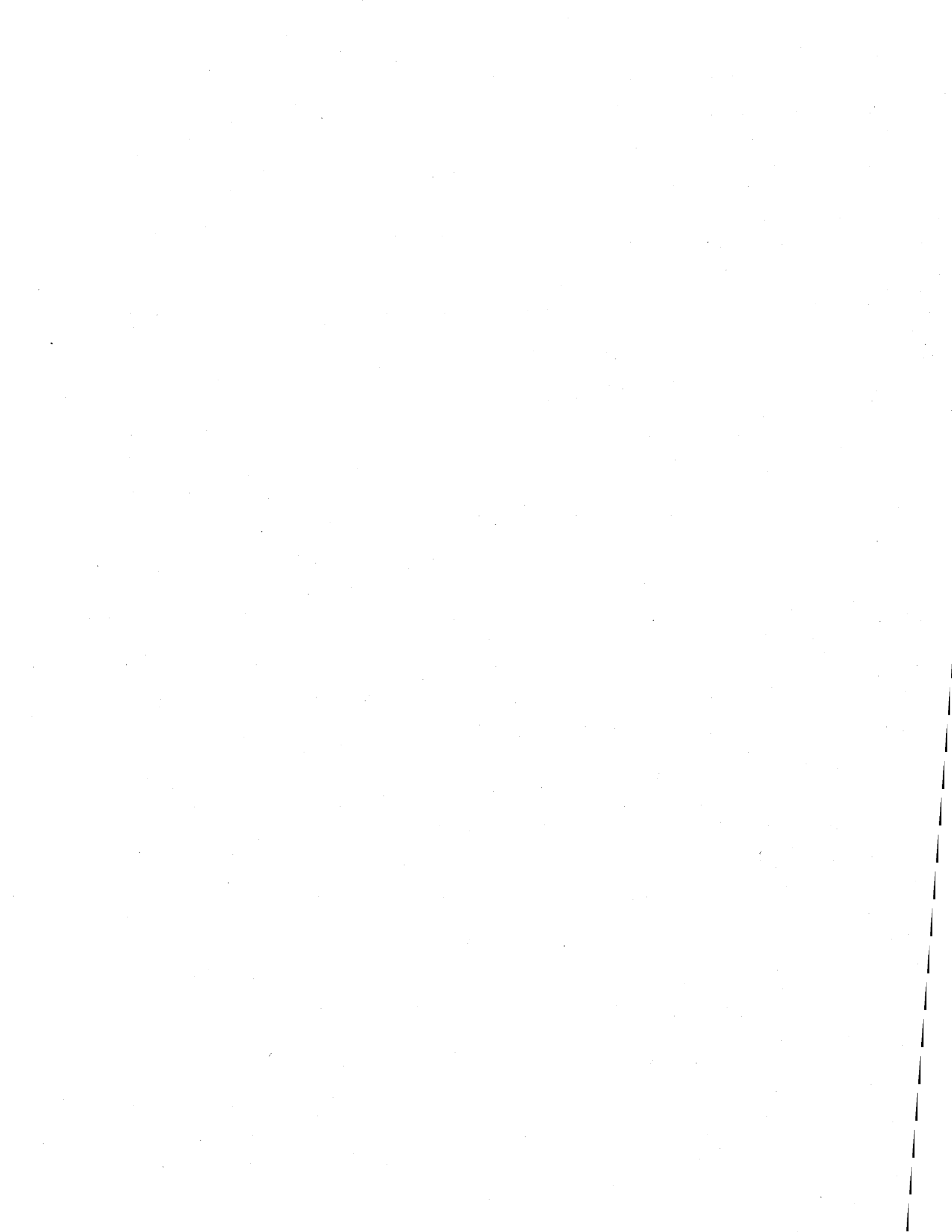
Par
Stéphane Feyte

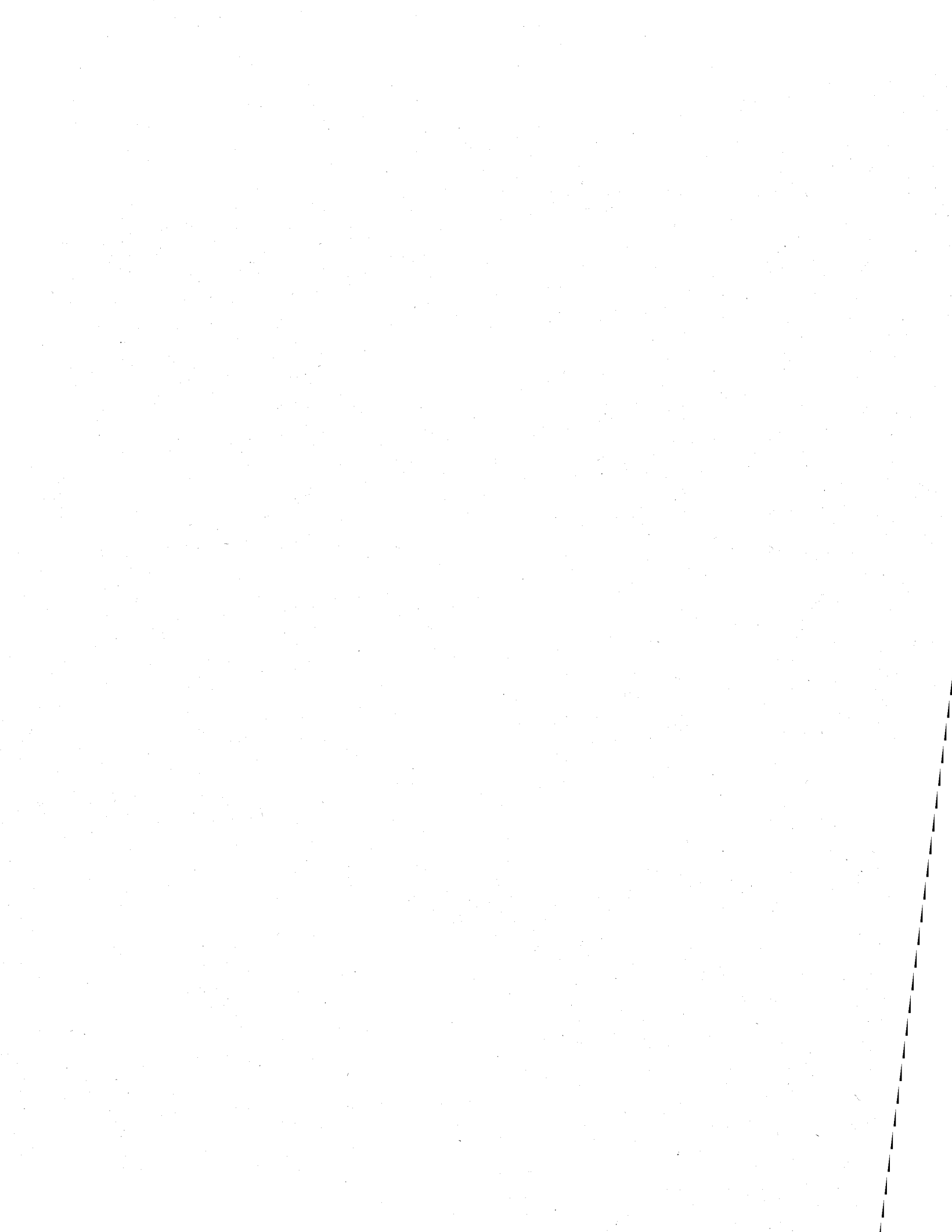
Thèse présentée pour l'obtention du
grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.) en
Sciences de l'Eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Prof. Alexandre Poulain Université d'Ottawa
Examineur externe	Prof. Dominic Larivière Université Laval
Examineur interne	Prof. Paul Drevnick INRS-ETE
Directeur de recherche	Prof. Charles Gobeil INRS-ETE
Co-directeur de recherche	Prof. André Tessier INRS-ETE
Co-directeur de recherche	Prof. Daniel Cossa Ifremer, France

Septembre 2010



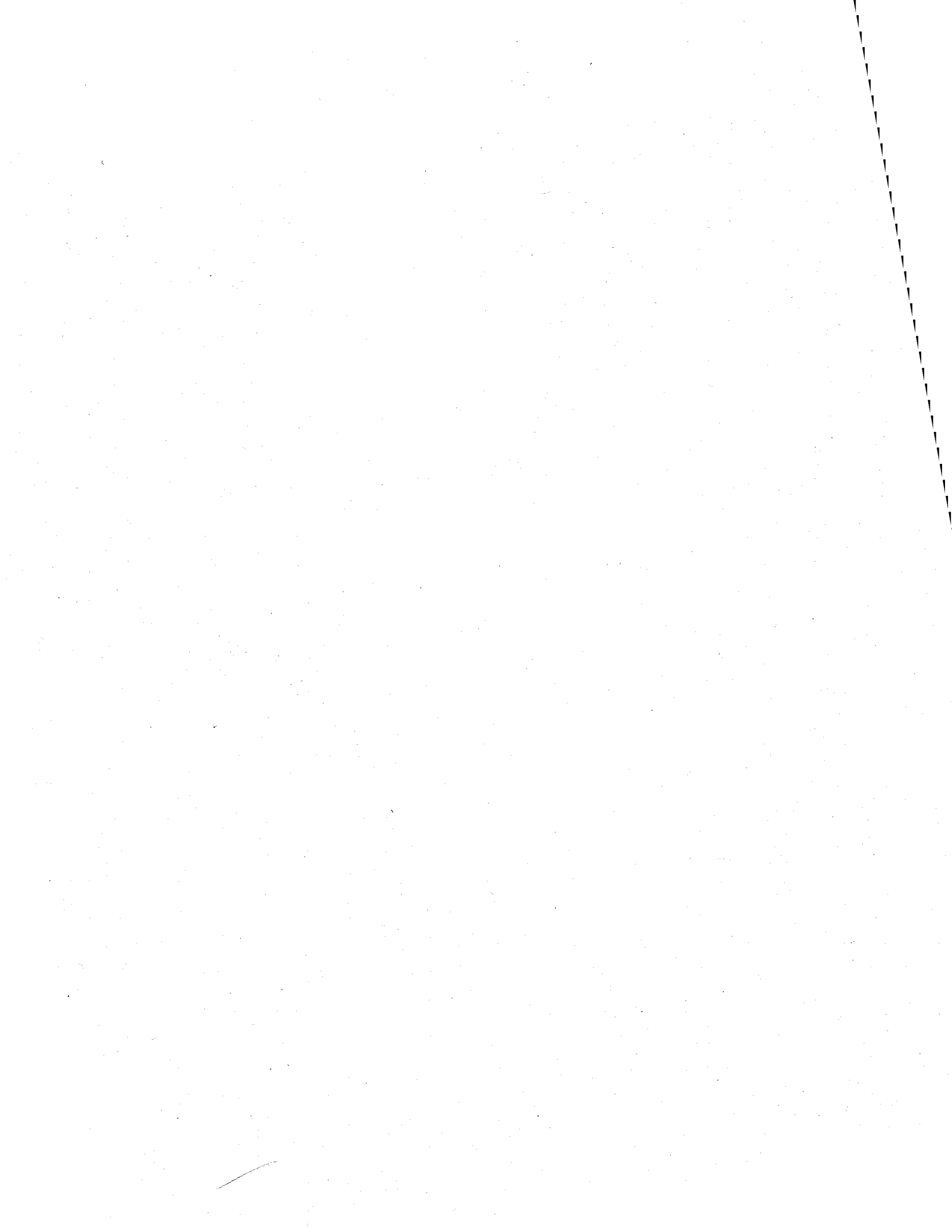


La recherche est un processus sans fin dont on ne peut jamais dire comment il évoluera. L'imprévisible est dans la nature même de la science.

François Jacob

DON'T PANIC

Douglas Adams
The Hitchhiker's Guide to the Galaxy



REMERCIEMENTS

La réalisation d'un projet de doctorat est un cheminement toujours long, parfois tortueux, jonché d'obstacles, de détours ou d'impasses. Son achèvement ne devient possible qu'avec l'aide d'un grand nombre de personnes capables de vous guider ou tout simplement de vous soutenir durant votre périple.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse le professeur Charles Gobeil pour m'avoir accepté au doctorat. Également, pendant ces années, il a toujours été d'une grande disponibilité et a consacré beaucoup de temps, de conseils et d'efforts pour m'aider et me guider dans mon projet. Il m'a aussi transmis l'importance pour un scientifique de savoir lire des données, de faire attention à tous les détails qu'ils peuvent révéler et il m'a inculqué les bases de l'écriture scientifique qui se doit d'être à la fois concise et précise.

Je suis également très heureux d'avoir pu bénéficier des conseils de mon codirecteur de thèse le professeur André Tessier. En plus de sa disponibilité, sa très grande expérience et sa remarquable expertise ont beaucoup contribué à mon projet de doctorat.

Je tiens aussi à remercier mon codirecteur de thèse le professeur Daniel Cossa qui est un des principaux experts sur la biogéochimie du mercure, pour ses conseils, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Ifremer pour les analyses de mercure, ainsi que pour la relecture de mes articles.

Je souhaite remercier très sincèrement les professeurs Alexandre Poulain, Dominic Larivière et Paul Drevnick respectivement de l'université d'Ottawa, de l'Université Laval et de l'INRS-ETE qui ont accepté de lire et d'évaluer de manière critique ma thèse malgré leur emploi du temps chargé.

Mon projet a nécessité de nombreuses analyses en laboratoire, et j'ai pu bénéficier de l'aide et de l'expertise de plusieurs techniciens et agents de laboratoire. Leur rigueur et leur dévouement ont grandement contribué au succès de mes recherches. Je remercie en particulier René Rodrigue (échantillonnage et minéralisation des échantillons) pour ses talents de plongeur hors-pair et sa constante bonne humeur sur le terrain, Lise Rancourt (échantillonnage et modélisation thermodynamique) qui m'a énormément aidé pour rendre

mes journées sur le terrain très faciles, Pauline Fournier (spectrométrie de masse) la grande prétesse de l'ICP-MS et sa gaieté très contagieuse, mais aussi Michelle Bordeleau (anions et cations), Sébastien Duval (carbone organique et inorganique) et Pierre Marcoux (échantillonnage). Enfin, je voudrais remercier Bernard Averty (méthylmercure dissous et particulaire) pour sa grande expertise et son accueil très chaleureux lors de mes passages à l'Ifremer.

Je salue également mes collègues et amis que j'ai pu cotoyer durant ces années : Dominique Lapointe, Dany Dumont, Raoul-Marie Couture, Anthony Chappaz, Romain Lanos, Sophie Caplanne, Kristin Mueller, Guillaume Evin... La liste ne peut être exhaustive. Merci pour les très bons moments passés ensemble, vous avez rendu mon séjour au Québec très agréable et inoubliable. Je vous souhaite le meilleur et espère vous croiser à nouveau dans le futur.

Enfin, j'aimerais remercier chaleureusement ma famille, en particulier mes parents et mon frère, qui se trouvent de l'autre côté de l'océan. Sans vos encouragements et votre support même à travers les milliers de km, je n'aurais sans doute jamais pu terminer ce doctorat.

AVANT-PROPOS

Cette thèse présente des résultats de recherche originaux sur la géochimie du mercure dans les sédiments lacustres. Le premier chapitre de cette thèse est une synthèse qui situe le contexte de ces recherches, mais aussi qui précise les objectifs et présente les principales conclusions. Cette synthèse a également pour but de faire ressortir les liens unissant les deux articles qui forment le cœur de cette thèse et qui sont présentés dans le deuxième chapitre. Enfin, tous les résultats acquis durant ce travail de recherche sont donnés en annexe.

Articles de la thèse

(1) Feyte S., Tessier A., Gobeil C. et Cossa D. (2010) *In situ* adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxides and organic matter in lake sediments. *Applied Geochemistry* **25**, 984-995.

(2) Feyte S., Gobeil C., Tessier A. et Cossa D. (2010) Mercury dynamics in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (soumis).

Contribution des auteurs à chacun des articles

Stéphane Feyte : conception du projet avec l'aide de ses directeurs, échantillonnages, principales analyses en laboratoire, interprétation des résultats et rédaction des articles.

Charles Gobeil : conception et supervision du projet, participation à la rédaction des articles.

André Tessier : conception et co-supervision du projet, participation à la rédaction des articles.

Daniel Cossa : supervision des analyses de Hg et de MeHg, participation à la rédaction des articles.

RÉSUMÉ

Cette thèse visait à faire avancer les connaissances sur la biogéochimie du mercure en milieu lacustre, en particulier sur sa diagenèse précoce au voisinage de l'interface eau-sédiment, zone ayant une importance clé au niveau écotoxicologique. Ses objectifs spécifiques étaient i) de déterminer le rôle des oxyhydroxydes de Fe dans la séquestration du Hg dans les sédiments, ii) d'identifier les réactions qui contrôlent la mobilité du Hg dans la colonne sédimentaire, iii) de reconstituer à partir des enregistrements sédimentaires les variations temporelles du dépôt du Hg d'origine anthropique, et iv) de mieux comprendre le cycle du méthylmercure (MeHg) dans les sédiments, étant donné que ce composé est un contaminant neurotoxique pouvant s'accumuler dans les tissus biologiques et que les sédiments en sont un site potentiel de formation.

Pour atteindre ces objectifs, des carottes de sédiment et des échantillons d'eau interstitielle du sédiment et de matériel authigène riche en Fe ont été prélevés dans un lac du Bouclier canadien (lac Tantaré) ainsi que des carottes de sédiments dans deux autres lacs, dont un du Bouclier canadien (lac Bédard) et un des Appalaches (lac Holland). Les distributions verticales des teneurs en Hg total, MeHg, Al, Fe, Mn, C organique, S total et S inorganique réduit (AVS) ont été déterminées dans les sédiments; de même, les profils du pH et des concentrations en Hg total, MeHg, Fe, Mn, cations et anions majeurs, sulfure, S zérovalent, C organique et C inorganique ont été déterminés dans les eaux interstitielles des sédiments. Les teneurs en Hg total, MeHg, Fe, Mn, C organique ainsi que celles d'autres éléments (Ag, As, Ca, Cd, Cu, In, Mg, Mo, Pb, Sb et Zn) ont en outre été mesurées dans le matériel authigène riche en Fe. Les taux d'accumulation des sédiments aux sites d'étude et l'âge des sédiments avaient par ailleurs été déterminés précédemment par la méthode géochronologique du ^{210}Pb (Couture *et al.*, 2010).

Les résultats révèlent que le Hg et le MeHg contenus dans le matériel authigène riche en Fe sont principalement liés à la matière organique associée à ce matériel et non pas aux fonctions hydroxyles des oxyhydroxydes de Fe et que moins de 6% des teneurs totales en Hg et en MeHg dans les sédiments de surface (0-0,5 cm) sont liés à ce matériel. De ces résultats, il a pu être conclu que le recyclage diagénétique des oxyhydroxydes de Fe dans les sédiments contribue très peu à la redistribution post-dépôt du Hg dans la colonne sédimentaire.

La modélisation des profils du Hg total et du MeHg dans les eaux interstitielles selon une approche où sont pris en considération les processus de transport et les réactions, a par ailleurs permis de déterminer des zones de production et de consommation de Hg total et de MeHg dissous dans la colonne de sédiment et les taux nets des réactions impliquant le Hg et le MeHg dans ces zones. Ce traitement des résultats a conduit à proposer que des interactions entre le Hg (non méthylié et méthylié) et des sulfures de Fe et/ou entre le Hg et le S organique contrôleraient les concentrations en Hg dans les eaux interstitielles. Des processus microbiens de méthylation/déméthylation pourraient aussi produire ou consommer du MeHg dissous. Toutefois, la majeure partie du MeHg retrouvé dans les sédiments du lac Tantaré proviendrait de la colonne d'eau sus-jacente et ces sédiments seraient principalement un site de déméthylation du MeHg. Des constantes de taux de déméthylation ont pu être estimées à partir des taux nets de consommation en MeHg dissous dans les premiers cm sous l'interface eau-sédiment. Celles-ci sont supérieures de deux ou trois ordres de grandeur à celles estimées à partir de la décroissance des teneurs en MeHg selon la profondeur dans les sédiments, ce qui donne à penser que le MeHg dissous et le MeHg en phase solide ne sont pas à l'équilibre.

Les résultats de cette thèse confirment enfin que les sédiments lacustres peuvent servir à reconstituer les tendances temporelles de l'évolution de la contamination par le Hg dans l'atmosphère. Ils font toutefois ressortir la difficulté de distinguer, à partir des seuls enregistrements sédimentaires, le Hg provenant du bassin versant de celui déposé directement à la surface du lac et l'importance de tenir compte des processus spécifiques de chaque bassin lacustre, comme le transport latéral de sédiments à l'intérieur des lacs (ou « focusing »). Par contre, dans les sédiments étudiés, une correction pour la redistribution post-dépôt du Hg dans la colonne de sédiment ne semble pas nécessaire car cette redistribution ne perturbe que très peu le profil de Hg sédimentaire.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	i
Avant-propos	iii
Résumé	v
Table des matières	vii
Glossaire	ix
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiii
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE	1
1. INTRODUCTION	3
1.1. Interactions du Hg avec les composants du sédiment	5
1.2. Cycle du méthylmercure	8
1.3. Enregistrements sédimentaires des retombées atmosphériques de Hg	11
1.4. Objectifs	13
2. MÉTHODOLOGIE	15
2.1. Sites d'étude	15
2.2. Échantillonnage	16
2.3. Analyses	18
2.4. Prédiction thermodynamique de la spéciation du Hg et MeHg dissous	19
2.5. Modélisation du transport réactif du Hg _T et du MeHg dissous	20
2.6. Validation de l'hypothèse de l'état stationnaire	22
3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	25
3.1. Interactions du Hg et du MeHg avec les oxyhydroxydes de Fe et la matière organique	25
3.1.1. Composition du matériel authigène	25
3.1.2. Adsorption du Hg et du MeHg sur les oxyhydroxydes de Fe	27
3.1.3. Association du Hg et du MeHg avec la matière organique	29
3.1.4. Inférences sur l'association du Hg et du MeHg avec les Fe-ox et la MO dans les sédiments	31
3.2. Modélisation des profils de Hg total dissous	32

3.2.1. Spéciation du Hg dissous non méthylé (Hg _{NM}) dans les eaux interstitielles	32
3.2.2. Modélisation cinétique des profils du Hg _T dissous.....	33
3.2.3. Hypothèses sur les réactions impliquant le Hg dans les sédiments	35
3.3. Interprétation des profils de Hg _T dans les sédiments.....	37
3.3.1. Redistribution post-dépôt du Hg _T dans la colonne sédimentaire	37
3.3.2. Tendances temporelles du dépôt de Hg d'origine anthropique	38
3.4. Cycle du MeHg dans les sédiments du lac Tantaré	42
3.4.1. Modélisation cinétique des profils de MeHg dissous	42
3.4.2. Estimations des flux actuels de MeHg à l'interface eau-sédiment	44
3.4.3. Hypothèses sur les réactions impliquant le MeHg dans les sédiments.....	45
3.4.4. Calculs de constantes de méthylation et de déméthylation.....	47
4. CONCLUSION.....	49
CHAPITRE 2 : ARTICLES.....	53
Article 1	55
Article 2	89
CHAPITRE 3 : RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	133
CHAPITRE 4 : ANNEXES	155

GLOSSAIRE

Hg_T : mercure total ($Hg_T = Hg_{NM} + MeHg$)

Hg_{NM} ou **Hg_I** : mercure non méthylé

MeHg : méthylmercure ou monométhylmercure (CH_3Hg)

Hg(0) : mercure élémentaire

Hg(II) : mercure sous la forme oxydée Hg^{2+}

{Hg_{diag}} : concentration de Hg affecté par les processus diagénétiques dans le sédiment

{Hg_T}₁₈₅₀ : concentration moyenne de Hg_T dans les couches sédimentaires antérieures à 1850

[X] : concentration de l'espèce dissoute X

{X} : concentration de l'espèce particulaire X

S_T : soufre total sédimentaire

AVS : soufre inorganique réduit ou S volatilisable par acidification des échantillons (acid-volatile sulfide)

∑S(II) ou **∑S(-II)** : sulfure dissous

∑S(0) : soufre zérovalent dissous

Fe-ox : oxyhydroxydes de Fe

C_{org} : carbone organique

MO : matière organique (**OM** en anglais)

DOM et **POM** : matière organique dissoute et particulaire

COD (ou **DOC** en anglais) : carbone organique dissous

CID (ou **DIC** en anglais) : carbone inorganique dissous

SH (ou **HS** en anglais) : substances humiques (acides humiques et fulviques)

HA : acides humiques

FA : acides fulviques

[L_T] : concentration totale de sites de complexation sur les SH dissoutes

[L^r] : concentration de sites libres de complexation sur les SH dissoutes

TE : éléments traces

M : cation

A : anion

IAP : produit d'activité ionique

K_s : produit de solubilité d'un minéral

SI : indice de saturation des eaux interstitielles pour un minéral ($SI = \log(IAP/K_s)$)

K_{Fe-M} et **K_{Fe-A}** : constantes conditionnelles d'adsorption avec les oxyhydroxydes de Fe du cation M et de l'anion A

K_{POM-M} et **K_{DOM-M}** : constantes conditionnelles de complexation du cation M avec respectivement la MO associée aux Fe-ox et la MO dissoute

K^{int} : constante intrinsèque de complexation de surface

LFER : relations linéaires d'énergie libre (*linear free energy relationships*)

R_{net}^{Hg} : taux net de réaction de production(+)/consommation(-) du Hg_T dissous ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$)

R_{net}^{MeHg} : taux net de réaction de production(+)/consommation(-) du MeHg dissous ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$)

R_{ads}^{MeHg} : taux de disparition/apparition du MeHg dissous par des processus de sorption/désorption avec les particules sédimentaires ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$)

- R_{methyl}^{Hg} : taux de méthylation du Hg ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- $R_{demethyl}^{MeHg}$: taux de déméthylation du MeHg ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- k_{methyl} : constante de vitesse apparente pour la méthylation du Hg (j^{-1})
- $k_{demethyl}$: constante de vitesse apparente pour la déméthylation du MeHg (j^{-1})
- D_S : coefficient de diffusion effectif ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
- D_W : coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
- α : coefficient de bioirrigation (s^{-1})
- τ_R : temps caractéristique des réactions impliquant Hg_T ou MeHg
- τ_S : temps caractéristique des changements saisonniers
- ϕ : porosité
- m : masse volumique du sédiment humide (g cm^{-3})
- v_s : vitesse de sédimentation d'une couche de sédiment (cm s^{-1})
- ω : taux d'accumulation des sédiments ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- $^{210}\text{Pb}_{ex}$: ^{210}Pb en excès
- I_{Atm}^{210Pb} : apport atmosphérique cumulatif de ^{210}Pb lequel est supposé identique à l'inventaire de $^{210}\text{Pb}_{ex}$ dans les sols du bouclier précambrien dans l'est de l'Ontario
- I_{Sed}^{210Pb} : inventaire de $^{210}\text{Pb}_{ex}$ dans les carottes sédimentaires
- $J^{Hg-Anth}$: flux de Hg d'origine anthropique ($\text{pmol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$)
- $J_{Cor}^{Hg-Anth}$: flux de Hg d'origine anthropique corrigé pour les processus spécifiques de dépôt du Hg dans chaque bassin lacustre ($\text{pmol cm}^{-2} \text{a}^{-1}$)
- J_{Acc}^{Hg} et J_{Acc}^{MeHg} : flux d'accumulation actuel à la surface des sédiments de Hg_T et de MeHg
- J_{Dep}^{Hg} et J_{Dep}^{MeHg} : flux de Hg_T et de MeHg associés aux particules qui se déposent à la surface des sédiments
- J_D^{Hg} et J_D^{MeHg} : flux à travers l'interface eau-sédiment de Hg_T et de MeHg dissous par diffusion moléculaire
- J_B^{Hg} et J_B^{MeHg} : flux à travers l'interface eau-sédiment de Hg_T et de MeHg dissous par biodiffusion
- J_I^{Hg} et J_I^{MeHg} : flux à travers l'interface eau-sédiment de Hg_T et de MeHg dissous par bioirrigation

LISTE DES FIGURES

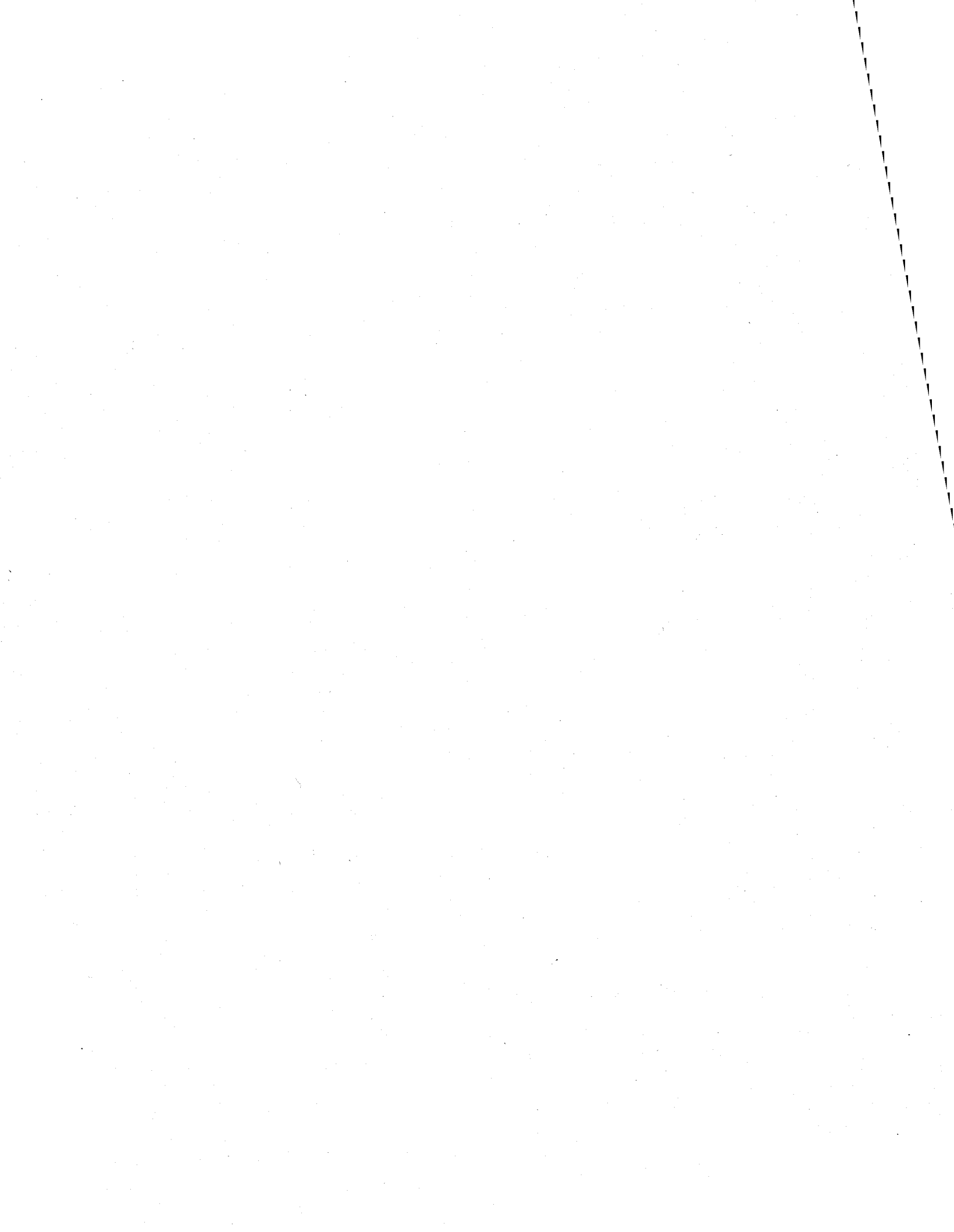
- Figure 1** - Plaquette de Téflon avec en rouge-brun le dépôt de matériel authigène riche en Fe 17
- Figure 2.** Profils mesurés moyens (n=3) de Hg_T dans les eaux interstitielles en septembre 2005 (a) et en septembre 2006 (b) au bassin A du lac Tantaré et en octobre 2006 (c) et en juillet 2007 (d) au bassin B du même lac. Les lignes qui suivent les points de mesure représentent les profils modélisés avec le logiciel PROFILE, les lignes noires indiquent les zones et les taux nets (R_{net}^{Hg}) de production (+) ou de consommation (-) du Hg_T dissous et les lignes pointillées horizontales l'interface eau-sédiment. 34
- Figure 3.** Reconstitution chronologique du dépôt de Hg d'origine anthropique aux lacs Tantaré (bassins A et B), Bédard et Holland..... 41
- Figure 4.** Profils mesurés moyens (n=3) de MeHg dans les eaux interstitielles en septembre 2005 (a) et en septembre 2006 (b) au bassin A du lac Tantaré et en octobre 2006 (c) et en juillet 2007 (d) au bassin B du même lac. Les lignes qui suivent les points de mesure représentent les profils modélisés avec le logiciel PROFILE, les lignes noires indiquent les zones et les vitesses nettes (R_{net}^{MeHg}) de production (+) ou de consommation (-) du MeHg dissous et les lignes pointillées horizontales l'interface eau-sédiment..... 43

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Estimation des émissions globales ($t a^{-1}$) de Hg anthropique dans l'atmosphère en 1990, 1995, 2000 et 2005. Données fournies par Pacyna *et al.* (2006) pour 1990, 1995 et 2000 et par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (AMAP/UNEP, 2008) pour 2005..... 4

Tableau 2. Rapport du temps caractéristique des réactions impliquant le Hg_T et le MeHg (τ_R) sur le temps caractéristique pour qu'un changement saisonnier se produise (τ_S), soit environ 75 jours, dans chacune des zones de réaction définies par PROFILE au bassin A du lac Tantaré, en septembre 2005 et 2006, et au bassin B du même lac, en octobre 2006 et juillet 2007. Les zones de réactions, lesquelles sont délimitées aux figures 1 et 3 pour Hg_T et MeHg, sont numérotées selon leur ordre en fonction de la profondeur..... 24

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE



1. INTRODUCTION

Les recherches des dernières années sur le mercure (Hg) dans l'environnement conduisent à la conclusion que l'activité humaine a perturbé de façon importante le cycle biogéochimique global de ce métal au cours du XX^e siècle. Cette conclusion s'appuie sur les estimations des émissions de Hg anthropique à travers le monde (Nriagu et Pacyna, 1988; Pacyna et Pacyna, 2001, 2002; Pacyna *et al.*, 2006; AMAP/UNEP, 2008) et sur l'évaluation de l'importance de ces émissions par rapport à celles provenant de sources naturelles telles que les éruptions volcaniques, le dégazage de la terre et l'érosion des roches de surface (e.g. Mason *et al.*, 1994; Lamborg *et al.*, 2002b; Mason et Sheu, 2002; Selin *et al.*, 2007).

Ainsi, l'inventaire des émissions de Hg anthropique dans l'atmosphère suggère que l'ensemble des émissions mondiales représenterait actuellement autour de 2000 t a⁻¹, dont 65-75% proviendraient de la combustion du charbon (Pacyna *et al.*, 2006; AMAP/UNEP, 2008). Les autres activités humaines émettrices de Hg anthropique seraient principalement celles reliées à l'extraction et à la production des métaux non ferreux, à la production de ciment, à l'orpaillage et à l'incinération des déchets. Le tableau 1 donne la répartition géographique planétaire des émissions de Hg anthropique et leur évolution entre 1990 et 2005. On notera les très fortes disparités dans l'évolution des émissions entre les différents continents et la forte diminution depuis 1990 des émissions en Europe et en Amérique du Nord, lesquelles représentaient 47% des émissions mondiales en 1990 mais seulement 20% en 2005. Par contre, les émissions de Hg anthropique en Asie auraient plus que doublées depuis 1990 et compteraient désormais pour les deux tiers des émissions mondiales. Malgré les incertitudes importantes sur les valeurs rapportées, plusieurs auteurs concluent qu'entre 30 et 60% des émissions totales de Hg dans l'atmosphère proviendraient présentement de sources anthropiques (e.g. Lamborg *et al.*, 2002b; Mason et Sheu, 2002; Selin *et al.*, 2007). Depuis le début de l'industrialisation, la quantité de Hg dans le réservoir atmosphérique se serait par ailleurs accrue de 1600-1800 t à 5000-5600 t et le dépôt du Hg atmosphérique à la surface terrestre aurait augmenté d'un facteur 3-4. (Lamborg *et al.*, 2002b; Mason et Sheu, 2002; Selin *et al.*, 2007; Sunderland et Mason, 2007).

Tableau 1. Estimation des émissions globales (t a⁻¹) de Hg anthropique dans l'atmosphère en 1990, 1995, 2000 et 2005. Données fournies par Pacyna *et al.* (2006) pour 1990, 1995 et 2000 et par le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (AMAP/UNEP, 2008) pour 2005.

	1990	1995	2000	2005
Afrique	200	400	400	95
Amérique du Nord	250	220	150	150
Amérique du Sud	60	80	90	130
Asie	600	1200	1180	1280
Europe	550	300	175	150
Russie ¹			70	75
Océanie	50	100	125	40
Monde	1810	2200	2190	1920

¹ Pour les années 2000 et 2005 les données pour la Russie sont rapportées séparément de celles pour l'Asie et l'Europe.

La contamination de l'environnement par le Hg est une situation qui préoccupe les agences responsables de la santé publique et de la qualité de l'environnement comme l'Organisation mondiale de la santé (OMS), Environnement Canada, la Commission européenne ou l'Agence américaine de protection de l'environnement (USEPA), notamment parce que le Hg peut se bioamplifier le long des chaînes alimentaires en milieu aquatique, ce qui pose un risque pour la santé des consommateurs humains de poissons et d'autres espèces aquatiques (e.g. Mergler *et al.*, 2007; Holmes *et al.*, 2009). Afin de faire face à ce problème, un besoin de recherche dans le domaine des géosciences s'impose pour mieux identifier les sources et connaître la réactivité, le cheminement et l'évolution spatio-temporelle du Hg dans l'environnement. Dans cette thèse, je m'intéresse plus spécifiquement au comportement du Hg au voisinage de l'interface entre l'eau et le sédiment, zone ayant une importance clé au niveau écotoxicologique en milieu aquatique (e.g. Lee *et al.*, 2000), et au déchiffrement, dans un contexte de monitoring *a posteriori* de la contamination de l'atmosphère, des enregistrements sédimentaires du Hg dans les sédiments lacustres.

1.1. Interactions du Hg avec les composants du sédiment

L'approfondissement des connaissances sur la répartition du Hg parmi les différentes phases qui composent les sédiments est nécessaire pour apprécier la mobilité du Hg dans les sédiments, ses échanges à l'interface eau-sédiment et, éventuellement, sa biodisponibilité. Les sédiments sont cependant un mélange complexe de matières détritiques organiques et inorganiques provenant de la colonne d'eau et de produits formés lors de la diagenèse sous l'action de processus biologiques, physiques et chimiques. La nature des interactions entre le Hg et ces différentes phases solides, en particulier les oxyhydroxydes de Fe et la matière organique, est d'autant plus difficile à déterminer que ces dernières n'existent pas en tant qu'entité distincte mais forment plutôt des agrégats difficiles à isoler les uns des autres (Jenne, 1968; Davis et Kent, 1990).

La formation et le recyclage des oxyhydroxydes de Fe sont des processus importants dans les environnements sédimentaires où il y a diffusion d'O₂ dans les sédiments. Ces composés se forment généralement au voisinage de l'interface eau-sédiment suite à l'oxydation du Fe(II) produit dans les couches anoxiques des sédiments. Or, les oxyhydroxydes de Fe offrent des surfaces sur lesquelles des cations et anions ont une forte

tendance à s'adsorber (e.g. Dzombak et Morel, 1990; Davis et Kent, 1990). Il a notamment été suggéré que le Hg et le monométhylmercure (CH₃Hg; ci-après abrégé par MeHg), c'est-à-dire la forme prédominante sous laquelle le Hg est trouvé dans les tissus de poisson (Bloom, 1992), pourraient s'adsorber sur les oxyhydroxydes de Fe néoformés dans les sédiments (e.g. Gobeil et Cossa, 1993; Laurier *et al.*, 2003; Choe *et al.*, 2004; Hammerschmidt *et al.*, 2004; Muresan *et al.*, 2007). Il a également été suggéré que la présence de ces composés dans la couche de surface oxygénée agirait comme une barrière qui empêcherait la diffusion dans la colonne d'eau du Hg et du MeHg remobilisés dans les sédiments (Gagnon *et al.*, 1996; Choe *et al.*, 2004; Muresan *et al.*, 2007). Il est cependant important de souligner que la sorption du Hg et du MeHg sur les oxyhydroxydes de Fe n'avait encore jamais été examinée dans des conditions naturelles. Elle ne l'avait été que dans le cadre d'expériences en laboratoire mettant en présence des oxydes de Fe synthétiques relativement purs et des concentrations en Hg beaucoup plus élevées que celles mesurées dans l'environnement (Dzombak et Morel, 1990; Gunneriusson *et al.*, 1995; Tiffreau *et al.*, 1995; Miller, 2006).

La forte tendance du Hg à s'associer à la matière organique a aussi souvent été proposée comme une caractéristique importante du comportement du Hg en milieu aquatique. Cette association entre le Hg et la matière organique a été suggérée sur la base de corrélations observées entre les teneurs en carbone organique dans les sédiments et celles du Hg ou entre les teneurs en carbone organique et le coefficient de partage (K_D) du Hg entre les phases aqueuse et solide ($K_D = \{Hg\}/[Hg]$ où $\{Hg\}$ et $[Hg]$ représentent respectivement la teneur en Hg dans les sédiments et la concentration du Hg dissous; e.g. Hammerschmidt *et al.*, 2004; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006a; Sunderland *et al.*, 2006; Hollweg *et al.*, 2009). Ces corrélations entre Hg (et MeHg) avec le C_{org} se retrouvent dans certaines études sur les sédiments lacustres (Rasmussen *et al.*, 1998; El Bilali *et al.*, 2002), mais toutefois pas de manière systématique (He *et al.*, 2007). Rasmussen *et al.* (1998) et El Bilali *et al.* (2002) ont également suggéré que la matière organique jouerait un rôle clé dans l'enrichissement en Hg qui se retrouve à la surface de leurs sédiments, alors que cet enrichissement en surface est généralement considéré comme résultant plutôt de l'augmentation de la contamination récente en Hg anthropique dans nombre d'études (e.g. Swain *et al.*, 1992; Fitzgerald *et al.*, 1998; Biester *et al.*, 2007).

Différentes approches incluant les extractions séquentielles, la spectroscopie à rayons X, comme par exemple EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ou XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), et des méthodes statistiques cherchant à associer entre eux différents paramètres ont été privilégiées jusqu'à présent pour obtenir des informations sur la nature des interactions entre les éléments traces et les principales phases sédimentaires. Cependant, aucune de ces méthodes n'est idéale. Les extractions séquentielles (Tessier *et al.*, 1979; Chao et Zhou, 1983; Bacon et Davison, 2008; Linge, 2008; Issaro *et al.*, 2009) ne sont que des méthodes opérationnelles et les résultats sont susceptibles d'être entachés de différentes erreurs (e.g. choix des réactifs, durée de l'extraction, ré-adsorption sur d'autres phases sédimentaires après extraction). Par ailleurs, les méthodes statistiques ne permettent que de suggérer une possible association de l'élément trace étudié avec une phase sédimentaire (Hammerschmidt et Fitzgerald, 2004 et 2006a; Hollweg *et al.*, 2009) et les techniques de spectroscopie à rayons X qui sont utilisées pour tenter d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation des éléments et d'identifier les atomes voisins, leur nombre et la distance entre eux (Murata, 1991; Parsons *et al.*, 2002; Zhao *et al.*, 2006; Singer *et al.*, 2009), sont peu sensibles en particulier pour l'étude des éléments dans des échantillons naturels et encore assez peu disponibles.

Notre compréhension du rôle des oxyhydroxydes de Fe (Fe-ox) et de la matière organique (MO) dans le cycle du Hg à l'interface eau-sédiment demeure donc encore très rudimentaire. Également très peu d'études se sont interrogées sur l'action combinée des Fe-ox et de la MO. Une étude en laboratoire (Miller, 2006) a montré que mis en présence avec les Fe-ox et la MO, le Hg et le MeHg sont plus susceptibles de s'associer d'abord avec la MO. Regnell *et al.* (1997) ont par ailleurs suggéré que des complexes ternaires liant le Hg, les Fe-ox et la MO dissoute pouvaient se former dans des sédiments naturels. Toutefois, cela n'a pas été démontré et à notre connaissance aucune étude sur le sujet n'a été réalisée en milieu naturel. Dans le cadre de mes recherches doctorales, j'ai cherché à déterminer l'importance de l'adsorption du Hg et du MeHg sur les oxyhydroxydes de Fe et la matière organique associée à ces composés en adoptant l'approche de Tessier *et al.* (1996), laquelle n'avait pas encore été exploitée pour le Hg. Cette approche combine acquisition de données sur le terrain, notamment pour des échantillons de matériel diagenétique riche en Fe et en matière

organique prélevé *in situ* par la méthode des plaquettes de Téflon (Belzile *et al.*, 1989), et modélisation thermodynamique.

1.2. Cycle du méthylmercure

Même si la majorité du Hg présent dans l'environnement ne se trouve pas sous la forme de MeHg (e.g. Ullrich *et al.*, 2001), c'est sous cette forme qu'il s'accumule dans les tissus biologiques (Bloom, 1992), il est donc primordial de tenter de comprendre son cycle en milieu aquatique autant que celui du Hg total. Le MeHg présent en milieu aquatique peut provenir de sources externes, en l'occurrence de l'atmosphère et du bassin versant, ou peut être produit *in situ* par des processus biotiques ou abiotiques dans la colonne d'eau et dans les sédiments (Rudd, 1995).

Selon la littérature, les retombées atmosphériques de MeHg qui se dépose à la surface des lacs en Amérique du Nord varieraient entre 0,01 et 0,4 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ et représenteraient généralement moins de 1% du flux de Hg total (e.g. Rudd, 1995; Lamborg *et al.*, 1995; Driscoll *et al.*, 1998; Hammerschmidt *et al.*, 2006; Selvendiran *et al.*, 2009). Le MeHg, probablement associé à la matière organique, peut aussi être exporté du bassin versant vers le lac sous forme dissoute ou particulaire; l'importance de cet apport dépendrait très fortement des caractéristiques du bassin versant, en particulier de la présence de zones humides et de leur importance sur le bassin versant (e.g. Rudd, 1995; St Louis *et al.*, 1996; Driscoll *et al.*, 1998; Sellers *et al.*, 2001; Watras *et al.*, 2005). Toutefois, les apports vers le milieu aquatique du MeHg provenant de l'atmosphère et du bassin versant sont souvent considérés comme mineurs comparés à la production *in situ* de MeHg dans les sédiments et la colonne d'eau (Sellers *et al.*, 2001; Watras *et al.*, 2005; Eckley *et al.*, 2005). Malgré toutes les études, le cycle du MeHg en milieu aquatique reste mal connu et on s'interroge toujours sur l'importance relative de la production de MeHg dans la colonne d'eau et dans les sédiments, sur les taux nets de méthylation dans les sédiments ou encore sur les mécanismes de transfert du MeHg aux organismes.

La méthylation du Hg et la déméthylation du MeHg dans les sédiments sont des processus complexes de nature biotique (e.g. Watras *et al.*, 1995; Ullrich *et al.*, 2001) ou abiotique (Sellers *et al.*, 2001; Siciliano *et al.*, 2005; Celo *et al.*, 2006), bien qu'on admette

généralement que les processus biotiques soient plus importants (Ullrich *et al.*, 2001; Fitzgerald *et al.*, 2007). Ainsi, la méthylation serait surtout réalisée par les bactéries sulfatoréductrices (e.g. Olson et Cooper, 1974; Compeau et Bartha, 1985; Gilmour *et al.*, 1992; King *et al.*, 2001; Benoit *et al.*, 2003) et peut-être aussi par les bactéries qui réduisent le Fe(III) (Kerin *et al.*, 2006; Fleming *et al.*, 2006). Le rôle de ces bactéries dans la méthylation du Hg expliquerait que les concentrations les plus élevées en MeHg dans la colonne sédimentaire se retrouvent généralement dans les couches anaérobies des sédiments où se produisent la réduction des sulfates et celle des oxyhydroxydes de Fe (e.g. Bloom *et al.*, 1999; Choe *et al.*, 2004; Hines *et al.*, 2004; Muresan *et al.*, 2007). Également, des processus microbiens peuvent aussi dégrader le MeHg dans les sédiments. La déméthylation est dite réductrice lorsqu'elle est effectuée par des bactéries aérobies ou anaérobies possédant l'opéron mer, soit un système d'enzymes dit « résistant au mercure », et qu'elle engendre au final du Hg élémentaire (Hg(0)), dont la mobilité dans la colonne sédimentaire est élevée, et du CH₄ (Robinson et Tuovinen, 1984; Oremland *et al.*, 1991). Elle est par contre dite oxydative lorsqu'elle engendre du Hg(II), du CO₂ et du CH₄ et est effectuée notamment par des bactéries sulfatoréductrices et méthanogènes (Oremland *et al.*, 1991; Marvin-Di Pasquale *et al.*, 1998 et 2000). Encore une fois, l'importance relative de ces deux processus de déméthylation est mal connue et pourrait avoir des conséquences importantes sur le cycle du Hg.

L'importance des processus de méthylation/déméthylation du Hg dans les sédiments est difficile à évaluer et va dépendre à la fois de la disponibilité du Hg(II) et de l'intensité de l'activité bactérienne (Ullrich *et al.*, 2001), deux facteurs qui varient fortement selon les conditions du milieu. La spéciation du Hg serait notamment un facteur primordial et tous les paramètres susceptibles de l'affecter, comme le pH, les concentrations en matière organique dissoute, de sulfure ou de polysulfures, affecteront également le taux de méthylation (e.g. Winfrey et Rudd, 1990; Gilmour *et al.*, 1992; Ullrich *et al.*, 2001; Jay *et al.*, 2002; Ravichandran, 2004). Les variations saisonnières de l'ensoleillement, et donc de la production phytoplanctonique, de la température et de la quantité de matière organique qui se dépose à l'interface eau-sédiment auront en outre une influence sur l'activité des bactéries et par conséquent sur la méthylation/déméthylation du Hg (e.g. Hines *et al.*, 2004; Choe *et al.*, 2004). Les concentrations en sulfate influenceront aussi l'activité des bactéries capables de

produire ou de dégrader le MeHg (e.g. Gilmour *et al.*, 1998; Muresan *et al.*, 2007). Il a notamment été suggéré que dans les milieux pauvres en sulfate, comme le sont entre autres les lacs du Bouclier canadien, l'augmentation de la concentration en sulfate dans les eaux de pluies, laquelle a atteint un sommet en Amérique du Nord vers le début des années 1980 due à l'activité humaine (Shannon, 1999), pourrait avoir contribué à modifier la dynamique du MeHg dans les sédiments (Gilmour *et al.*, 1992; Jeremiason *et al.*, 2006; Watras *et al.*, 2006).

L'importance de la méthylation ou de la déméthylation du Hg dans des échantillons d'eau ou de sédiment a été évaluée grâce à des expériences en laboratoire (e.g. Gilmour *et al.*, 1998; Hintelmann *et al.*, 2000; Heyes *et al.*, 2004; Hammerschmidt *et al.*, 2004). Ces expériences consistaient à incuber des échantillons auxquels étaient ajoutés du Hg ou du MeHg dont l'abondance isotopique en ^{199}Hg , ^{202}Hg ou ^{203}Hg était différente de l'abondance naturelle pour pouvoir les différencier. À partir de ces expériences, les auteurs ont estimé ce qu'ils qualifient de « potentiel » de méthylation ou de déméthylation, c'est-à-dire le pourcentage du Hg ou du MeHg ajouté qui a été transformé. Toutefois, cette méthode est imparfaite car elle entraîne une modification des conditions naturelles initiales du milieu. Ainsi, l'ajout de Hg (ou de MeHg) dans l'échantillon modifie la spéciation, tandis que les diverses manipulations expérimentales changent les caractéristiques du milieu étudié (eau ou sédiment). Une méthode alternative, davantage propice à refléter les conditions naturelles, consiste à modéliser le profil de MeHg dissous mesuré dans les eaux interstitielles des sédiments au moyen d'une équation unidimensionnelle de transport-réaction qui est résolue numériquement (Goulet *et al.*, 2007; Merritt et Amirbahman, 2008). Cette approche n'avait cependant été appliquée qu'aux sédiments d'un estuaire de la côte est américaine et de ceux du lac Saint-Pierre, un lac fluvial. Merritt et Amirbahman (2008) à partir des résultats de la modélisation a estimé une constante de taux de déméthylation de $1,1 \text{ jr}^{-1}$, une valeur dans la gamme de celles retrouvées lors des incubations de sédiments en laboratoire.

Nos connaissances sur la méthylation et la déméthylation du Hg restent encore embryonnaires et de nombreuses autres études devront encore être réalisées pour comprendre pleinement le cycle du MeHg dans les sédiments. Dans mes recherches, je me suis inspiré de l'approche des derniers auteurs cités, pour délimiter les couches de sédiments dans lesquelles du MeHg dissous est produit ou consommé dans les eaux interstitielles des sédiments riches

en carbone organique ($\geq 20\%$) d'un lac du Bouclier canadien et pour en estimer les taux net des réactions impliquant le MeHg.

1.3. Enregistrements sédimentaires des retombées atmosphériques de Hg

Plusieurs travaux relient l'évolution de la concentration en MeHg dans les poissons avec l'évolution des apports de Hg dans l'écosystème aquatique (Hammerchmidt et Fitzgerald, 2006b; Harris *et al.*, 2007; Munthe *et al.*, 2007; Sunderland *et al.*, 2010). Le suivi spatio-temporel de la contamination de l'environnement par le Hg apparaît donc essentiel pour prévenir des crises de santé publique (et écotoxicologiques), mais aussi détecter les sources de contamination, et évaluer l'efficacité des mesures anti-pollution adoptées pour réduire les émissions. Toutefois, les difficultés analytiques que posait la mesure du Hg dans l'environnement ont fait en sorte qu'il existe peu de séries temporelles de données sur la contamination de l'environnement par ce métal toxique. Par exemple, aux États-Unis et au Canada, les retombées atmosphériques de Hg avec les précipitations humides sont mesurées en continu à un nombre limité de stations depuis à peine deux décennies; selon le National Atmospheric Deposition Program des États-Unis, les retombées sont incidemment de l'ordre de 5 à 15 $\mu\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ dans les États du nord-est du pays et au sud de l'Ontario et du Québec. Les mesures des retombées atmosphériques sèches de Hg demeurent par contre beaucoup plus rares et ne sont pas effectuées régulièrement dans les programmes de monitoring. Des valeurs rapportées pour le Wisconsin et la région des monts Adirondacks suggèrent qu'elles seraient équivalentes à environ 25% du dépôt humide de Hg atmosphérique (Lamborg *et al.*, 1995; Selvendiran *et al.*, 2009).

Pour reconstituer les tendances spatio-temporelles du Hg aux échelles régionale et globale, il est de pratique assez courante de s'en remettre aux archives environnementales, notamment aux sédiments lacustres (e.g. Fitzgerald *et al.*, 1998; Biester *et al.*, 2007; Lindberg *et al.*, 2007). En Amérique du Nord en particulier, les lacs sont abondants et on peut choisir des lacs isolés dont les bassins n'ont pas été perturbés par des incendies de forêt ou des coupes de bois et où le Hg anthropique est apporté uniquement par déposition atmosphérique. Le taux d'accumulation des sédiments dans les lacs est par ailleurs souvent adéquat pour permettre de suivre l'évolution temporelle des retombées atmosphériques de Hg avec une résolution temporelle de moins de 5 ans. Ce type d'études a été réalisée dans de nombreux

lacs du nord-est des États-Unis (Kamman et Engstrom, 2002; Perry *et al.*, 2005), des états du Wisconsin et du Minnesota (Swain *et al.*, 1992; Engstrom et Swain, 1997; Engstrom *et al.*, 2007), des provinces canadiennes du Québec, de l'Ontario et des Maritimes (Lucotte *et al.*, 1995; Lamborg *et al.*, 2002a; Sunderland *et al.*, 2008; Mills *et al.*, 2009; Muir *et al.*, 2009) ou encore des régions arctiques du Canada et de l'Alaska (Landers *et al.*, 1998; Fitzgerald *et al.*, 2005; Outridge *et al.*, 2005; Muir *et al.*, 2009). Tel que soulevé par plusieurs auteurs, l'interprétation de ces profils n'est cependant pas toujours simple.

Un des principaux facteurs compliquant l'interprétation de ces enregistrements sédimentaires de Hg est la difficulté d'apprécier la quantité de Hg atmosphérique qui se dépose sur le bassin versant et qui s'ajoute éventuellement avec un délai, aux retombées atmosphériques directes à la surface du lac. En effet, il est communément admis que l'apport de Hg vers les lacs se fait à la fois par le dépôt atmosphérique direct à la surface du lac sous forme sèche ou humide mais également par les apports provenant du bassin versant (e.g. Swain *et al.*, 1992; Fitzgerald *et al.*, 2005). Les apports du bassin versant peuvent représenter ainsi entre 5 et 85% des apports totaux de Hg reçus par le lac (Grigal, 2002). Cette proportion va dépendre des caractéristiques de ce bassin versant. Ces caractéristiques peuvent être : i) la taille du bassin versant ou le rapport entre la taille du bassin et celle du lac (e.g. Swain *et al.*, 1992; Engstrom et Swain, 1997; Mills *et al.*, 2009), ii) l'inclinaison et la morphologie du bassin versant (e.g. Meili *et al.*, 2003; Kainz et Lucotte, 2006), iii) le type d'activités humaines notamment le niveau d'urbanisation et d'agriculture (e.g. Engstrom et Swain, 1997; Engstrom *et al.*, 2007), iv) le type de couvert végétal en particulier les forêts et les zones humides (e.g. Grigal, 2002; Engstrom *et al.*, 2007), v) mais aussi le contenu et la qualité de la matière organique du sol (e.g. Driscoll *et al.*, 1998; Grigal, 2002; Kainz et Lucotte, 2006). Ainsi, suivant les caractéristiques du bassin versant, entre 6 et 30% du Hg atmosphérique qui se dépose à la surface de ce bassin versant sera ensuite remobilisé vers le lac (Lamborg *et al.*, 2002a; et les références citées). En outre, le Hg atmosphérique qui se dépose sur le bassin versant peut être retenu pendant plusieurs années (voire plus) et ne s'exporter que progressivement vers le lac, ce qui aurait pour effet de retarder la réponse dans les enregistrements sédimentaires des possibles changements récents dans la déposition du Hg atmosphérique (e.g. Engstrom et Swain, 1997; Perry *et al.*, 2005; Harris *et al.*, 2007; Mills *et al.*, 2009).

Un autre facteur susceptible de perturber les enregistrements sédimentaires est la redistribution post-dépôt du Hg dans la colonne sédimentaire. Les sédiments sont un milieu dans lequel la matière organique est dégradée et où se produisent des réactions de dissolution/précipitation, des réactions acide/base et des réactions de complexation et de sorption (Van Cappellen et Gaillard, 1996). Il en découle que du Hg peut être remobilisé dans les eaux interstitielles des sédiments et migrer à travers la colonne sédimentaire. Dans les études portant sur les enregistrements sédimentaires du Hg, plusieurs auteurs présumant que ces processus ne perturbent pas ou très peu la distribution verticale du Hg dans ces sédiments (e.g. Fitzgerald *et al.*, 1998; Biester *et al.*, 2007). Cette opinion n'est toutefois pas partagée par tous. Il a notamment été suggéré que le Hg peut être associé à des phases sédimentaires très liées aux réactions de diagenèse précoce dans les sédiments tels que la matière organique, les oxyhydroxydes de Fe et de Mn et les sulfures de Fe (e.g. Gobeil et Cossa, 1993; Gagnon *et al.*, 1997; Rasmussen *et al.*, 1998; Morse et Luther, 1999; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006a), et que le profil sédimentaire de Hg pourrait donc être significativement affecté par ces réactions. Il a également été suggéré que le Hg(0) formé dans les sédiments (du à la réduction du Hg(II)) puisse migrer vers la colonne d'eau sus-jacente (Poulain *et al.*, 2004; Garcia *et al.*, 2006; Bouffard et Amyot, 2009).

Dans le cadre de cette thèse, les sédiments de trois lacs du Québec ont été utilisés pour tenter de reconstruire la chronologie des flux de dépôt du Hg d'origine anthropique à la surface de ces sédiments. Pour y arriver, nous avons analysé l'impact de la mobilité post-dépôt du Hg sur son profil sédimentaire par la modélisation des profils de Hg dissous dans les eaux interstitielles à l'aide d'une équation de transport-réaction.

1.4. Objectifs

L'objectif général de cette thèse consistait à augmenter les connaissances sur le cycle biogéochimique du mercure en milieu lacustre par le biais de mesures dans les sédiments et dans les eaux interstitielles des sédiments parmi les plus complètes et détaillées comparées aux travaux antérieurs sur la géochimie environnementale du Hg, et par une modélisation appropriée des données obtenues.

1) Déterminer le rôle des oxyhydroxydes de Fe et de la matière organique associée à ces composés en tant que phases solides potentielles auxquelles le Hg et le MeHg peuvent se lier dans les sédiments.

Le mode d'association du Hg et du MeHg avec les oxyhydroxydes de Fe authigènes et la matière organique qui y est associée a pu être clarifiée sur une base théorique rigoureuse par une approche de modélisation thermodynamique appliquée à des données du milieu naturel, plutôt que par une approche expérimentale en laboratoire.

2) Déterminer les taux nets des réactions impliquant le Hg dans les sédiments par modélisation du transport réactif du Hg dans les eaux interstitielles.

La modélisation des profils du Hg dans les eaux interstitielles d'un bassin lacustre oxygéné en permanence et dans celles d'un bassin lacustre périodiquement anoxique a permis d'identifier des zones de réactivité du Hg total dans la colonne sédimentaire, d'en déterminer les taux nets de production ou de consommation dans les eaux interstitielles et de suggérer les réactions dans lesquelles le Hg est impliqué.

3) Reconstituer les tendances temporelles au cours du dernier siècle des retombées atmosphériques de Hg d'origine anthropique dans des lacs du Québec méridional.

Le Hg ajouté aux sédiments (ou soustrait de ces derniers) lors de la diagenèse précoce a été quantifié et l'évolution chronologique des retombées atmosphériques du Hg anthropique a pu être décrite à partir de carottes préalablement datées pour deux lacs du Bouclier canadien et un lac des Appalaches.

4) Inférer le cycle du MeHg dans les sédiments riches en matière organique d'un lac oligotrophe acide du Bouclier canadien.

Les taux nets d'apparition ou de disparition du MeHg dans les eaux interstitielles et les flux de MeHg dissous à l'interface eau-sédiment ont été estimés par modélisation diagénétique cinétique pour un lac typique du Bouclier canadien. Les résultats, couplés à ceux du MeHg dans la phase solide, ont en outre servi à suggérer l'ordre de grandeur de constantes de vitesse de méthylation du Hg et de déméthylation du MeHg dans les sédiments.

2. MÉTHODOLOGIE

La démarche empruntée et les méthodes utilisées pour acquérir les résultats nécessaires à mes recherches sont décrites dans les articles présentés ci-après. J'en rappelle donc seulement les points principaux dans les paragraphes qui suivent.

2.1. Sites d'étude

Le choix des lacs et des sites de prélèvement des échantillons est une étape importante pour pouvoir atteindre les objectifs énoncés précédemment. Trois lacs de tête oligotrophes situés dans la Province de Québec (Canada) ont été retenus pour cette étude (figure 1 de l'article 2) : les lacs Tantaré et Bédard, qui font partie du Bouclier canadien et se situent dans un rayon de 40 km de la ville de Québec, et le lac Holland, situé dans les Appalaches à environ 8 km de Murdochville, petite localité où une fonderie de métaux était en activité de 1951 à 2002. Les bassins versants de ces lacs n'ont jamais été affectés par des feux de forêts ou des activités humaines, sauf celui du lac Bédard où des coupes de bois majeures ont eu lieu dans les années 30 et où une route forestière a été construite accompagnée de petites coupes de bois à la fin des années 60. Le lac Tantaré comporte quatre bassins séparés par des seuils peu profonds; mes prélèvements furent effectués dans les deux bassins les plus à l'ouest, soit les bassins A et B dont les profondeurs sont respectivement de 15 m et 22 m (voir la carte du lac Tantaré à la figure 1 de l'article 2). Ces deux bassins ont été choisis parce que les taux de sédimentation y ont été déterminés méticuleusement (Couture *et al.*, 2008) et que les conditions géochimiques de leur hypolimnion sont différentes. Au bassin A, l'hypolimnion reste oxygéné en permanence ($> 3,75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) tandis qu'au bassin B il devient saisonnièrement anoxique ($< 0,01 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$). Cet important contraste, permet donc d'examiner la diagenèse du Hg sous un plus grand éventail de conditions géochimiques. Les taux de sédimentation ont également été déterminés avec minutie aux lacs Bédard et Holland (Couture *et al.*, 2010a). Les eaux profondes des lacs Bédard et Holland deviennent périodiquement anoxiques, ce qui implique que la bioturbation des sédiments est négligeable, condition essentielle pour pouvoir déterminer les tendances chronologiques des retombées atmosphériques du Hg. Les coordonnées géographiques de chacun des lacs, leur altitude, leur pH, leur aire et celle de leur bassin versant sont données au tableau 1 de l'article 2.

2.2. Échantillonnage

Des échantillons de l'eau interstitielle des sédiments et de l'eau sus-jacente aux sédiments ont été prélevés par dialyse *in situ* avec une résolution verticale de 1 cm entre les profondeurs de 5 cm au dessus de l'interface eau-sédiment et 10 cm de profondeur sous cette interface aux bassins A et B du lac Tantaré. Douze dialyseurs ont été déployés par des plongeurs pour des périodes de trois semaines au point le plus profond des bassins en septembre 2005 et 2006 au bassin A et en septembre 2006 et en juillet 2007 lorsque les eaux profondes étaient respectivement anoxiques et oxygénées au bassin B. Trois dialyseurs (3×8 mL) ont permis de mesurer en triplicata le pH, le C organique dissous (COD), le C inorganique (CID), les anions majeurs, le sulfure ($\Sigma S(-II)$) et le soufre zérovalent ($\Sigma S(0)$). Les neuf autres dialyseurs ont été regroupés par trois pour obtenir trois échantillons de 24 mL dont 10 mL ont servi pour l'analyse du Hg total (Hg_T), 1 mL pour celle des cations majeurs, et 13 mL pour celle du MeHg.

Des carottes de sédiments ont été prélevées par des plongeurs avec des tubes en plexiglas avec un diamètre intérieur de 9,5 cm aux deux bassins du lac Tantaré et aux lacs Bédard et Holland à leur point le plus profond. Les carottes ont été extrudées dans les deux heures qui suivirent les prélèvements et sectionnées en couches de 0.5 cm entre la surface du sédiment et 10 ou 15 cm de profondeur et de 1 cm par la suite jusqu'à 30 cm de profondeur. Les échantillons ont été conservés dans une glacière, puis congelés et lyophilisés lors du retour en laboratoire. Au bassin A du lac Tantaré et aux lacs Bédard et Holland, une deuxième carotte a été prélevée, extrudée et sectionnée dans le but de mesurer ultérieurement au laboratoire le S volatilisable par acidification des échantillons (Acid Volatile Sulfide ou AVS). Les échantillons pour ces mesures ont été conservés, scellés dans des sacs plastiques individuels, eux-mêmes stockés dans un plus grand sac rempli de sédiment anoxique pour prévenir l'oxydation des échantillons.

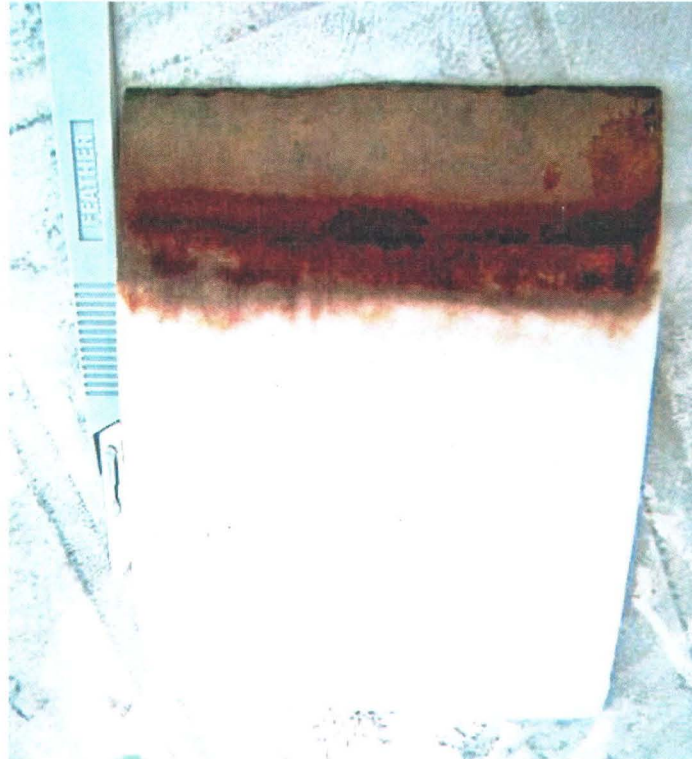


Figure 1 - Plaquette de Téflon avec en rouge-brun le dépôt de matériel authigène riche en Fe

Les oxyhydroxydes de métaux qui se forment au voisinage de l'interface eau-sédiment peuvent être prélevés en introduisant dans les sédiments pour une période prolongée des plaquettes de Téflon (Belzile *et al.*, 1989). De telles plaquettes (7,5 × 15 cm) avaient été insérées verticalement dans les sédiments par des plongeurs au fond du bassin A du lac Tantaré en octobre 1993 et furent laissées en place jusqu'en août 2006. Les oxyhydroxydes de Fe qui se forment dans les sédiments de ce bassin et se déposent normalement sur les particules de sédiments se sont aussi déposés sur les plaquettes de Téflon durant cette période. On notera qu'il n'y a pas de formation d'oxydes de Mn dans les sédiments du lac Tantaré en raison du pH acide du milieu. Une fois retirées délicatement du sédiment par des plongeurs, les plaquettes et le matériel authigène qui y est accolé, ont été rincés avec de l'eau du lac et conservés dans des contenants propres en polyéthylène. Fortin *et al.* (1993) ont montré que les oxyhydroxydes de Fe prélevés de cette manière au bassin A du lac Tantaré étaient principalement sous la forme de lépidocrocite et de ferrihydrite peu cristallisées.

2.3. Analyses

Les échantillons prélevés pour mes recherches ont été analysés en utilisant des méthodes éprouvées et en prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter leur contamination. Les méthodes de mesure du Hg_T et du MeHg sont décrites en détail dans les articles 1 et 2 présentées dans le chapitre 2 de cette thèse.

Je rappelle seulement ici que la méthode utilisée pour mesurer [Hg_T] dans l'eau est celle de Bloom et Fitzgerald (1988) telle que modifiée par Cossa *et al.* (2003); c'est une méthode similaire à la méthode standard n°1631 de l'Agence américaine de protection de l'environnement (USEPA). {Hg_T} dans les sédiments a été mesuré par spectrophotométrie d'absorption atomique après combustion des échantillons et pré-concentration du Hg sur un piège d'Au; il s'agit de la méthode standard n°7473 de l'USEPA. Les limites de détection, la précision et la justesse de ces analyses sont données dans les articles présentés ci-après.

Les mesures de MeHg en phases aqueuse et solide ont été réalisées au Centre de Nantes de l'Ifremer (France). La méthode utilisée pour mesurer [MeHg] dans les échantillons d'eau a été décrite par Cossa *et al.* (2009). Deux méthodes ont par ailleurs servi à mesurer

{MeHg} dans les sédiments. La méthode de Leermakers *et al.* (2001) adaptée par Cossa *et al.* (2002) fut utilisée pour les échantillons du bassin A du lac Tantaré. Le recouvrement moyen du MeHg dans le matériau de référence CRM-105 était de $91 \pm 8\%$. Cependant, les résultats de nos mesures ont été corrigés en fonction du recouvrement moyen pour chaque journée d'analyse. Les échantillons du bassin B ont été analysés suivant un protocole récemment mis au point à l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Ifremer) par D. Cossa et B. Averty. Selon ce protocole, une masse connue de Me^{202}Hg est ajoutée aux échantillons de sédiment sec qui sont ensuite attaqués avec HNO_3 (6N). Le MeHg ainsi lixivié du sédiment est ensuite propylé en ajoutant du tétrapropylborate de sodium, extrait avec de l'isooctane, puis, mesuré par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil couplée à un ICP-MS (spectromètre de masse couplé à un plasma inductif) de type quadripôle. Les limites de détection, la précision et la justesse de ces analyses sont données dans les articles présentés ci-après.

Les autres méthodes analytiques utilisées dans le cadre de mes recherches avaient par ailleurs déjà été décrites en détail dans des articles antérieurs, notamment ceux d'Alfaro-De La Torre et Tessier (2002) et Laforte *et al.* (2005) pour les mesures du pH, du COD, du CID et des cations et anions majeurs dans les eaux interstitielles (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Cl, SO_4) et des éléments Al, Fe, Mn, C organique (C_{org}), N, et S total dans la phase solide, ceux de Wang *et al.* (1998) pour les mesures de $\Sigma\text{S}(0)$ et de $\Sigma\text{S}(-\text{II})$, de Chappaz *et al.* (2008) pour les mesures du sulfure volatilisable et de Couture *et al.* (2008, 2010a) pour les mesures des radioéléments ^{137}Cs , ^{210}Pb et ^{214}Pb .

2.4. Prédiction thermodynamique de la spéciation du Hg et MeHg dissous

Il est précieux de connaître la spéciation chimique des éléments dans les études sur la diagenèse dans les sédiments. Lorsque connue, elle permet de calculer les indices de saturation de phases minérales spécifiques dont les constantes de solubilité sont disponibles et de choisir les coefficients de diffusion appropriés dans les modèles de transport-réaction des éléments dans les eaux interstitielles. La spéciation du Hg non méthylé (Hg_{NM}) et du MeHg ne peut cependant pas être mesurée directement en raison de leurs très basses concentrations dans les eaux naturelles. Dans ce travail, la spéciation du Hg (méthylé et non méthylé) a donc été prédite par calculs thermodynamiques. Ces calculs ont été effectués avec

le programme informatique WHAM 6 (Windermere Humic Aqueous Model; Tipping, 2002) en considérant les concentrations en Hg_{NM} (soit la différence entre les concentrations en Hg_T et celles de MeHg) et en MeHg, mais aussi le pH et les concentrations en Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Cl, SO_4 , $\Sigma S(-II)$, $\Sigma S(0)$, CO_3 , et acides humiques (HA) et fulviques (FA). La base de données de WHAM6 a été mise à jour avec les réactions présentées au tableau 2 de l'article 2 et au tableau 1 de l'article 1. Des détails concernant l'adaptation à WHAM 6 de certaines de ces réactions sont donnés à l'article 2. Il faut néanmoins avoir présent à l'esprit que certaines constantes de réactions nécessiteraient d'être mieux validées, en particulier celles impliquant la formation de complexes de Hg et de MeHg avec les sulfures, polysulfures et acides humiques et fulviques. Enfin, la possibilité de formation de complexes ternaires sulfure-Hg-matière organique (Hsu-Kim et Sedlak, 2005; Miller *et al.*, 2007) n'a pas été considérée en raison de l'indisponibilité de constantes thermodynamiques des réactions; nos prédictions de la spéciation du Hg dissous dans les eaux riches en sulfure pourraient en conséquence sous-estimer l'importance des interactions entre le Hg avec la matière organique dissoute.

2.5. Modélisation du transport réactif du Hg_T et du MeHg dissous

L'analyse des eaux interstitielles du sédiment est essentielle pour apprécier la mobilité et la réactivité des éléments traces, en l'occurrence celles du Hg_T et du MeHg, lors de la diagenèse précoce car de petites variations de concentration dans la phase solide se traduira par des variations beaucoup plus importantes dans la phase aqueuse. Des modèles dits de transport-réaction ont en outre été développés en vue d'interpréter les profils des espèces dissoutes dans les eaux interstitielles (Berner, 1980; Boudreau, 1997).

La distribution verticale du Hg_T et du MeHg dans les eaux interstitielles des sédiments résulte du transport par diffusion moléculaire, biodiffusion, bioirrigation, advection et par des réactions qui ajoutent ou enlèvent du Hg_T et du MeHg dans les eaux interstitielles. Ces différents processus et la somme des réactions peuvent être pris en compte dans un modèle cinétique de transport-réaction. Si on présume que les flux advectifs dus à l'enfouissement des sédiments, la compaction et le transport avec les eaux souterraines sont négligeables (Gallon *et al.*, 2004), on peut décrire les variations des concentrations en Hg_T ou en MeHg en

fonction du temps à l'aide de l'équation unidimensionnelle de conservation de masse suivante (Boudreau, 1997) :

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

où x représente la profondeur dans les sédiments (laquelle augmente positivement avec l'enfouissement), t le temps (s), ϕ la porosité du sédiment, $[Hg]$ la concentration du Hg_T ou du MeHg dans les eaux interstitielles (mol cm⁻³), D_s le coefficient de diffusion effectif du Hg_T ou du MeHg dans les sédiments (cm² s⁻¹), D_B le coefficient de biodiffusion (cm² s⁻¹), α le coefficient de bioirrigation (s⁻¹), $[Hg]_{\text{ierrier}}$ la concentration du Hg_T ou du MeHg dissous dans les tubes des organismes benthiques (mol cm⁻³) (laquelle est présumée égale à celle de l'eau sus-jacente aux sédiments), et R_{net}^{Hg} le taux net (mol cm⁻³ du sédiment entier s⁻¹) de la production (valeurs positives) ou de la consommation (valeurs négatives) de Hg_T ou de MeHg dans les eaux interstitielles.

Si on présume que le système est à l'état stationnaire ($\partial[Hg]/\partial t = 0$), on peut alors estimer R_{net}^{Hg} à l'aide de l'équation (2) (Boudreau, 1999) lorsque la porosité, la concentration de l'espèce considérée dans les eaux interstitielles et dans l'eau sus-jacente aux sédiments et les différents coefficients sont connus. Les détails concernant les valeurs choisies pour ces derniers sont justifiés à l'article 2.

$$R_{\text{net}}^{Hg} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\phi(D_s + D_B)\frac{\partial[Hg]}{\partial x}\right) + \phi\alpha([Hg]_{\text{ierrier}} - [Hg]) \quad (2)$$

L'équation (2) a été résolue numériquement par le programme informatique PROFILE (Berg *et al.*, 1998). Le programme détermine le nombre minimal de zones de production et de consommation de Hg dans les eaux interstitielles permettant de reproduire le profil mesuré de Hg. Utilisant le test statistique F (*F-test*), il détermine si la combinaison des zones adjacentes avec des valeurs très proches de R_{net}^{Hg} peut être réalisée sans réduire la qualité de l'ajustement, déterminée par la méthode des moindres carrés. Cette procédure

permet une sélection objective, parmi toutes les solutions possibles, de celle qui va offrir le profil le plus simple selon la profondeur de R_{net}^{Hg} et qui va expliquer le mieux le profil de Hg mesuré.

La détermination de R_{net}^{Hg} ne permet pas de connaître quelles sont les réactions qui se produisent, mais elle permet de définir dans la colonne sédimentaire des zones de production ou de consommation de Hg_T et de MeHg dissous. Selon la position de ces zones et les profils de plusieurs espèces clés de la diagenèse dans les eaux interstitielles (Fe, Mn, SO_4 , $\Sigma S(-II)$, $\Sigma S(0)$) ou dans les sédiments (Fe, Mn, C organique, AVS), il est possible d'émettre des hypothèses réalistes sur les réactions qui ont cours. Cette approche avait déjà utilisée pour apprécier le comportement du Hg_T et du MeHg dans les sédiments d'un estuaire de la côte est américaine (Merritt et Amirbahman, 2007 et 2008) et celui du MeHg dans les sédiments d'un lac fluvial (Goulet *et al.*, 2007). Elle ne l'avait cependant jamais été pour des sédiments lacustres riches en matière organique ($C_{org} > 20\%$) comme ceux des lacs du Bouclier canadien.

2.6. Validation de l'hypothèse de l'état stationnaire

Pour estimer les taux nets des réactions avec l'équation (2), nous devons présumer un état stationnaire, lequel n'est toutefois probablement jamais atteint considérant qu'il existe des changements saisonniers prononcés dans les bassins lacustres étudiés, entre autres pour la productivité biologique. On peut néanmoins concevoir un état *pseudo*-stationnaire où la vitesse nette des réactions faisant intervenir le Hg (Hg_T ou MeHg) est suffisamment rapide comparée aux changements saisonniers. Pour le vérifier, nous avons comparé le temps caractéristique des réactions impliquant Hg (τ_R), lequel est égal à $[Hg]/R_{net}^{Hg}$, avec le temps caractéristique des changements saisonniers (τ_S), que l'on suppose être de l'ordre de 75 jours au lac Tantaré. Si $\tau_S/\tau_R > 1$, alors le Hg dissous est produit ou consommé dans les eaux interstitielles dans un temps plus court que le temps caractéristique pour qu'un changement saisonnier se produise. Lorsque cette condition est remplie, il devient alors justifié de supposer un état *pseudo*-stationnaire (Boudreau, 1997; Steefel et Maher, 2009). Or, mes calculs du rapport τ_S/τ_R pour Hg_T et MeHg révèlent que ce rapport est toujours supérieur à

1, sauf dans la zone de consommation lente la plus profonde pour le MeHg au bassin B (voir tableau 2). Toutefois, tel qu'il est mentionné à l'article 2 de la thèse, les valeurs de R_{net}^{MeHg} dans cette zone sont très faibles et pourraient être des artefacts de la modélisation, et n'ont en conséquence pas été considérés dans la discussion des résultats.

Tableau 2. Rapport du temps caractéristique des réactions impliquant le Hg_T et le MeHg (τ_R) sur le temps caractéristique pour qu'un changement saisonnier se produise (τ_S), soit environ 75 jours, dans chacune des zones de réaction définies par PROFILE au bassin A du lac Tantaré, en septembre 2005 et 2006, et au bassin B du même lac, en octobre 2006 et juillet 2007. Les zones de réactions, lesquelles sont délimitées aux figures 1 et 3 pour Hg_T et MeHg, sont numérotées selon leur ordre en fonction de la profondeur.

	Date d'échantillonnage	Zone No.	Profondeur cm	τ_S / τ_R
Hg_T				
<i>Bassin A</i>				
	Septembre 2005	1	0-6,3	1,5
		2	6,3-10	3,2
	Septembre 2006	1	0-10	1,2
<i>Bassin B</i>				
	Octobre 2006	1	0-4,1	7,6
		2	4,1-10	1,4
	Juillet 2007	1	0-5,7	2,5
		2	5,7-9	12,5
MeHg				
<i>Bassin A</i>				
	Septembre 2005	1	0-4,7	8,7
		2	4,7-10	6,6
	Septembre 2006	1	0-1,2	23,8
		2	1,2-2,4	27,8
		3	2,4-5,9	4,3
		4	5,9-10	2,0
<i>Bassin B</i>				
	Octobre 2006	1	0-1,6	56,6
		2	1,6-10	0,3
	Juillet 2007	1	0-3,2	10,5
		2	3,2-10	0,9

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Interactions du Hg et du MeHg avec les oxyhydroxydes de Fe et la matière organique

L'approche adoptée pour examiner l'importance des interactions du Hg et du MeHg avec les oxyhydroxydes de Fe (Fe-ox) et la matière organique (MO) dans les sédiments s'appuie sur l'analyse d'échantillons d'eau et de matériel authigène, donc de matériel formé en milieu naturel, en l'occurrence dans les sédiments du bassin A du lac Tantaré, et sur des calculs thermodynamiques. Tous les détails de ces calculs pour Hg, MeHg et les autres éléments (Ag, As, Cd, Cu, In, Mo, Pb, Sb et Zn) sont donnés dans l'article 1 ci-après. Ci-dessous, je les résume en faisant ressortir les principales conclusions pour le Hg total et le MeHg. Pour aider à la compréhension, je livre cependant au préalable des informations de base sur la composition du matériel authigène.

3.1.1. Composition du matériel authigène

Toutes les analyses antérieures du matériel authigène prélevé dans les sédiments du bassin A du lac Tantaré (Belzile *et al.*, 1989; Fortin *et al.*, 1993) et celles de la présente étude démontrent que ce matériel est riche en Fe. Pour déterminer quels minéraux de Fe pourraient composer ce matériel, nous avons calculé l'état de saturation de diverses phases solides dans les eaux sus-jacentes aux sédiments à partir des résultats sur la spéciation des espèces dissoutes obtenus avec WHAM6. Ces calculs prédisent que les eaux sus-jacentes aux sédiments sont sous-saturées en $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{FeCO}_{3(s)}$ et $\text{FeS}_{m(s)}$, ce qui tend à suggérer que le Fe présent dans le matériel authigène se trouve plutôt sous la forme d'oxyhydroxydes de Fe(III); d'après les analyses et observations par diffraction aux rayons X et par microscopie électronique de Fortin *et al.* (1993), il s'agirait principalement de lépidocrocite et de ferrihydrite peu cristallisées. Il peut par ailleurs être souligné que les conditions légèrement acides des eaux du lac Tantaré (pH ~ 5,5) ne permettent pas la formation d'oxyhydroxydes de Mn (Laforte *et al.*, 2005).

La valeur du rapport molaire C_{org}/Fe du matériel authigène ($2,6 \pm 0,3$) indique que la matière organique (MO) constitue un composant important de ce matériel riche en Fe. La possible association entre les oxyhydroxydes de Fe et la MO, en particulier les substances

humiques (SH), est connue et cette association se fait par adsorption ou coprécipitation (Sposito, 1984; Gu *et al.*, 1994; Luider *et al.*, 2003; Schwertmann *et al.*, 2005; Satoh *et al.*, 2006). La valeur du rapport C_{org}/Fe du matériel authigène est toutefois différente de celle des sédiments de surface au site de prélèvement ($C_{org}/Fe-ox = 13$). L'écart entre ces valeurs donne à penser que seulement 20% de la MO totale du sédiment serait associée aux Fe-ox authigènes.

Le rapport molaire C_{org}/N du matériel authigène ($15,3 \pm 3,4$) est similaire à celui de la MO totale du sédiment de surface (15,5); cette observation suggère donc que la MO du matériel diagénétique est très semblable à celle du reste du sédiment. Les rapports mesurés sont beaucoup plus proches du rapport caractéristique des SH ($C_{org}/N \sim 17,5$; Buffle, 1988) que de celui du phytoplancton ($C_{org}/N \sim 6,63$; Redfield, 1934). Les rapports mesurés sont en outre très différents de ceux de milieux où la production de MO dans la colonne d'eau est importante ($C_{org}/N \sim 6,4-8,8$; Hamilton-Taylor *et al.*, 1984; Danielsson *et al.*, 1998). Par ailleurs, à partir de l'isotherme de Langmuir à $pH = 5,5$ pour l'adsorption des SH sur la goethite (Tipping, 1981), il a été estimé que la ferrihydrite adsorberait 272-768 mg de SH par g de Fe-ox, ce qui correspondrait à un rapport molaire C_{org}/Fe de 1,2-3,4 (voir le détail des calculs dans l'article 1), lequel est équivalent à celui mesuré dans le matériel authigène ($C_{org}/Fe = 2,6 \pm 0,3$). Ces résultats suggèrent en conséquence que la majeure partie de la MO retrouvée dans le matériel authigène (et dans les sédiments de surface) serait principalement des SH provenant du bassin versant, et ce, même si du matériel biologique (ex : restes de microorganismes, polymères exocellulaires) puisse aussi être inclus dans le matériel authigène prélevé avec les plaquettes de Téflon (Fortin *et al.*, 1993).

La valeur du rapport molaire $\Sigma TE/Fe$, où ΣTE est la somme des concentrations des éléments traces mesurées dans le matériel authigène, en l'occurrence Ag, As, Ca, Cd, Cu, Hg, In, MeHg, Mg, Mo, Sb, Pb et Zn (voir le tableau 3 de l'article 1) révèle que les fonctions hydroxyles ($-OH$) à la surface des Fe-ox sont en nombre suffisant pour lier tous ces éléments ($\Sigma TE/Fe = 0,0075$). De plus, en présumant que les acides fulviques (FA) et les acides humiques (HA) s'associent tous les deux dans les mêmes proportions aux Fe-ox, et que les concentrations respectives de sites de liaisons sur les FA et les HA sont respectivement de $7,1 \times 10^{-3}$ mol par g de FA et de $4,9 \times 10^{-3}$ mol par g de HA (Tipping, 1994), on peut estimer que

la concentration de sites de liaison sur les SH associés aux Fe-ox est de 0,41 mol par mol de Fe-ox si on utilise la valeur du rapport molaire C_{org}/Fe mesuré; il en découle qu'il est théoriquement possible que tous les éléments traces soient associés aux SH du matériel authigène.

Enfin, mes analyses du matériel authigène ont permis de détecter du Hg et du MeHg ($Hg/Fe = 1,3 \pm 0,3 \times 10^{-7}$, $MeHg/Fe = 6,5 \pm 1,9 \times 10^{-10}$). Des calculs d'indices de saturation suggèrent que les eaux sus-jacentes aux sédiments sont très insaturées en $HgO_{(s)}$ et en $HgS_{(s)}$. On peut ainsi considérer que le Hg contenu dans le matériel authigène sera lié par adsorption à la surface des Fe-ox ou par complexation avec la MO.

3.1.2. Adsorption du Hg et du MeHg sur les oxyhydroxydes de Fe

Je décris seulement ci-après l'approche utilisée pour traiter l'adsorption du Hg sur les oxyhydroxydes de Fe. On notera cependant que l'adsorption du MeHg et celle de divers cations (Ag, Cd, Cu, Pb et Zn) et anions (As, Mo, Sb) sur ces composés a été traitée avec une approche similaire (voir l'article 1).

Si on présume que le Hg présent dans le matériel authigène est entièrement lié aux fonctions hydroxyles des oxyhydroxydes de Fe, on peut définir une constante conditionnelle d'équilibre (K_{Fe-Hg}) pour l'adsorption du cation Hg^{2+} à la surface des Fe-ox par la relation suivante (Tessier *et al.*, 1996) :

$$K_{Fe-Hg} = \frac{\{Fe-Hg\}}{\{Fe-ox\}[Hg^{2+}]} \quad (3)$$

où $[Hg^{2+}]$ est la concentration de l'ion libre, $\{Fe-Hg\}$ la concentration du Hg associé aux Fe-ox, et $\{Fe-ox\}$ la concentration analytique des Fe-ox. Cette équation permet d'estimer une constante conditionnelle d'adsorption (${}^mK_{Fe-Hg}$) du Hg sur les Fe-ox authigènes à partir du rapport molaire mesuré Hg/Fe dans le matériel authigène, lequel est considéré égal au rapport $\{Fe-Hg\}/\{Fe-ox\}$, et l'activité du Hg^{2+} prédite par calculs thermodynamiques.

La valeur de ${}^mK_{Fe-Hg}$ obtenue peut être comparée à la valeur de la constante conditionnelle prédite par le modèle de complexation de surface (${}^pK_{Fe-M}$) contraint par nos données d'analyse pour le bassin A du lac Tantaré et par les constantes de complexation de surface intrinsèques K^{int} rapportées au tableau 4 de l'article 1. Pour calculer ${}^pK_{Fe-Hg}$, on utilise encore une fois l'équation (3) dans laquelle le rapport $\{Fe-Hg\}/\{Fe-ox\}$ est prédit par le modèle de complexation de surface. Divers modèles de complexation de surface ont été développés à ce jour, voir notamment la revue de Kulik (2009). Les plus connus sont ceux dits de « double couche » (Dzombak et Morel, 1990; Tonkin *et al.*, 2004; Mathur et Dzombak, 2006), de « capacité constante » (Schindler et Stumm, 1987) et de « triple couche » (Davis *et al.*, 1978). Dans la présente étude, le modèle « double couche » a été choisi parce qu'il est un modèle relativement simple pour lequel il existe déjà une très bonne base de données pour des anions et des cations, notamment pour Hg^{2+} , mais aussi parce que ce modèle permet de tenir compte des propriétés de la solution et que plusieurs constantes intrinsèques de complexation de surface (K^{int}) ont été validées pour la ferrihydrite faiblement cristallisée présente dans nos sédiments. Pour le calcul de ${}^pK_{Fe-Hg}$ (voir la méthode de calcul à la section 3.2.1. de l'article 1), le rapport $\{Fe-Hg\}/\{Fe-ox\}$ a été estimé par le logiciel de spéciation MINEQL⁺ (Schecher et McAvoy, 1998).

Les résultats révèlent que la valeur de ${}^pK_{Fe-Hg}$ est d'environ 20 ordres de grandeur inférieure à celle de ${}^mK_{Fe-Hg}$ (voir la figure 2 de l'article 1). Le modèle « double couche » semble donc incapable de prévoir le comportement du Hg dans les sédiments de surface du bassin A du lac Tantaré. Par contre, en ce qui concerne le MeHg, la valeur de ${}^pK_{Fe-MeHg}$ est deux ordres de grandeur supérieure à celle de ${}^mK_{Fe-MeHg}$, ce qui est contraire à la tendance observée pour les autres cations étudiés (voir la figure 2 de l'article 1). Cette observation n'est peut-être pas tout à fait étrangère à l'incertitude sur les valeurs de K^{int} pour MeHg (voir la section 3.2.1. de l'article 1). L'incertitude existant sur les valeurs des constantes de formation utilisées pour la complexation du MeHg avec les HA et les FA (voir le tableau 1 de l'article 1) constitue une autre possibilité d'erreur car les seules constantes disponibles ont été obtenues lors d'expériences en laboratoire effectuées dans des gammes de pH et de

concentration en MeHg limitées (Tipping, 2007). Par contre, tel qu'argumenté à la section 3.2.1. de l'article 1, lorsqu'on utilise d'autres valeurs de constantes de formation que celles de Tipping (2007) pour les complexes du MeHg avec les HA et les FA afin de prédire la spéciation du MeHg, ${}^m K_{Fe-MeHg}$ devient sept ordres de grandeur supérieure à ${}^p K_{Fe-MeHg}$, ce qui constitue un résultat plus conforme avec la tendance observée pour plusieurs autres cations (voir la figure 2 de l'article 1).

Les résultats de ces calculs de constantes prédites et mesurées montrent que le Hg présent dans le matériel authigène n'est pas associé directement aux fonctions hydroxyles des Fe-ox. Pour MeHg, on peut également suggérer une conclusion similaire, toutefois les incertitudes importantes sur les valeurs de K^{int} et des constantes de formation pour la complexation avec les SH ne permet pas de l'affirmer avec certitude.

3.1.3. Association du Hg et du MeHg avec la matière organique

Comme à la section précédente, je décris seulement ci-après l'approche utilisée pour traiter l'association du Hg avec la matière organique attachée aux oxyhydroxydes de Fe. On notera cependant que l'association du MeHg et celle de divers cations (Ag, Cd, Cu, In, MeHg, Pb et Zn) avec la matière organique a été traitée par une approche similaire (voir la section 3.2.2 de l'article 1).

J'ai présumé que le Hg présent dans le matériel authigène, était entièrement lié à la MO associée aux Fe-ox. Comme je l'ai fait précédemment pour l'adsorption du Hg sur les Fe-ox, j'ai comparé la valeur de la constante conditionnelle d'équilibre pour la complexation du Hg avec la MO présente dans le matériel authigène, soit K_{POM-Hg} (où *POM* représente la MO particulaire), avec la valeur de constante conditionnelle d'équilibre pour la complexation du Hg avec la MO dissoute, soit K_{DOM-Hg} (où *DOM* représente la MO dissoute). On présume alors que la MO présente dans le matériel authigène se comporte d'une manière identique à la MO dissoute (Davis, 1984).

L'expression de la constante conditionnelle d'équilibre des réactions de complexation du Hg avec la MO du matériel authigène s'écrit alors comme suit :

$$K_{POM-Hg} = \frac{\{FeLHg\}}{\{FeL\}[Hg^{2+}]} \quad (4)$$

où $\{FeL\}$ et $\{FeLHg\}$ représentent respectivement la concentration des sites de complexation et la concentration du Hg complexé avec la MO. De la même manière, on peut exprimer la constante conditionnelle d'équilibre pour la complexation du Hg avec la MO dissoute de la manière suivante :

$$K_{DOM-Hg} = \frac{[HgL^{2-r}]}{[L^-][Hg^{2+}]} \quad (5)$$

où $[HgL^{2-r}]$ et $[L^-]$ représentent respectivement la concentration du Hg complexé avec la MO dissoute et la concentration des sites libres de complexation.

La valeur de K_{POM-Hg} a été calculée en considérant que le rapport $\{FeLHg\}/\{FeL\}$ est donné en divisant le rapport moyen Hg/Fe par le rapport SH/Fe du matériel authigène; la concentration en SH est par ailleurs calculée en présumant que tout le C_{org} est sous la forme de SH ayant un contenu en C est de 50% et dont le rapport molaire $[FA]/[HA]$ est de 9 (Malcolm, 1985; Buffle, 1988). Pour calculer K_{DOM-Hg} , les concentrations en HgL^{2-r} et Hg^{2+} ont été prédites par le logiciel de spéciation WHAM6. La concentration totale de sites de complexation ($[L_T]$) a été estimée en présumant que l'abondance des sites de complexation pour les FA et HA étaient respectivement de $7,1 \times 10^{-3}$ mol par g de FA et de $4,9 \times 10^{-3}$ mol par g de HA (Tipping, 1994). Si on soustrait de $[L_T]$ la concentration de métaux complexés aux SH dissous donnée par WHAM6, on obtient alors $[L^-]$.

Les calculs effectués selon cette approche révèlent que les constantes conditionnelles d'équilibre de complexation du Hg et du MeHg avec la MO du matériel authigène et avec la MO dissoute sont égales à un ordre de grandeur près (voir la figure 3 de l'article 1). Ces résultats suggèrent que le Hg et le MeHg présents dans le matériel authigène seraient surtout complexés avec la MO associée aux Fe-ox.

3.1.4. Inférences sur l'association du Hg et du MeHg avec les Fe-ox et la MO dans les sédiments

Les concentrations en Hg et MeHg dits « authigènes » dans le sédiment ont été estimées en multipliant les rapports molaires Hg/Fe et MeHg/Fe du matériel authigène par la concentration des Fe-ox ($\{Fe-ox\}$) dans les sédiments de surface (0-0,5 cm). Les résultats (voir le détail dans la section 3.3. de l'article 1) montrent que le Hg authigène ne représente que 6% environ du Hg total mesuré dans ce sédiment de surface et que le MeHg authigène ne représente que 1,3% du MeHg sédimentaire. La part du Hg et du MeHg authigènes associés aux oxyhydroxydes de Fe dans le sédiment de surface de ce site est donc très faible.

Les valeurs relativement similaires de K_{POM-Hg} et K_{DOM-Hg} , ainsi qu'une différence de plus de 20 ordres de grandeurs entre ${}^mK_{Fe-Hg}$ et ${}^pK_{Fe-Hg}$, montrent clairement que le Hg dans le matériel prélevé sur les plaquettes de Téflon est complexé à la MO contenu dans ce matériel plutôt qu'adsorbé aux fonctions hydroxyles des Fe-ox. Cette interprétation est cohérente avec l'absence d'un pic de concentration en Hg dans les sédiments de surface fortement enrichis en Fe du bassin A du Lac Tantaré (voir la figure 4 de l'article 2) mais aussi avec l'absence de corrélation entre les profils de Hg et ceux de Fe dans les eaux interstitielles des sédiments au même site (voir la figure 2 de l'article 2). Ces observations et les calculs effectués montrent que le Hg a une forte affinité pour la MO. Toutefois, les résultats suggèrent que seulement 33% du Hg total dans ce sédiment de surface serait liée à la MO sédimentaire. Une proportion importante du Hg sédimentaire ne serait donc ni associée aux Fe-ox ni à la MO; une partie de ce Hg pourrait ainsi se trouver sous la forme de Hg élémentaire tel que suggéré récemment par Bouffard et Amyot (2009).

La grande similarité entre les valeurs de $K_{POM-MeHg}$ et $K_{DOM-MeHg}$ indique également, malgré les grandes incertitudes existant pour les constantes de complexation avec les HA et les FA, que MeHg aurait une plus forte affinité avec la MO qu'avec les fonctions hydroxyles des Fe-ox. Cette conclusion est cohérente avec l'absence de corrélation entre les profils de MeHg et ceux de Fe dans les eaux interstitielles (voir la figure 2 de l'article 2), mais en

contradiction avec un fort enrichissement en MeHg sédimentaire concomitant avec celui en Fe à la surface du sédiment (voir la figure 4 de l'article 2).

3.2. Modélisation des profils de Hg total dissous

Pour apprécier le plus justement possible la réactivité et la mobilité du Hg dans les sédiments, il est nécessaire d'étudier le Hg total dissous dans les eaux interstitielles. Après avoir estimé par calculs thermodynamiques les principales formes chimiques spécifiques du Hg dans les eaux interstitielles, les profils du Hg total dissous ($[Hg_T]$) mesurés aux bassins A et B du lac Tantaré ont été modélisés en utilisant l'équation de transport-réaction décrite à la section 2.5. Je rappelle ci-dessous les points saillants de cet effort de modélisation et les réactions potentielles impliquant le Hg dans les sédiments qui ont pu être identifiées.

3.2.1. Spéciation du Hg dissous non méthylé (Hg_{NM}) dans les eaux interstitielles

Les concentrations en Hg_T dissous mesurées dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré atteignaient au maximum 9 pM au bassin A et 40 pM au bassin B tandis que les concentrations en MeHg représentaient moins de 20% de celles du Hg_T (voir la figure 2a-d de l'article 2 et le détail des valeurs en annexe de cette thèse). Il est à noter que ces valeurs comptent parmi les plus faibles rapportées récemment pour des eaux interstitielles (Goulet *et al.*, 2007; He *et al.*, 2007; Belzile *et al.*, 2008). Les calculs de spéciation réalisés avec WHAM6 prédisent que la spéciation du Hg dissous non méthylé ($[Hg_{NM}] = [Hg_T] - [MeHg]$) est sensiblement différente dans les deux bassins (voir la figure 3a-d de l'article 2). Au bassin A, lorsque $\sum S(II)$ et $\sum S(0)$ sont indétectables, en particulier dans les eaux sus-jacentes aux sédiments, le Hg_{NM} dissous serait, selon les prédictions thermodynamiques, complexé à plus de 99,9% à la MO dissoute. Lorsqu'ils sont plus élevés que la limite de détection, les calculs prédisent que le Hg_{NM} dissous se trouverait majoritairement sous la forme de $HgS_{(aq)}$ et que seule une petite fraction (~2-3%) serait complexée à la MO dissoute. Au bassin B, par contre, les prédictions thermodynamiques sont que le Hg_{NM} dans les eaux interstitielles serait surtout complexé avec les polysulfures (lorsque $[\sum S(0)] > 0,2 \mu M$) ou avec les sulfures (lorsque $[\sum S(0)] < 0,2 \mu M$) mais très peu avec la MO dissoute, et ce, même si les concentrations en C_{org} sont cinq à dix fois plus élevées dans les eaux interstitielles du bassin B que dans celles du bassin A. C'est sur la base de ces calculs de spéciation que le coefficient de diffusion

effectif D_s ($D_s = \phi^2 D_w$; avec D_w le coefficient de diffusion; Berner, 1980) du Hg dans les eaux interstitielles a été estimé. Considérant que le Hg_{NM} dans les eaux serait en majeure partie complexé avec les sulfures et les polysulfures, nous avons adopté une valeur de D_w de $9,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 25 °C, laquelle fut proposée par Gill *et al.* (1999) pour les complexes inorganiques de Hg.

3.2.2. Modélisation cinétique des profils du Hg_T dissous

Au bassin A du lac Tantaré, qui est oxygéné en permanence, les profils du Hg_T dissous étaient similaires lors de chacune des deux périodes d'échantillonnage. Les concentrations en Hg_T variaient peu avec la profondeur et ne montraient aucune corrélation avec celles du Fe, suggérant que la diagenèse du Hg n'est pas liée à celle des oxyhydroxydes de Fe tel que discuté précédemment. Au bassin B, où se développe un hypolimnion anoxique à la fin de l'été, les profils de Hg_T dissous étaient aussi relativement similaires à chacune des deux périodes d'échantillonnage, et ce, en dépit du fait que les eaux sus-jacentes aux sédiments étaient anoxiques en octobre 2006 et oxygénées en juillet 2007. Les profils montraient ainsi des concentrations maximales dans la colonne d'eau et la décroissance de ces concentrations sous l'interface eau-sédiment en fonction de la profondeur. Les profils moyens du Hg_T dissous ont été modélisés en résolvant l'équation (2) à l'aide du programme PROFILE pour obtenir des taux nets (R_{net}^{Hg}) de production ($R_{net}^{Hg} > 0$) ou de consommation ($R_{net}^{Hg} < 0$) du Hg_T dissous. Le détail de l'estimation des valeurs de D_B et de α nécessaires pour la résolution de cette équation se trouve à la section 2.5 de l'article 2.

Au bassin A, l'ajustement des profils de $[Hg_T]$ déterminés par le logiciel PROFILE aux profils moyens mesurés est significatif ($r^2 = 0,76-0,82$). En septembre 2005 (voir la figure 1a), une zone de consommation faible en Hg_T dissous se trouve sous l'interface eau-sédiment; l'épaisseur de cette zone, laquelle se trouve au dessous d'une zone de production faible en Hg_T dissous, est de 6 cm. En septembre 2006 (voir la figure 1b), une seule zone de consommation faible en Hg_T dissous apparaît entre l'interface eau-sédiment et 10 cm de profondeur.

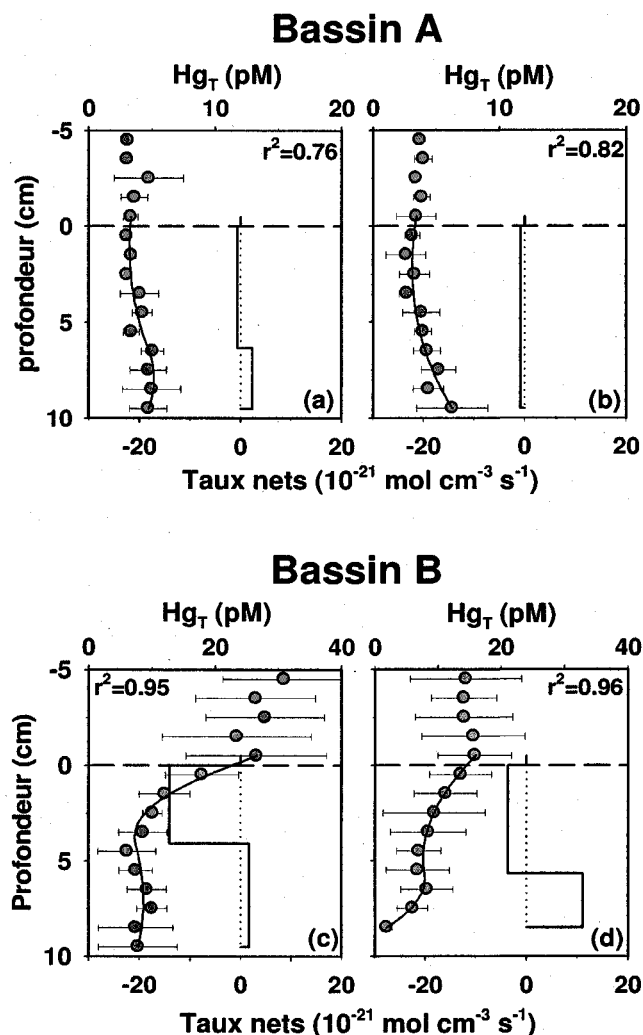


Figure 2. Profils mesurés moyens ($n=3$) de Hg_T dans les eaux interstitielles en septembre 2005 (a) et en septembre 2006 (b) au bassin A du lac Tantaré et en octobre 2006 (c) et en juillet 2007 (d) au bassin B du même lac. Les lignes qui suivent les points de mesure représentent les profils modélisés avec le logiciel PROFILE, les lignes noires indiquent les zones et les taux nets (R_{net}^{Hg}) de production (+) ou de consommation (-) du Hg_T dissous et les lignes pointillées horizontales l'interface eau-sédiment.

Au bassin B, une zone de consommation en Hg_T , plus intense en octobre 2006 lorsque les eaux de fond étaient anoxiques qu'en juillet 2007 lorsqu'elles ne l'étaient pas, a été mise en évidence pour chacune des périodes d'échantillonnage (voir la figure 1c-d). Cette zone de consommation se trouve au dessus d'une zone de production en Hg_T . Au bassin B, l'ajustement des profils modélisés aux profils mesurés ($r^2 = 0,95-0,96$) est encore meilleur qu'au bassin A. Les valeurs de R_{net}^{Hg} pour la consommation et pour la production de Hg_T dissous au bassin B sont également plus grandes qu'au bassin A (voir le tableau 4 de l'article 2) mais restent généralement plus faibles que celles qui ont été estimées dans des sédiments contaminés en Hg de l'estuaire de la Rivière Penobscot (Merritt et Amirbahman, 2007).

3.2.3. Hypothèses sur les réactions impliquant le Hg dans les sédiments

Les résultats de cette thèse ne m'ont pas permis d'identifier avec certitude les réactions responsables de la consommation ou de la production du Hg_T dissous dans les eaux interstitielles. Certaines réactions suggérées dans la littérature ont cependant pu être écartées tandis que d'autres se sont révélées comme des réactions théoriquement possibles mais elles devront être validées par des méthodes appropriées.

Ainsi, sur la base de calculs thermodynamiques, les réactions de précipitation de $HgS_{(s)}$ (cinabre et métacinabre) et de $HgO_{(s)}$ (montroydite) ont été écartées. Les eaux interstitielles sont en effet insaturées par rapport à ces deux phases minérales (voir les réactions 23 et 24 au tableau 2 de l'article 2). L'absence de précipitation de $HgS_{(s)}$ dans les sédiments du lac Tantaré riches en MO est d'ailleurs en adéquation avec les conclusions de certaines études montrant que la MO dissoute peut accroître la solubilité du cinabre et inhiber la précipitation du métacinabre (Ravichandran *et al.*, 1998 et 1999; Waples *et al.*, 2005). Tel que discuté précédemment, l'adsorption du Hg sur les oxyhydroxydes de Fe authigènes se révèle également un mécanisme peu important dans ces sédiments. En effet, les analyses du matériel authigène ont révélé que seulement 6% du Hg_T dans les sédiments serait lié aux Fe-ox authigènes (et à la MO qui y est associée) dans les sédiments du bassin A (voir section 3.1), tandis qu'au Bassin B, l'absence de Fe-ox dans le sédiment de surface à cause des conditions saisonnièrement anoxiques, exclut l'hypothèse d'une adsorption de Hg sur des Fe-ox.

L'adsorption du Hg sur les sulfures de Fe ou sa coprécipitation avec ces phases minérales sont des réactions qui ont été mises en évidence lors de travaux expérimentaux en laboratoire (Brown *et al.*, 1979; Jean et Bancroft, 1986; Jeong *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008). Divers auteurs ont également suggéré ces réactions en milieu naturel (Morse et Luther, 1999; Hammerschmidt *et al.*, 2004; Merritt et Amirbahman, 2007). Au bassin A du lac Tantaré, les eaux interstitielles étant toujours sous-saturées en sulfure de Fe amorphe ($\text{FeS}_{(\text{S})\text{m}}$; voir la réaction 37 au tableau 2 de l'article 2), une association avec du Hg avec cette phase solide est cependant à exclure. Par contre, au bassin B, il y a une zone où les eaux interstitielles sont légèrement sursaturées en $\text{FeS}_{(\text{S})\text{m}}$ et cette zone coïncide avec la zone de consommation du Hg_{T} dissous sous l'interface eau-sédiment (voir la figure 3 de l'article 2). La disparition de Hg dissous au bassin B pourrait donc être due à une association avec les $\text{FeS}_{(\text{S})\text{m}}$. Le fait que les eaux interstitielles soient sous-saturées en $\text{FeS}_{(\text{S})\text{m}}$ entre 5 et 10 cm de profondeur en juillet 2007, alors qu'il y a production de Hg_{T} dissous dans ce même intervalle de profondeur, constitue par ailleurs une observation cohérente avec cette hypothèse. Par contre, une association de Hg avec les $\text{FeS}_{(\text{S})\text{m}}$ ne pourrait pas expliquer la zone de production en Hg_{T} dissous observée en octobre 2006 au bassin B puisque les eaux interstitielles sont saturées en $\text{FeS}_{(\text{S})\text{m}}$ dans cette zone. Toutefois, il faut noter que les valeurs de $R_{\text{net}}^{\text{Hg}}$ sont très faibles dans cette zone et pourraient n'être qu'un artefact de la modélisation.

Enfin, considérant (i) que le sulfure dissous peut s'incorporer aux SH dans les sédiments (Canfield *et al.*, 1998; Einsiedl *et al.*, 2008), (ii) que la majeure partie du S présent dans les sédiments du Lac Tantaré semble être associé à la MO (Couture *et al.*, 2010b; voir aussi la section 3.2 de l'article 2) et (iii) que les groupes fonctionnels thiols des SH auraient une forte tendance à fixer le Hg (Ravichandran, 2004; Skjellberg, 2008), la séquestration du Hg_{T} dissous par la MO dans les sédiments du lac Tantaré pourrait aussi jouer un certain rôle vis-à-vis de la mobilité du Hg dans ces sédiments. Pour connaître avec certitude l'importance réelle de ces processus, des recherches supplémentaires devront toutefois être entreprises dans les meilleurs délais. En déterminant, puis, en comparant la spéciation du S dans les sédiments des deux bassins, notamment le S organique et le S sous forme d'AVS et de pyrite, nous aurions une idée plus précise des interactions entre Hg, S et MO.

3.3. Interprétation des profils de Hg_T dans les sédiments

Les profils des concentrations en Hg_T dans les sédiments lacustres reflèteraient les variations historiques des retombées atmosphériques du Hg d'origine anthropique (e.g., Fitzgerald *et al.*, 1998; Biester *et al.*, 2007; Lindberg *et al.*, 2007). Toutefois, Rasmussen (1994) suggère que l'interprétation de ces profils pourrait se révéler plus complexe. Ainsi, les profils de $\{Hg_T\}$ sont façonnés, non seulement par les retombées atmosphériques de Hg, mais aussi par les réactions diagénétiques pouvant se dérouler dans les sédiments, par les variations du taux d'accumulation des sédiments au site d'étude, par des processus physiques spécifiques à chaque lac et par des apports variables en Hg provenant du bassin versant. Ci-dessous, j'explique de quelle façon les profils chronologiques du dépôt de Hg anthropique dans les sédiments des lacs étudiés ont été reconstitués et je discute par la suite leur signification.

3.3.1. Redistribution post-dépôt du Hg_T dans la colonne sédimentaire

Si on considère que le mélange des particules de sédiment est négligeable et que les réactions de production/consommation de Hg_T dissous sont étroitement couplées à des réactions de remobilisation/fixation, on peut calculer pour une profondeur donnée, lorsqu'on connaît R_{net}^{Hg} , la concentration en Hg_T ajouté aux sédiments (ou perdu par ces derniers) en raison de la diagenèse, soit $\{Hg_{diag}\}$ (Laforte *et al.*, 2005) :

$$\{Hg_{diag}\} = \int_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^{Hg}}{mv_s} dx \approx \sum_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^{Hg}}{mv_s} \Delta x \quad (6)$$

où x_i est la profondeur de la couche de sédiment, m la masse volumique du sédiment pour l'échantillon humide ($g\ cm^{-3}$), et v_s la vitesse de sédimentation ($cm\ s^{-1}$).

Les résultats de ce calcul montrent que les effets de la diagenèse précoce sur le profil sédimentaire de Hg_T sont très faibles. Ainsi, au bassin A, $\{Hg_{diag}\}$ représente systématiquement moins de 1% de $\{Hg_T\}$, tandis qu'au bassin B $\{Hg_{diag}\}$ représente au maximum 3,8% de $\{Hg_T\}$ à environ 5 cm de profondeur. En considérant que la précision

analytique des mesures de Hg_T dans les sédiments est de l'ordre de 5%, on peut en conclure que la redistribution post-dépôt du Hg_T dans les sédiments du lac Tantaré est pratiquement négligeable et n'influence pas ou très peu les profils selon la profondeur de $\{Hg_T\}$. Les profils reflètent donc fidèlement les variations de la concentration en Hg_T dans les particules lors de leur dépôt à l'interface eau-sédiment et peuvent en conséquence être utilisés pour reconstituer la chronologie de la contamination de l'environnement par le Hg au lac Tantaré.

3.3.2. Tendances temporelles du dépôt de Hg d'origine anthropique

En supposant que la redistribution post-dépôt du Hg dans la colonne de sédiment aux lacs Bédard et Holland est négligeable comme au lac Tantaré, les variations chronologiques du dépôt de Hg d'origine anthropique dans chacun des lacs étudiés pour cette thèse ont été reconstituées à partir des profils de $\{Hg_T\}$ en utilisant les données sur l'âge des sédiments et les taux d'accumulation déterminés dans une précédente étude (Couture *et al.*, 2010a). Le flux de Hg d'origine anthropique qui se dépose à la surface des sédiments ($J_{Cor}^{Hg-Anth}$) a été estimé par la relation suivante :

$$J_{Cor}^{Hg-Anth} = \omega \times (\{Hg_T\} - \{Hg_T\}_{1850}) \times \left(\frac{I_{Atm}^{210Pb}}{I_{Sed}^{210Pb}} \right) \quad (7)$$

où $\{Hg_T\}_{1850}$ est la concentration de Hg préindustriel supposée égale à la concentration moyenne de $\{Hg_T\}$ sous l'horizon de l'année 1850, ω le taux d'accumulation des sédiments ($g\ cm^{-2}\ a^{-1}$), I_{Sed}^{210Pb} l'inventaire de ^{210}Pb en excès ($^{210}Pb_{ex}$) dans les carottes sédimentaires, I_{Atm}^{210Pb} l'apport atmosphérique cumulatif ^{210}Pb dans la colonne de sédiment, lequel est présumé identique à l'inventaire de $^{210}Pb_{ex}$ dans les sols du bouclier précambrien dans l'est de l'Ontario (Cornett *et al.*, 1984). Le terme $(\{Hg_T\} - \{Hg_T\}_{1850})$ permet d'obtenir la concentration du Hg d'origine anthropique et le rapport $I_{Atm}^{210Pb} / I_{Sed}^{210Pb}$ sert à corriger le flux pour des processus spécifiques à chaque bassin lacustre, notamment les transports latéraux de sédiments et donc de Hg (« focusing ») et la perte de matériel par l'exutoire des lacs (Kada et Heit, 1992). Cette correction, communément appliquée dans plusieurs études (e.g. Engstrom

et Swain, 1997; Lamborg *et al.*, 2002a; Perry *et al.*, 2005; Sunderland *et al.*, 2008; Muir *et al.*, 2009), suppose toutefois que le transport du Hg et du ^{210}Pb s'effectue d'une manière similaire en milieu lacustre, ce qui est vraisemblable compte tenu de leur forte tendance à s'associer aux particules.

Les profils chronologiques de $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ reconstitués pour les bassins A et B du lac Tantaré sont très similaires entre eux (voir figure 2a ci-dessous), ce qui tend à démontrer la pertinence de la correction avec les inventaires de ^{210}Pb (les profils non corrigés sont montrés à la figure 6a de l'article 2). Depuis la fin du 19^{ème} siècle, $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ a augmenté régulièrement, atteint un sommet au cours des années 70, puis a diminué légèrement jusqu'à aujourd'hui. Le flux actuel est d'environ $12 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$, ce qui est supérieur au flux de dépôt atmosphérique de Hg dans le sud du Québec ($\sim 2-4 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$) estimé par des mesures ponctuelles dans les précipitations (VanArsdale *et al.*, 2005; NADP, 2010). L'écart constaté suggère qu'une partie du Hg d'origine anthropique qui se dépose aux bassins A et B du lac Tantaré provient du bassin versant, ce qui est en accord avec les conclusions d'autres études (e.g. Swain *et al.*, 1992; Fitzgerald *et al.*, 2005). Par ailleurs, la diminution de $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ depuis les années 80 est également conforme à ce qui a été observé dans un certain nombre de travaux sur des sédiments lacustres en Amérique du Nord (Engstrom et Swain, 1997; Kamman et Engstrom, 2002; Perry *et al.*, 2005; Muir *et al.*, 2009). Cette diminution serait surtout le fait d'une réduction à la source des émissions de Hg anthropique dans l'atmosphère en Amérique du Nord qui résultent notamment d'améliorations technologiques dans les centrales de production d'énergie au charbon, les fonderies ou les incinérateurs (Pacyna *et al.*, 2006).

Au lac Bédard, le profil de $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ est moins régulier que ceux obtenus aux bassins A et B du lac Tantaré (figure 2) et les valeurs de $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ y sont significativement plus faibles. Les différences observées suggèrent que les effets du bassin versant sur les apports du Hg dans les sédiments des deux lacs diffèrent. Les valeurs plus faibles de $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ au lac Bédard comparées à celles du lac Tantaré peuvent être le fait de la taille du bassin versant beaucoup plus faible au lac Bédard, ou encore de la végétation différente couvrant les bassins versants

des deux lacs. La végétation au lac Bédard est typique de celle de la forêt boréale (<http://www.ffgg.ulaval.ca/index.php?id=346>) tandis que celle du lac Tantaré est plus variée et davantage typique d'une forêt mixte de feuillus et de conifères (Payette *et al.*, 1990). En effet, comme mentionné dans l'introduction, la fraction du Hg provenant du bassin versant qui s'accumule dans un lac serait fortement influencée, non seulement par la taille et la morphologie du bassin versant, mais aussi par le type de végétation, la composition du sol et les perturbations du bassin versant (e.g. Grigal, 2002; Engstrom *et al.*, 2007; Mills *et al.*, 2009). Ainsi, la construction d'un chemin forestier sur le bassin versant du lac Bédard au cours des années 1960 pourrait être la cause de la présence des plus fortes valeurs de $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ vers 1970 (figure 2b).

En ce qui concerne le lac Holland, nous avons proposé, en comparant le profil reconstitué de $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ (figure 2c) à l'histoire de la fonderie de Murdochville, que cette dernière y fût une source importante de Hg pendant plusieurs décennies. Cette fonderie a entrepris ses activités au début des années 50 et sa productivité s'est accrue progressivement au cours des quatre décennies subséquentes. Elle a par la suite cessé ses opérations pendant quelques années, puis les a reprises entre 1989 et 2002, après qu'aient été implantés des procédés moins polluants permettant de réduire les émissions de contaminants dans l'atmosphère (Aznar *et al.*, 2008). Les valeurs de $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ ont augmenté lentement au cours de la première moitié du 20^{ième} siècle et plus rapidement après l'ouverture de la fonderie au début des années 1950, atteignant un sommet au milieu des années 1990, puis diminuant fortement par la suite. Cette chronologie est donc cohérente pour l'essentiel avec ce que l'on connaît de l'histoire de la fonderie de Murdochville. Le décalage de quelques années entre la période où les émissions de la fonderie étaient les plus fortes (milieu des années 1980) et celle où $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ a atteint un sommet (milieu des années 1990) pourrait être dû au fait que le Hg anthropique déposé sur le bassin versant est pu être retenu pendant un certain temps dans la végétation et les sols avant d'être finalement exporté vers le lac (Perry *et al.*, 2005; Harris *et al.*, 2007; Mills *et al.*, 2009).

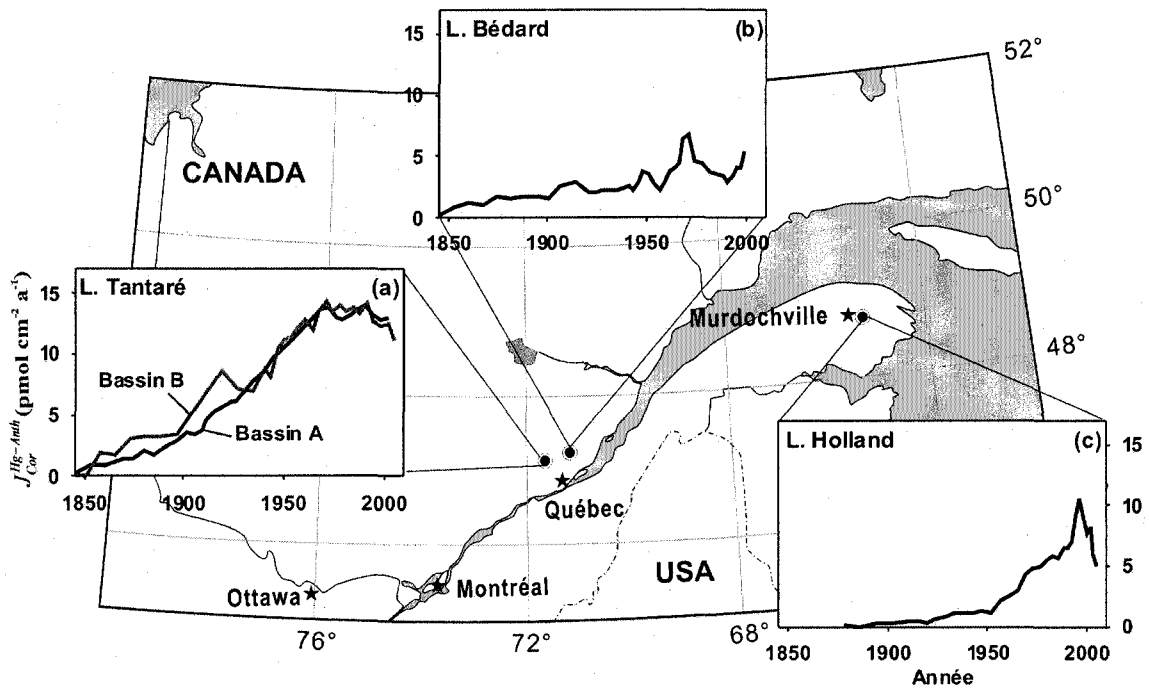


Figure 3. Reconstitution chronologique du dépôt de Hg d'origine anthropique aux lacs Tantaré (bassins A et B), Bédard et Holland.

3.4. Cycle du MeHg dans les sédiments du lac Tantaré

Afin de mieux comprendre le comportement du MeHg dans les sédiments lacustres, les profils de MeHg dissous dans les eaux interstitielles du lac Tantaré ont été modélisés avec l'équation de transport-réaction. Cet effort m'a permis d'estimer des taux nets de réaction impliquant le MeHg dissous dans les sédiments de ce lac, de suggérer les réactions spécifiques dans lesquelles le MeHg est impliqué et de prédire le flux net de MeHg à l'interface eau-sédiment. Enfin, des constantes de taux de méthylation et de déméthylation ont été calculées à partir des profils de {MeHg} et des résultats de la modélisation des profils de [MeHg].

3.4.1. Modélisation cinétique des profils de MeHg dissous

Les concentrations en MeHg dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré varient entre la limite de détection et 1,3 pM au bassin A et entre la limite de détection et 10 pM au bassin B et représentent généralement moins de 20% du Hg_T dissous. Les calculs de spéciation réalisés avec WHAM6 prédisent par ailleurs que les principales espèces de MeHg dans les eaux interstitielles sont $MeHgSH$ et $MeHgS^-$ et que seulement 2-4% du MeHg total dissous serait complexé avec les substances humiques.

Pour connaître les taux nets (R_{net}^{MeHg}) de production ou de consommation de MeHg dissous dans les sédiments, les profils moyens obtenus pour chacune des dates d'échantillonnage ont été modélisés de la même manière que ceux de Hg_T , c'est-à-dire en résolvant l'équation (2) à l'aide du programme PROFILE. Pour le calcul de la concentration moyenne de MeHg ($n=3$), j'ai présumé que [MeHg] était égale à la moitié de la limite de détection lorsque les concentrations étaient indétectables. Les zones de production et de consommation de MeHg dissous qui ont été identifiées sont illustrées à la figure 3 ci-dessous. Les valeurs exactes des taux de réaction sont par ailleurs données au tableau 4 de l'article 2.

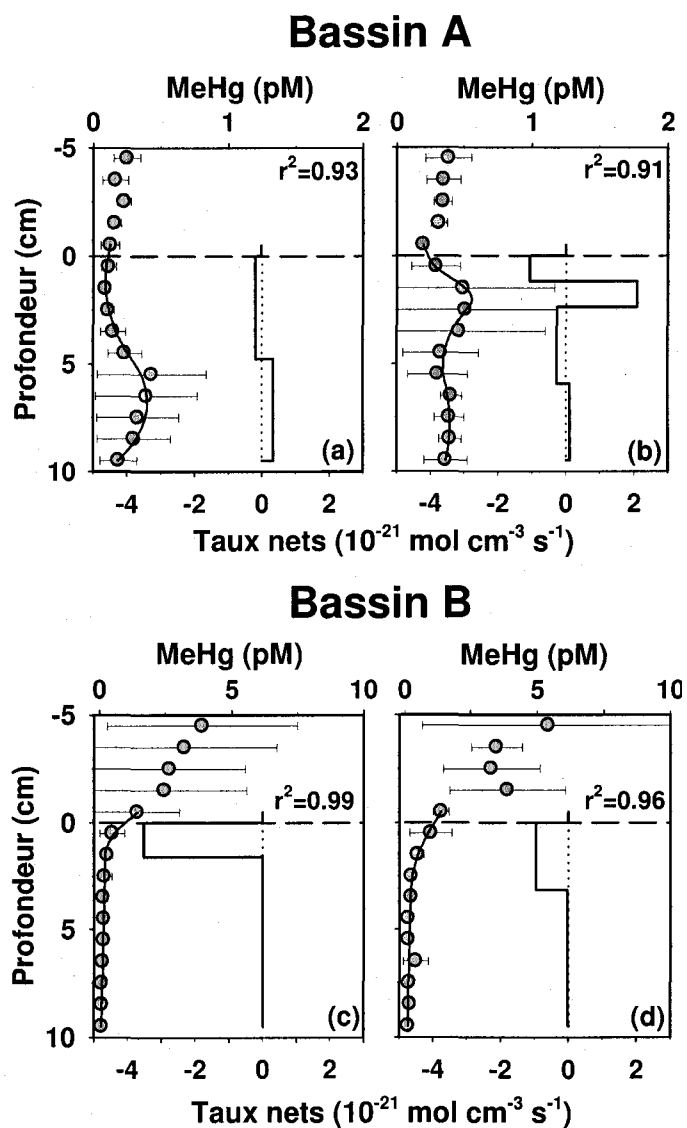


Figure 4. Profils mesurés moyens ($n=3$) de MeHg dans les eaux interstitielles en septembre 2005 (a) et en septembre 2006 (b) au bassin A du lac Tantaré et en octobre 2006 (c) et en juillet 2007 (d) au bassin B du même lac. Les lignes qui suivent les points de mesure représentent les profils modélisés avec le logiciel PROFILE, les lignes noires indiquent les zones et les vitesses nettes (R_{net}^{MeHg}) de production (+) ou de consommation (-) du MeHg dissous et les lignes pointillées horizontales l'interface eau-sédiment.

Au bassin A en septembre 2005, le logiciel PROFILE suggère une zone de consommation de MeHg dissous entre l'interface eau-sédiment et 5 cm de profondeur et une zone de production entre 5 et 10 cm de profondeur (voir la figure 3a). Au même bassin en septembre 2006, quatre zones sont suggérées par PROFILE, dont deux zones de production et deux zones de consommation (voir la figure 3b). Toutefois, l'écart-type élevé de la concentration moyenne en [MeHg], en particulier entre 0 et 5 cm de profondeur, reflète une importante hétérogénéité spatiale à cette date d'échantillonnage, laquelle est probablement due à des variations locales de l'activité des animaux benthiques. Lorsque les trois profils obtenus en septembre 2006 sont modélisés séparément (voir la figure 5 de l'article 2), les résultats révèlent pour deux d'entre eux, comme pour la modélisation du profil obtenu en septembre 2005, une seule zone de consommation de MeHg dissous au dessus d'une zone de production, alors que pour le dernier profil, ils révèlent une zone de production de MeHg dissous, entre 1 et 3 cm de profondeur, comprise entre deux zones de consommation de MeHg dissous.

Au bassin B, la modélisation des profils moyens de [MeHg] fait ressortir pour les deux périodes d'échantillonnage une zone de consommation en MeHg dissous en surface au dessus d'une zone de consommation très faible (figure 3c-d). Il est à noter que les valeurs de R_{net}^{MeHg} prédites par PROFILE dans les sédiments du lac Tantaré, autant pour la production que pour la consommation de MeHg dissous (voir le tableau 4 de l'article 2), sont généralement moins élevées que celles retrouvées avec une méthode similaire au lac St-Pierre (Goulet *et al.*, 2007) et dans l'estuaire de la rivière Penobscot (Merritt et Amirbahman, 2008).

3.4.2. Estimations des flux actuels de MeHg à l'interface eau-sédiment

Le taux actuel d'accumulation du MeHg à la surface des sédiments (J_{Acc}^{MeHg}) est égal à la somme des flux de MeHg dissous à travers l'interface eau-sédiment par diffusion moléculaire (J_D^{MeHg}), bioirrigation (J_I^{MeHg}) et bioturbation (J_B^{MeHg}), lesquels sont donnés par PROFILE, et du flux de dépôt du MeHg solide à l'interface eau-sédiment (J_{Dep}^{MeHg}) qui s'obtient en multipliant {MeHg} dans l'échantillon du sédiment de surface (75 pmol g⁻¹ au bassin A et 14 pmol g⁻¹ au bassin B) par le taux d'accumulation des sédiments ω :

$$J_{Acc}^{MeHg} = J_{Dep}^{MeHg} + J_D^{MeHg} + J_I^{MeHg} + J_B^{MeHg} \quad (8)$$

Les valeurs des différents flux de MeHg pour chacun des bassins du lac Tantaré sont données au tableau 5 de l'article 2. Au bassin A, les flux de MeHg dissous sont positifs (donc de la colonne d'eau vers le sédiment) en septembre 2005 et négatifs en septembre 2006. Cependant, dans tous les cas, ces flux représentent au plus 2-3% de J_{Acc}^{MeHg} . La presque totalité du flux actuel de MeHg à l'interface eau-sédiment serait donc due à son dépôt avec les particules. Au bassin B, où la bioirrigation et la biodiffusion sont négligeables étant donné l'anoxie saisonnière des eaux profondes, le flux de MeHg dissous par diffusion moléculaire est positif pour les deux périodes d'échantillonnage avec des valeurs qui sont du même ordre que celles du flux de dépôt du MeHg particulaire. Ainsi, le MeHg que l'on retrouve dans les sédiments de surface des bassins A et B du lac Tantaré proviendrait pour l'essentiel de la colonne d'eau sus-jacente; ces sédiments agiraient donc comme un puits de MeHg pour la colonne d'eau sus-jacente.

3.4.3. Hypothèses sur les réactions impliquant le MeHg dans les sédiments

Des hypothèses sur les réactions impliquant le MeHg dans les sédiments peuvent être émises en combinant l'information acquise précédemment sur la localisation des zones de production et de consommation de MeHg dissous dans la colonne de sédiment, les données sur la distribution du MeHg dans la phase solide ainsi que des comparaisons avec les profils d'autres espèces en phase aqueuse (Fe, SO_4 , $\Sigma S(-II)$) et en phase solide (Fe, C_{org} , S_T et AVS). Comme montré à la figure 4 de l'article 2, les profils de MeHg dans les sédiments des bassins A et B du lac Tantaré sont différents. Au bassin A, la couche de sédiment de surface enrichie en Fe est également enrichie en MeHg. Les teneurs atteignent 75 pmol g^{-1} en surface (0-0,5 cm), diminuent abruptement jusqu'à 2 cm de profondeur, puis demeurent relativement peu élevées sous cette profondeur. Par contre, au bassin B, les teneurs demeurent peu élevées, atteignant au plus 20 pmol g^{-1} à 6 cm de profondeur.

La sorption du MeHg sur les Fe-ox, un processus souvent invoqué dans la littérature (e.g. Bloom *et al.*, 1999; Heyes *et al.*, 2004; Hammerschmidt *et al.*, 2004), ne peut toutefois pas expliquer l'enrichissement en MeHg dans les sédiments du bassin A. Comme discuté à la section 3.1.4., les Fe-ox ont une influence très mineure dans la mobilité du Hg et du MeHg

dans les sédiments de surface du Bassin A. Par ailleurs, puisque le MeHg dans les sédiments de surface du bassin A proviendrait essentiellement du dépôt de MeHg particulaire à l'interface eau-sédiment et qu'il est peu probable que le taux de dépôt ait augmenté de manière aussi abrupte au cours des 25 dernières années, on peut penser que la forte diminution de la teneur en {MeHg} dans les sédiments du bassin A entre l'interface eau-sédiment et 2 cm de profondeur soit due à un processus de déméthylation du Hg. Une telle interprétation a été également suggérée dans d'autres études (Hines *et al.*, 2004; He *et al.*, 2007; Rydberg *et al.*, 2008).

Au bassin B, la zone de disparition du MeHg dissous sous l'interface eau-sédiment pourrait s'expliquer par l'adsorption du MeHg sur des sulfures de Fe (Miller, 2006), car les eaux interstitielles sont légèrement sursaturées en $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ dans cette zone. Une telle explication ne permet toutefois pas de rendre compte de la consommation très lente de MeHg dissous plus en profondeur dans les sédiments du bassin B en juillet 2007, puisque les eaux interstitielles étaient sous saturées en $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ à cette époque, néanmoins les valeurs très faibles de $R_{\text{net}}^{\text{MeHg}}$ pourraient n'être que des artefacts de la modélisation. Également, on ne peut exclure la possibilité que la disparition du MeHg dissous sous l'interface eau-sédiment au bassin B soit le résultat de la formation de complexes entre le MeHg et des groupes fonctionnels de S réduit associés à la MO. En effet, une telle éventualité a été proposée dans la littérature (Hintelmann *et al.*, 1997; Karlsson et Skjellberg, 2003) et les sédiments des bassins A et B du lac Tantaré ont des teneurs élevées en S total dont une fraction importante serait constituée de S organique (Couture *et al.*, 2010b). Enfin, des processus biotiques de déméthylation pourraient également expliquer ces zones de disparition de MeHg dissous (e.g. Oremland *et al.*, 1991; Marvin-Di Pasquale *et al.*, 2000; Benoit *et al.*, 2003).

Les zones de production de MeHg dissous, lesquelles sont uniquement présentes dans les sédiments du bassin A (voir la figure 3 ci-dessus et la figure 5 de l'article 2), se situent à des profondeurs où le sulfate est consommé (voir la figure 2 de l'article 2). Cette observation suggère que la méthylation du Hg par les bactéries sulfato-réductrices est un processus effectif dans les sédiments du bassin A; un tel processus a été reconnu dans plusieurs études au cours des dernières décennies (e.g. Olson et Cooper, 1974; Compeau et Bartha, 1985; Gilmour *et al.*, 1992; King *et al.*, 2001). Les différences observées entre les profils de MeHg

dissous au Bassin A pourraient ainsi être dues en partie à des variations à petite échelle spatiale de l'activité des bactéries sulfato-réductrices. Ces zones de production de MeHg dissous pourraient aussi être dues aux processus de désorption ou de dissolution des particules solides auxquelles MeHg est lié, toutefois nous n'avons pas d'évidences que ces mécanismes aient de l'importance dans ces sédiments du bassin A. Au bassin B, la réduction du sulfate se produisait exclusivement dans la colonne d'eau pendant les deux périodes d'échantillonnage, ce qui suggère que la méthylation du Hg serait absente des eaux interstitielles mais possiblement présente dans la colonne d'eau sus-jacente. Les très faibles valeurs de [MeHg] dans les eaux interstitielles du sédiment associées à des valeurs plus fortes dans la colonne d'eau sus-jacente constituent une observation cohérente avec cette hypothèse.

3.4.4. Calculs de constantes de méthylation et de déméthylation

Les résultats de cette thèse ont enfin permis de proposer des valeurs de constantes de taux de méthylation ou de déméthylation dans les sédiments du lac Tantaré. Celles-ci ont été estimées en utilisant le profil de MeHg sédimentaire mais aussi les valeurs de R_{net}^{MeHg} .

Tout d'abord, en connaissant l'âge des sédiments (t) et en présumant une réaction de premier ordre, une constante de taux de déméthylation (k) a été estimée à partir de la diminution abrupte de MeHg sédimentaire entre l'interface eau-sédiment et 2 cm de profondeur au bassin A et de l'équation suivante :

$$\{MeHg\} = \{MeHg\}_{t=0} \cdot e^{-kt} \quad (9)$$

avec $\{MeHg\}_{t=0}$ qui représente la concentration de MeHg particulaire au temps $t=0$ c'est-à-dire dans l'échantillon de surface. La valeur de la constante k estimée avec le profil de MeHg sédimentaire est de $7 \times 10^{-5} \text{ j}^{-1}$ environ et est similaire à celles calculées par la même méthode en utilisant des données disponibles dans la littérature pour d'autres lacs ($4-6 \times 10^{-5} \text{ j}^{-1}$; Hines *et al.*, 2004; Rydberg *et al.*, 2008).

Des constantes de taux de méthylation ou de déméthylation ont également été calculées à partir des valeurs de R_{net}^{MeHg} qui peut être exprimé par l'équation suivante :

$$R_{net}^{MeHg} = R_{ads}^{MeHg} + R_{demethyl}^{MeHg} + R_{methyl}^{Hg} \quad (10)$$

où R_{ads}^{MeHg} représente le taux de disparition de [MeHg] par adsorption sur les Fe-ox, les sulfures de Fe et la matière organique, R_{methyl}^{Hg} le taux de méthylation et $R_{demethyl}^{MeHg}$ le taux de déméthylation.

Si on présume que R_{methyl}^{Hg} et R_{ads}^{MeHg} sont négligeables dans la zone de consommation de MeHg dissous juste sous l'interface eau-sédiment, des constantes de taux de déméthylation variant entre 0,04 et 0,8 j^{-1} ont pu être estimées à l'aide de l'équation (4) de l'article 2. Ces valeurs de constantes de taux de déméthylation obtenues à partir des mesures de terrain sont plus faibles que celle estimée pour les sédiments contaminés en Hg de l'estuaire de la rivière Penobscot (1,1 j^{-1} ; Merritt et Amirbahman, 2008), mais sont comparables à celles obtenues lors d'expériences récentes en laboratoire (0,02-0,5 jr^{-1} ; Hintelmann *et al.*, 2000; Rodriguez Martin-Doimeadios *et al.*, 2004; Eckley *et al.*, 2005). Au bassin A, la différence importante entre la valeur de la constante du taux de déméthylation estimée à partir du profil de {MeHg} ($7 \times 10^{-5} j^{-1}$) et celle estimée à partir des valeurs de R_{net}^{MeHg} (0,04-0,3 j^{-1}) suggère que le MeHg dans la phase solide n'est pas en équilibre avec le MeHg dans les eaux interstitielles, peut-être parce que le MeHg en phase solide est en partie incorporé dans une phase biotique ou est fortement lié aux particules de sédiments. Le faible taux de déméthylation du MeHg de la phase solide pourrait en outre expliquer la préservation du MeHg dans les zones plus profondes du sédiment.

Si on présume maintenant que R_{ads}^{MeHg} et $R_{demethyl}^{MeHg}$ sont négligeables dans la zone de production de MeHg dissous du bassin A, laquelle se trouve sous la zone de consommation, des constantes de taux de méthylation variant entre 0,006 et 0,1 j^{-1} ont été estimées à l'aide de l'équation (5) de l'article 2. Ces valeurs de constante de taux de méthylation obtenues à partir des mesures de terrain sont similaires à celles que l'on peut retrouver à partir des expériences de laboratoire (0,001-0,09 j^{-1} ; Hintelmann *et al.*, 2000; Rodriguez Martin-Doimeadios *et al.*, 2004; Eckley *et al.*, 2005).

4. CONCLUSION

Une réalisation notable de cette thèse a consisté à modéliser le transport et la réactivité du Hg total et du MeHg dans les eaux interstitielles des sédiments du lac Tantaré. Mes recherches contrastent ainsi avec la plupart des études antérieures dans lesquelles seules des données sur le Hg en phase solide étaient rapportées, ou encore, dans lesquelles des données sur le Hg étaient rapportées pour les eaux interstitielles mais n'étaient qu'interprétées de façon qualitative.

Ici, j'ai quantifié pour la première fois les taux nets des réactions produisant ou consommant du Hg_T et du MeHg dissous dans les eaux interstitielles des sédiments d'un lac du Bouclier canadien. Sur la base des taux nets des réactions impliquant le Hg_T, j'ai pu par la suite démontrer que la redistribution post-dépôt du Hg_T était négligeable dans la colonne de sédiment des bassins A et B du lac Tantaré, l'un étant oxygéné en permanence et l'autre pas. Sur la base des taux nets des réactions impliquant le MeHg, j'ai pu estimer l'ordre de grandeur des constantes de vitesse des réactions conduisant à la formation ou à la dégradation du MeHg dans les sédiments. À quelques exceptions près, de telles valeurs n'avaient été obtenues jusqu'ici que lors d'expériences en laboratoire ne reproduisant pas parfaitement le milieu naturel. Dans l'ensemble, cependant, mes résultats suggèrent que les sédiments du lac Tantaré seraient davantage un site de déméthylation plutôt que de méthylation du Hg. Ils révèlent en outre que le MeHg contenu dans les sédiments de surface riches en matière organique des bassins A et B du lac Tantaré n'est pas ou peu produit *in situ* dans les sédiments mais provient pour l'essentiel de la colonne d'eau sus-jacente.

Une autre des réalisations notables de cette thèse a été de mettre en évidence à partir de mesures en milieu naturel, donc reflétant les conditions *in situ* et non lors d'expériences en laboratoire, que l'adsorption du Hg et du MeHg sur les oxyhydroxydes de Fe qui se forment dans les sédiments près de l'interface eau-sédiment est peu effective à un pH de 5,6. Le Hg et le MeHg se complexent par contre avec la MO naturellement associée aux oxyhydroxydes de Fe dans les sédiments. La part du Hg et du MeHg associés aux oxyhydroxydes de Fe et à la MO liée à ces composés dans les sédiments serait néanmoins très faible; elle équivalait à notre site d'étude au maximum à 6% pour le Hg et à 1,3% pour le MeHg. Nos mesures établissent par ailleurs, qu'en dépit de l'affinité effective du Hg pour la MO, seulement un

tiers environ du Hg dans les sédiments de surface du lac Tantaré serait complexé à cette dernière.

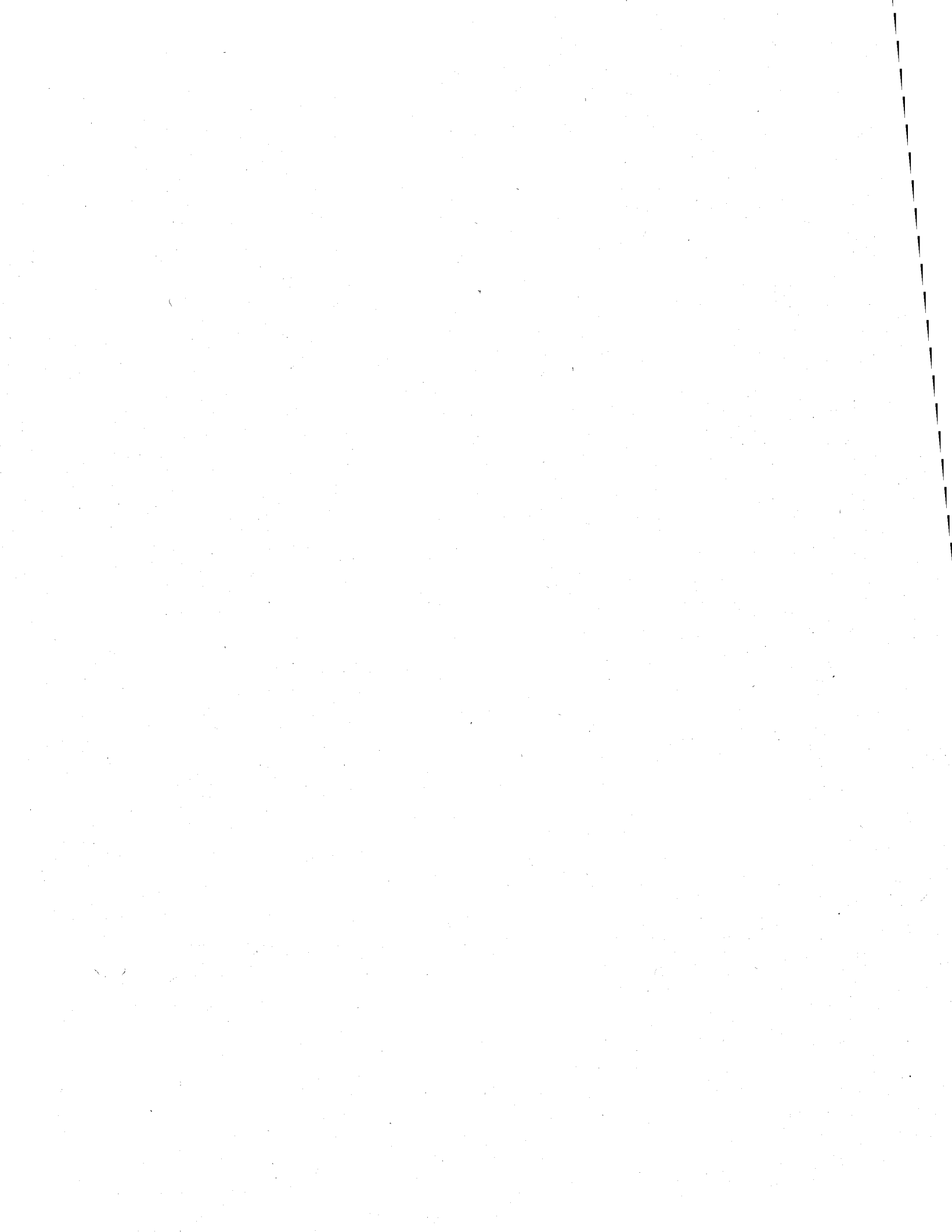
Enfin, les travaux de cette thèse ont permis de reconstituer l'évolution de la contamination par le Hg dans l'atmosphère dans un rayon de 50 km de la ville de Québec et dans un rayon de 8 km de la petite municipalité de Murdochville où une fonderie de métaux fut en opération de 1951 à 2002. Ces travaux font également ressortir la nécessité de pouvoir discriminer le Hg anthropique directement déposé à la surface du lac de celui déposé sur le bassin versant et ultérieurement exporté vers le milieu aquatique. Ils tendent en outre à démontrer qu'il est essentiel, pour connaître le flux de Hg atmosphérique déposé à un site donné, d'appliquer une correction pour tenir compte des processus spécifiques à chaque bassin lacustre, comme le transport latéral de sédiments à l'intérieur des lacs. Cette correction peut se faire en considérant les inventaires du ^{210}Pb en excès.

Cette thèse ne comble évidemment pas toutes les lacunes dans notre compréhension de la diagenèse précoce du Hg. Il serait notamment pertinent de mieux connaître l'effet du pH sur l'adsorption du Hg et du MeHg sur les oxyhydroxydes de Fe et la matière organique, laquelle n'a été étudiée ici qu'à une seule valeur de pH (~5,6) bien qu'il soit connu que le pH influence la sorption des cations sur ces deux phases sédimentaires (Tessier *et al.*, 1996). Une meilleure connaissance des constantes de formation de complexes entre le Hg et les sulfures et les polysulfures, mais aussi de possibles complexes « ternaires » entre le Hg, les sulfures et la matière organique, permettrait de mieux évaluer l'importance réelle dans les eaux riches en sulfures des interactions du Hg avec la matière organique dissoute. Enfin, des efforts supplémentaires devront être déployés pour développer des techniques de mesure directe, en particulier par spectrométrie d'absorption des rayons X, de la spéciation du Hg dissous et particulière à des concentrations et dans des conditions typiques de celles du milieu naturel, ce qui représente toutefois un défi colossal.

Conclusion



CHAPITRE 2 : ARTICLES



ARTICLE 1

***In situ* adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron
oxyhydroxides and organic matter in lake sediments**

Publié en 2010 dans *Applied Geochemistry* **25** (7) 984-995

Stéphane Feyte¹, André Tessier¹, Charles Gobeil¹ et Daniel Cossa²

¹ Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement,
Université du Québec, 490 de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

² Ifremer, Centre Méditerranée, BP330, 83507 La Seyne sur Mer, France

ABSTRACT

Samples of authigenic material, sediment overlying water and oxic surface sediment (0-0.5-cm depth) from a perennially oxygenated lacustrine basin were analysed to investigate which solid phases are important for binding a suite of trace elements (Ag, As, Ca, Cd, Cu, Hg, In, methylmercury (MeHg), Mg, Mo, Pb, Sb and Zn). The authigenic material, which was collected with inert Teflon sheets deployed for several years across the sediment–water interface, contained mainly poorly crystallized Fe oxyhydroxides and natural organic matter, presumably humic substances derived from the watershed. Mn oxyhydroxides were not comprised in the collected authigenic material due to the slightly acidic condition (pH = 5.6) of the lake that prevents the formation and recycling of these compounds. Conditional equilibrium constants for the adsorption of cationic (K_{Fe-M}) and anionic (K_{Fe-A}) trace elements onto the authigenic Fe oxyhydroxides were estimated from their concentrations in the authigenic material and in bottom water samples. These field-derived values of K_{Fe-M} and K_{Fe-A} were compared with those predicted by the surface complexation model, using laboratory-derived intrinsic adsorption constants and the water composition at the study site. We also calculated equilibrium constants (K_{POM-M}) for the adsorption of the cationic trace elements onto the humic substances contained in the diagenetic material. The field-derived values of K_{POM-M} were compared to those predicted by the speciation code WHAM 6 for the complexation of the trace elements by dissolved humic substances in the lake. Combining the results of the present study with those on the distributions of trace elements in the porewater and solid-phase sediments reported in previous studies at the same site, we determine whether the trace elements bind preferentially to Fe oxyhydroxides or natural organic matter in oxic sediments. Our main inferences are that the anionic trace elements As, Mo and Sb, as well as the cationic metal Pb are preferentially bound to the authigenic Fe oxyhydroxides whereas the other trace elements, and especially Hg and MeHg, are preferentially bound to the humic substances.

1. INTRODUCTION

Bottom sediments comprise detrital organic and inorganic compounds as well as products derived from diagenetic reactions (e.g., Fe and Mn oxides). The diverse components that constitute the complex sediment matrix do not usually exist as separate particles but rather as aggregates (Jenne, 1968; Davis and Kent, 1990). Knowledge of how trace elements partition among these sediment components is desirable to better understand their geochemical mobility and cycling, and to estimate their bioavailability. However, the direct measurement of trace element association with a given sediment component is seldom feasible, due to the low concentrations of the trace elements involved and to the inherent complexity of sediment composition. The fact that some of the most important sedimentary phases for binding the trace elements may themselves be present at low concentrations, i.e., diluted in the sediment matrix, also adds further complication.

In this context, we must rely on several approaches that can provide indirect information about the association of trace elements to sediment components. Methods involving extraction of sediments with reagents of various strengths have been used to partition trace elements into broad geochemical classes (Tessier *et al.*, 1979; Chao and Zhou, 1983; Bacon and Davidson, 2008; Linge, 2008). Although such procedures can yield useful information about trace element binding to sediment components, it is generally recognized that the results obtained depend on factors such as the choice of reagents and the duration of extraction (Bacon and Davidson, 2008). Other limitations are that the reagents are generally not completely selective towards targeted sedimentary trace element forms and that the extracted trace elements can readsorb onto other sediment components (Bacon and Davidson, 2008). Search for statistical relationships between concentrations of trace elements and those of the sediment components that can bind them is another approach that has been often used to obtain information about trace element binding (Luoma and Bryan, 1981; Sigg *et al.*, 1987; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2006). However, statistically significant relationships are not sufficient by themselves to demonstrate the association of a trace element with a sediment component. Following the advent of synchrotrons, a most promising approach to obtain the sought information, is the application to the sediments of X-ray spectroscopy techniques such as Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) and X-ray Absorption Near Edge

Structure (XANES); these techniques can yield information such as the oxidation state of the elements, the number and type of their neighbours, the coordination state, and the bond distance between atoms (Murata, 1991; Parsons *et al.*, 2002; Zhao *et al.*, 2006; Singer *et al.*, 2009). Main limitations of these molecular techniques are, however, their lack of sensitivity for most trace elements in environmental samples, the limited access to instruments and, in some cases, the absence of appropriate reference material (Murata, 1991; Zhao *et al.*, 2006).

This study investigates trace element (Ag, As, Cd, Cu, Hg, In, methyl mercury (MeHg), Mo, Pb, Sb, and Zn) binding in an oxic lacustrine sediment by combining *in situ* techniques and thermodynamic modeling. The oxic layer of sediments is important in the overall cycling of trace elements because it is the locus of several diagenetic reactions that can profoundly influence their behaviour. The importance of adsorption of trace elements onto diagenetic Fe and Mn oxyhydroxides and organic matter has been inferred in several studies (e.g., Davis and Kent, 1990) and its theoretical treatment is emphasized here. The trace elements studied are all known regional or global atmospheric pollutants (e.g. Pacyna and Pacyna, 2001; Krachler and Shotyky, 2004; Laforte *et al.*, 2005; Ranville and Flegel, 2005) and Mo is also a potential tracer of past fluctuations in organic C flux at the sediment–water interface and/or in bottom water oxygen concentration (e.g. Crusius *et al.*, 1996; Adelson *et al.*, 2001). Among these trace elements, we pay special attention to Hg and MeHg for which binding information is deeply required to better understand the Hg cycle at the sediment–water interface. The study was carried out in a perennially oxygenated lacustrine basin of Lake Tantaré (47°04'N, 71°32'W), an acidic and oligotrophic Canadian Shield lake whose watershed is uninhabited. We collected authigenic material (Belzile *et al.*, 1989), surficial sediment and bottom water samples at the deepest site (15 m) of the westernmost basin of this lake and used an extensive dataset comprising our own analyses as well as datasets obtained in previous studies carried out by our group at the same site (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002; Gallon *et al.*, 2004; Quirion, 2004; Laforte, 2005; Chappaz, 2008; Couture *et al.*, 2008; Bernatchez, 2009) to clarify the mode of association of trace elements to oxic lake sediments.

2. MATERIAL AND METHODS

Clean techniques were used to avoid sample contamination during field work and subsequent chemical analysis in the laboratory. Hereafter, $[X]$ and $\{X\}$ refer to the concentrations of species X in the aqueous and solid phases, respectively, dissolved inorganic Hg concentration ($[\text{Hg}]_d$) is assumed to be the difference between total dissolved Hg ($[\text{Hg}]_T$) and dissolved methylmercury ($[\text{MeHg}]$), and, similarly, sediment inorganic Hg ($\{\text{Hg}\}_d$) is assumed to be the difference between total sediment Hg ($\{\text{Hg}\}_T$) and sediment methylmercury ($\{\text{MeHg}\}$).

2.1. Sampling

Twelve acrylic *in situ* dialysis samplers (peepers; 1-cm vertical resolution; two columns of 4-mL cells) similar to those described by Carignan *et al.* (1985) were used to sample the water within the 5-cm thick layer above the sediment–water interface for the determination of pH, $[\text{Hg}]_T$, $[\text{MeHg}]$, $[\text{Cu}]$, $[\text{Zn}]$, $[\text{Al}]$, $[\text{Fe}]$ and $[\text{Mn}]$ as well as for measuring the concentrations of major cations and anions and organic carbon. The acid-washed peeper cells were filled with ultrapure water ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and covered with a pre-cleaned $0.2 \mu\text{m}$ nominal pore size polysulfone membrane (HT-200, Gelman). The peepers were deployed by divers in September 2006 and retrieved three weeks later.

Water contained in the cells of three peepers positioned at a given height above the sediment-water interface was obtained by piercing the polysulfone membrane with an acid-washed plastic tip fixed on a 5-mL Gilson pipette. The pooled sample (total volume of 24 mL) was put in cleaned Teflon (PFA) bottles and shaken. A 1-mL aliquot was transferred to a preacidified ($10 \mu\text{L}$ of 2 N SeaStar HNO_3) vial for the measurements, after dilution, of $[\text{Al}]$, $[\text{Ca}]$, $[\text{Cu}]$, $[\text{Fe}]$, $[\text{K}]$, $[\text{Mg}]$, $[\text{Mn}]$, $[\text{Na}]$ and $[\text{Zn}]$. The remaining 23-mL sample was acidified with $115 \mu\text{L}$ of suprapur (SeaStar) 0.5% (v/v) HCl and kept for the measurements of $[\text{Hg}]_T$ and $[\text{MeHg}]$; the Teflon bottles were then sealed in double plastic bags. Nine of the peepers were sampled in this manner in order to get triplicate measurements of each metal for each of the five depth intervals above the sediment–water interface. The three peepers left were used for triplicate measurements of pH, dissolved organic carbon and major anions according to protocols described by Alfaro-De la Torre and Tessier (2002). Samples of water overlying

the sediment had been obtained in previous studies at the same sampling site using similar methodology, and Ag, As, Cd, In, Mo, Pb, and Sb were measured in these samples (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002; Gallon *et al.*, 2004; Quirion, 2004; Laforte, 2005; Chappaz, 2008; Couture *et al.*, 2008; Bernatchez, 2009).

Sheets of skived Teflon (7 cm × 15 cm) that had been inserted by divers across the sediment–water interface at the sampling site in October 1993 were retrieved in August 2006, rinsed with lake water to remove living animals and sediment particles and stored in polyethylene containers. Fe recycling is commonly observed in oxygenated aquatic environments due to the reduction of reactive Fe(III) in the lower sediment strata, upward diffusion of porewater Fe(II), and its oxidation and precipitation as Fe(III) oxyhydroxides in the top sediment layers. The observation at the sampling site of a large excess in {Fe} just below the sediment surface and of a sharp [Fe] gradient close to the sediment–water interface indicate an intense Fe redox recycling (Fig. 1). In contrast, the absence of excess {Mn} and of [Mn] gradients indicates that Mn does not recycle in the sediments of this low pH lake. The authigenic Fe oxyhydroxides that are normally deposited to sediment particles close to the sediment surface can also be collected by other material inserted in sediments, such as Teflon sheets (Belzile *et al.*, 1989). The diagenetic iron-rich material collected during the 13-a deployment of the Teflon sheets appeared as a mm thick crust.

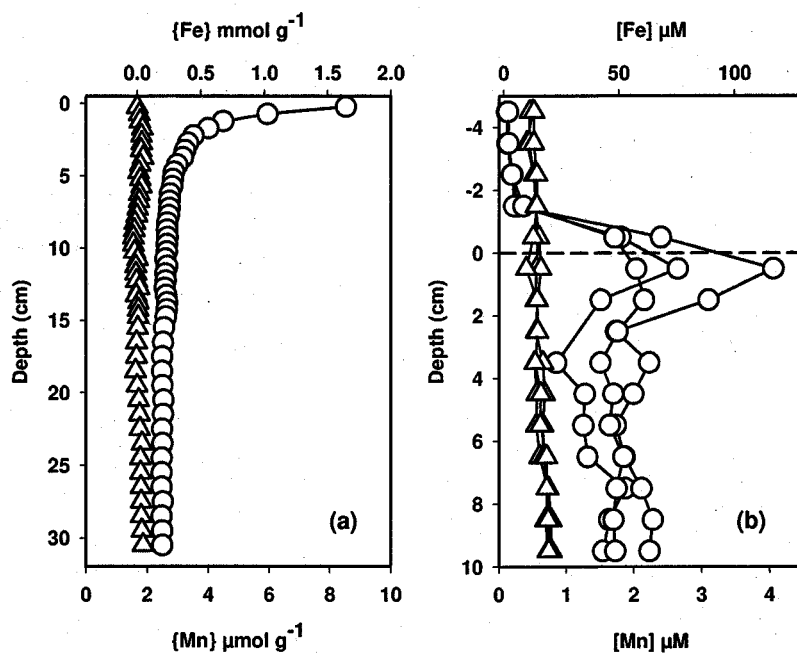


Figure 1. Depth distributions of Fe (○) and Mn (△) in sediments (a) and sediment porewaters (b) at the sampling site.

A sediment core was collected in June 2006 by a diver using a 9.5 cm internal diameter butyrate tube. The core was extruded and sectioned within 2 h and only the top 0.5 cm was retained for this study. At the sampling site, O₂ penetrates down to about 0.3 cm depth below the sediment–water interface (Couture *et al.*, 2010b) and sulfide concentration is below detection limit in the top 2-3 cm of the sediments (Alfaro-De La Torre and Tessier; Chappaz *et al.*, 2008; Gallon *et al.*, 2004). Thus, according to the generally accepted definition, the upper part (about 3 mm) of the top 0.5-cm sediment layer was oxic and the lower part (about 2 mm) was suboxic. However, to simplify, we refer to this sediment sample as being oxic. Authigenic Fe in this sediment sample should be essentially Fe(III) oxyhydroxides since porewater over the 0-0.5 cm sediment depth interval is undersaturated with respect to Fe(OH)_{2(s)}, FeCO_{3(s)} and FeS_{m(s)} (mackinawite), whose saturation indices (*SI*), defined as $SI = \log IAP/K_s$, where *IAP* stands for ion activity product, were lower than -5.0, -2.0 and -3.5, respectively. This sediment sample was stored in a polyethylene container and freeze-dried upon return to the laboratory.

2.2. Analyses

The method used to measure [Hg]_T (Cossa *et al.*, 2003) was modified from that of Bloom and Fitzgerald (1988). It is similar to standard method No. 1631 from EPA. Briefly, [Hg]_T was determined, using external calibration, by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS; Tekran model 2500) after successive addition of BrCl to release Hg(II) from its ligands, and SnCl₂ to reduce it to elemental Hg (Hg(0)). Detection limit (DL), defined as 3.3 times the standard deviation of 6 blank analyses (this definition is valid for all the analyses described below), was 0.4 pM for a 10 mL water sample. Precision, determined from six replicate measurements of 20 pM Hg samples, was better than 5%, but was reduced to 15% when sample Hg concentration decreased to 1 pM. Analytical accuracy was checked every day with the certified reference material (CRM) ORMS-3 from the National Research Council of Canada (NRC).

Dissolved MeHg was converted to volatile methylmercury hydride, separated by purge and cryo-trapping gas chromatography, and detected as elemental Hg vapor by atomic fluorescence spectrometry (AFS Tekran Model 2500). We optimized the hydride generation technique proposed by Stoichev *et al.* (2004) as described in details by Cossa *et al.* (2009).

DL was 0.2 pM for a 10-mL sample. Analytical reproducibility, determined from six replicates, was better than 15% near the detection limit and 6% at a concentration of 0.5 pM. Accuracy was checked using the CRM ERM-AE670 from the Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, European Commission).

Total sedimentary Hg concentration ($\{Hg\}_T$) was determined on freeze-dried sediment aliquots using an automatic mercury analyzer (Milestone DMA-80). This method, also known as the EPA standard method No. 7473, includes a pyrolysis step that releases Hg from the sample. Mercury is then concentrated by Au amalgamation and detected by atomic absorption spectrometry (Cossa *et al.*, 2002). Detection limit was 30 pmol g⁻¹. Precision, determined from replicate measurements (n = 10) of one of the sediment samples, was better than 5%. Accuracy was determined with the CRM MESS-3 from NRC and was lower than 5%.

Solid phase methyl mercury concentrations ($\{MeHg\}$) were determined using a method described by Cossa *et al.* (2002) and adapted from Leermakers *et al.* (2001). MeHg was solubilized in 4 M HNO₃ from a freeze-dried sediment aliquot, then extracted by CH₂Cl₂ and transferred into 40 mL of demineralized water (Milli-Q) by evaporation of the organic solvent. MeHg in the water phase was then ethylated and purged on a Tenax packed column. Ethylmethylmercury was isolated from other volatile compounds by gas chromatography and quantified by CVAFS. Detection limit was 0.1 pmol g⁻¹. Analytical precision, determined from replicate analyses (n = 6), was less than 15%. Recoveries of MeHg from the CRM 405 material from the International Atomic Energy Agency (IAEA) were 91 ± 8% (n = 6).

As in our previous studies (e.g., Gallon *et al.*, 2004; Chappaz *et al.*, 2008), the sediment samples collected in Lake Tantaré were completely mineralized with a mixture of HNO₃, HClO₄ and HF; the acids were evaporated to near dryness and residues were redissolved in a 0.2 N HNO₃ solution. Methodology to measure pH and the concentrations of Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Cl, SO₄, and organic and inorganic carbon in the water samples and those of Fe, Mn, total C and N in the sediments, are described by Laforte *et al.* (2005). The concentrations of dissolved and sedimentary Cu, Zn, and Mo (Chappaz *et al.*, 2008), In (Laforte, 2005), Sb (Bernatchez, 2009) and Ag (Quirion, 2004) were determined with a

quadrupole ICP-MS (Thermo Instrument X7) whereas those of Cd (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002) and Pb (Gallon *et al.*, 2004) were measured by graphite furnace atomic absorption spectrometry (Perkin-Elmer SIMAA 6000; Zeeman correction) and those of As, by hydride generation–atomic absorption spectrometry (HG-AAS; Couture *et al.*, 2008).

Areas of the Teflon sheets containing the Fe-rich authigenic deposits were cut and dissolved in 50% HCl for 48 h at room temperature. The resulting solutions were filtered through 0.4- μm porosity Teflon filters and diluted 10 times. In these solutions, Al, Ca, Fe, K, Mg and Na were measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES; VISTA AX CCD), Ag, Cd, Cu, In, Mo, Pb, Sb and Zn, by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; Thermo Instrument X7), As by HG-AAS, and C and N with a Shimadzu C N analyzer; Hg and MeHg were measured as described above for dissolved Hg and MeHg.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Thermodynamic predictions of chemical speciation and saturation index

Speciation of dissolved trace elements in the oxic water overlying the sediment was calculated with the computer program "Windermere Humic Aqueous Model" (WHAM 6; Tipping, 2002) using measured pH and total concentrations of dissolved Ag, Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, In, inorganic Hg, MeHg, Mg, Mn, Mo, Na, K, Pb, Sb, Zn, as well as those of SO_4 , Cl, CO_3 , and humic (HA) and fulvic (FA) acids as inputs. We assumed that all As, Sb and Mo exist in the oxic water of Lake Tantaré as As(V) (Couture *et al.*, 2008), Sb(V) (Bernatchez, 2009) and Mo(VI) (Chappaz *et al.*, 2008) species. The concentrations of HA and FA were estimated from measurements of dissolved organic carbon (C_{org}), assuming that dissolved organic matter contains 50% C (Buffle, 1988) and that all C_{org} is a part of humic substances (HS) with a ratio of [FA]:[HA] of 9:1 (Malcolm, 1985).

Table 1. Formation constants (25°C and I = 0) used to update the WHAM 6 database for Hg, MeHg, Ag, In, As, Mo and Sb speciation calculations. The symbols R_{HA}^z and R_{FA}^z represent the molecules of humic and fulvic acids, respectively.

Reaction	Log K	References
Hg		
$Hg^{2+} + OH^- = HgOH^+$	10.6	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + 2OH^- = Hg(OH)_2$	22.02	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + 3OH^- = Hg(OH)_3^-$	20.9	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + OH^- + Cl^- = HgOHCl$	18.27	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + Cl^- = HgCl^+$	7.3	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$	14.0	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + 3Cl^- = HgCl_3^-$	14.93	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + 4Cl^- = HgCl_4^{2-}$	15.5	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + SO_4^{2-} = HgSO_4$	2.6	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + CO_3^{2-} = HgCO_3$	11.51	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + OH^- + CO_3^{2-} = Hg(OH)CO_3^-$	19.34	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + H^+ + CO_3^{2-} = HgHCO_3^+$	15.84	Powell <i>et al.</i> (2005)
$Hg^{2+} + R_{HA}^z = RHg_{HA}^{z+2}$	3.6	Tipping (2007)
$Hg^{2+} + R_{FA}^z = RHg_{FA}^{z+2}$	3.1	Tipping (2007)
MeHg		
$MeHg^+ + OH^- = MeHgOH$	9.47	De Robertis <i>et al.</i> (1998)
$2MeHg^+ + OH^- = (MeHg)_2OH^+$	11.85	De Robertis <i>et al.</i> (1998)
$MeHg^+ + CO_3^{2-} = MeHgCO_3^-$	6.1	Rabenstein <i>et al.</i> (1976)
$MeHg^+ + H^+ + CO_3^{2-} = MeHgHCO_3$	12.95	Loux (2007)
$MeHg^+ + Cl^- = MeHgCl$	5.45	De Robertis <i>et al.</i> (1998)
$MeHg^+ + SO_4^{2-} = MeHgSO_4^-$	2.64	De Robertis <i>et al.</i> (1998)
$MeHg^+ + R_{HA}^z = RMeHg_{HA}^{z+1}$	0.3	Tipping (2007)
$MeHg^+ + R_{FA}^z = RMeHg_{FA}^{z+1}$	0.3	Tipping (2007)
Ag		
$Ag^+ + OH^- = AgOH$	2.0	Smith and Martell (1976)
$Ag^+ + 2OH^- = Ag(OH)_2^-$	3.99	Smith and Martell (1976)
$Ag^+ + SO_4^{2-} = AgSO_4^-$	1.3	Smith and Martell (1976)
$Ag^+ + Cl^- = AgCl$	3.31	Smith and Martell (1976)
$Ag^+ + 2Cl^- = AgCl_2^-$	5.25	Smith and Martell (1976)
In		
$In^{3+} + Cl^- = InCl^{2+}$	2.4	IUPAC (2001)
$In^{3+} + 2Cl^- = InCl_2^+$	3.44	IUPAC (2001)
$In^{3+} + 3Cl^- = InCl_3$	4.3	IUPAC (2001)
$In^{3+} + NO_3^- = InNO_3^{2+}$	0.18	IUPAC (2001)
$In^{3+} + 2NO_3^- = In(NO_3)_2^+$	-0.31	IUPAC (2001)
$In^{3+} + SO_4^{2-} = InSO_4^+$	1.74	IUPAC (2001)
$In^{3+} + 2SO_4^{2-} = In(SO_4)_2^-$	2.6	IUPAC (2001)
$In^{3+} + 3SO_4^{2-} = In(SO_4)_3^{3-}$	3	IUPAC (2001)
$In^{3+} + OH^- = InOH^{2+}$	9.47	Martell and Smith (2001)

Table 1 continue

$\text{In}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{In}(\text{OH})_2^+$	20.2	Martell and Smith (2001)
$\text{In}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{In}(\text{OH})_3$	29.6	Martell and Smith (2001)
$\text{In}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{In}(\text{OH})_4^-$	33.9	Martell and Smith (2001)
$2\text{In}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{In}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-4.8	Martell and Smith (2001)
$4\text{In}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{In}_4(\text{OH})_4^{8+}$	-8.2	Martell and Smith (2001)
$4\text{In}^{3+} + 6\text{OH}^- = \text{In}_4(\text{OH})_6^{6+}$	-12.9	Martell and Smith (2001)
$\text{In}^{3+} + \text{R}_{\text{HA}}^z = \text{RIn}_{\text{HA}}^{z+3}$	2.6	Estimated
$\text{In}^{3+} + \text{R}_{\text{FA}}^z = \text{RIn}_{\text{FA}}^{z+3}$	2.5	Estimated
As		
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{HAsO}_4^{2-}$	11.80	Nordstrom and Archer (2003)
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	18.79	Nordstrom and Archer (2003)
$\text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_4$	21.09	Nordstrom and Archer (2003)
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{FeH}_2\text{AsO}_4^+$	5.15	Whiting (1992)
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \text{FeHAsO}_4$	6.1	Whiting (1992)
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Fe}^{2+} = \text{FeAsO}_4^-$	-13.60	Whiting (1992)
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Mn}^{2+} = \text{MnHAsO}_4$	15.54	Whiting (1992)
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mn}^{2+} = \text{MnAsO}_4^-$	6.1	Whiting (1992)
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Mg}^{2+} = \text{MgHAsO}_4$	14.7	Whiting (1992)
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+} = \text{MgAsO}_4^-$	6.3	Whiting (1992)
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} = \text{CaH}_2\text{AsO}_4^+$	20.09	Bothe and Brown (1999)
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ + \text{Ca}^{2+} = \text{CaHAsO}_4$	14.46	Bothe and Brown (1999)
$\text{AsO}_4^{3-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaAsO}_4^-$	4.36	Bothe and Brown (1999)
Mo		
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HMoO}_4^-$	4.299	Schecher and McAvoy (1998)
$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{MoO}_4$	8.164	Schecher and McAvoy (1998)
$7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	52.99	Schecher and McAvoy (1998)
$7\text{MoO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ = \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$	59.377	Schecher and McAvoy (1998)
$7\text{MoO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	64.169	Schecher and McAvoy (1998)
$7\text{MoO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ = \text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-} + 4\text{H}_2\text{O}$	67.405	Schecher and McAvoy (1998)
$8\text{MoO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ = \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$	71.62	Yagasaki <i>et al.</i> (1987)
$8\text{MoO}_4^{2-} + 13\text{H}^+ = \text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$	73.38	Yagasaki <i>et al.</i> (1987)
$8\text{MoO}_4^{2-} + 15\text{H}^+ = \text{H}_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{1-} + 6\text{H}_2\text{O}$	76.34	Yagasaki <i>et al.</i> (1987)
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaMoO}_4$	2.57	Essington (1992)
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} = \text{MgMoO}_4$	2.958	Essington (1992)
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{K}^+ = \text{KMoO}_4^-$	1.29	Essington (1992)
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{Na}^+ = \text{NaMoO}_4^-$	1.66	Essington (1992)
Sb		
$\text{Sb}(\text{OH})_6^- + \text{H}^+ = \text{Sb}(\text{OH})_5 + \text{H}_2\text{O}$	2.82	Filella and May (2003)
$\text{Sb}(\text{OH})_6^- + 2\text{H}^+ = \text{Sb}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0.54	Filella and May (2003)

The WHAM 6.0 database was updated with the thermodynamic data given in Table 1 for Ag, As, Hg, In, MeHg, Mo and Sb; note that Ag^+ , In^{3+} , MeHg^+ , MoO_4^{2-} and $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ were new components added to the speciation code WHAM 6. We chose the formation constants for the complexation of Hg and MeHg with HA and FA recently provided by Tipping (2007) who critically reviewed laboratory studies describing Hg and MeHg complexation with HA and FA; we also modified the WHAM 6 speciation code to include the values of the empirical parameter used to take into account HA and FA binding site heterogeneity (ΔLK_2) suggested by Tipping (2007), i.e., 5.1 and 3.6 for Hg and MeHg, respectively. It should be noted that the formation constants of Hg complexes with HA and FA are reasonably reliable because the experimental data available in the literature for extracting these constants cover a wide range of conditions (pH and levels of metal binding); however, the formation constants for the MeHg complexes remain uncertain due to relatively limited experimental data basis available (Tipping, 2007). The formation constants for the complexation of Cu, Pb and Zn with inorganic ligands and humic substances (HS) were those given in the WHAM 6 database. There is no formation constant for Ag, As, Sb and Mo complexes with HA and FA. Formation constants of In complexes with HA and FA were estimated for WHAM 6, as suggested by Carbonaro and Di Toro (2007) for a previous version of the speciation code WHAM. A ΔLK_2 value of 2.2 was estimated for In, as in Eq. 1 (Tipping, 1998), assuming that ΔLK_2 is related to the equilibrium constant for In complexation with NH_3 (K_{NH_3} ; value taken from Mulla *et al.*, 1985):

$$\Delta LK_2 = 0.55 \log K_{\text{NH}_3} \quad (1)$$

Table 2 shows the free-ion activities, major species and saturation index (SI), as calculated by WHAM 6 for all elements. According to these calculations, almost 100% of $[\text{Hg}]_f$ and about 12% of $[\text{MeHg}]_f$ were associated with HS in the water overlying Lake Tantaré sediment. Association of the other elements with HS were predicted to be around 100% for Cu, 75% for Pb and In, 20-30% for Cd and Zn and 10-20% for Ca and Mg (Table 2). The negative SI values for all elements indicate that the bottom water of Lake Tantaré was largely undersaturated with respect to their least soluble solids. Thus, the trace elements found in association with the authigenic Fe-rich material (Table 3) were presumably bound to it by adsorption.

Table 2. Mean concentrations (\pm SD) of total dissolved solutes including fulvic and humic acids in water overlying Lake Tantaré sediments, as well as free-ion activity, major trace element species and saturation index ($SI = \log IAP/K_s$) predicted by WHAM 6 (see section 3.1 for details on the thermodynamic calculations).

Solute	Total concentration ^a	Free-ion activity ^d	Major species ^e (%)	SI ^f
Ag	$6.3 \pm 3.6 \times 10^{-12}$ M	(Ag ⁺) = 5.94×10^{-12}	Ag ⁺ (94%)	≤ -11.9
As	$1.9 \pm 1.0 \times 10^{-9}$ M	(AsO ₄ ³⁻) = 1.25×10^{-16}	H ₂ AsO ₄ ⁻ (96%)	= -64.3
Ca	$2.0 \pm 0.2 \times 10^{-5}$ M	(Ca ²⁺) = 1.65×10^{-5}	Ca ²⁺ (83%)	≤ -5.3
Cd	$2.8 \pm 0.4 \times 10^{-10}$ M	(Cd ²⁺) = 1.83×10^{-10}	Cd ²⁺ (65%)	≤ -4.9
Cu	$2.7 \pm 1.3 \times 10^{-9}$ M	(Cu ²⁺) = 1.7×10^{-11}	Cu-HS (99.3%)	≤ -7.2
Hg	$3.7 \pm 1.0 \times 10^{-12}$ M	(Hg ²⁺) = 1.45×10^{-34}	Hg-HS (99.9%)	= -24.3
In	$5.0 \pm 2.0 \times 10^{-13}$ M	(In ³⁺) = 3.98×10^{-18}	In-HS (78%)	≤ -5.7
MeHg	$2.6 \pm 1.0 \times 10^{-13}$ M	(MeHg ⁺) = 1.68×10^{-14}	MeHgOH (79%)	
Mg	$8.7 \pm 0.3 \times 10^{-6}$ M	(Mg ²⁺) = 7.75×10^{-6}	Mg ²⁺ (84%)	≤ -6.6
Mo	$3.1 \pm 0.8 \times 10^{-10}$ M	(MoO ₄ ²⁻) = 2.91×10^{-10}	MoO ₄ ²⁻ (94%)	≤ -8.7
Pb	$0.4 \pm 0.2 \times 10^{-9}$ M	(Pb ²⁺) = 8.49×10^{-11}	Pb-HS (77%)	≤ -5.9
Sb	$1.5 \pm 0.1 \times 10^{-10}$ M	(Sb(OH) ₆ ⁻) = 1.5×10^{-10}	Sb(OH) ₆ ⁻ (100%)	
Zn	$6.0 \pm 1.0 \times 10^{-8}$ M	(Zn ²⁺) = 4.19×10^{-8}	Zn ²⁺ (70%)	≤ -6.3
C _{org}	$2.5 \pm 0.4 \times 10^{-3}$ g L ⁻¹			
HA ^b	$5.1 \pm 0.8 \times 10^{-4}$ g L ⁻¹			
FA ^b	$4.6 \pm 0.8 \times 10^{-3}$ g L ⁻¹			
[L] _T ^c	3.5×10^{-5} mol sites L ⁻¹			

^a: Average of between 19 and 80 measurements; [Ag], [As], [Cd], [In], [Mo], [Pb] and [Sb] were from previous studies at the same site (see text).

^b: To estimate [FA] and [HA] we assumed that all C_{org} is humic substances comprising 50% C with a molar ratio [FA]:[HA] of 9.

^c: $[L]_T = [HA] \times n_{HA} + [FA] \times n_{FA}$ where n_{HA} is 4.9×10^{-3} mol site per g of HA and n_{FA} is 7.1×10^{-3} mol site per g of FA

^d: (X) is for the activity of species X.

^e: HS is for humic substances.

^f: (hydr)oxide and carbonate solid phases were considered.

Table 3. Mean (\pm SD) trace element/iron (TE/Fe), trace element/organic C (TE/C_{org}) and C_{org}/N molar ratios in the diagenetic material collected on Teflon sheets in Lake Tantaré sediment.

TE/Fe	Mean (\pm SD)	TE/C _{org}	Mean (\pm SD)
Ag/Fe	$2.8 \pm 1.0 \times 10^{-7}$	Ag/C _{org}	$1.1 \pm 0.5 \times 10^{-7}$
As/Fe	$2.8 \pm 0.2 \times 10^{-4}$	As/C _{org}	$1.1 \pm 0.2 \times 10^{-4}$
Ca/Fe	$5.6 \pm 1.1 \times 10^{-3}$	Ca/C _{org}	$2.2 \pm 0.5 \times 10^{-3}$
Cd/Fe	$9.8 \pm 1.0 \times 10^{-7}$	Cd/C _{org}	$3.9 \pm 0.5 \times 10^{-7}$
Cu/Fe	$2.8 \pm 0.7 \times 10^{-5}$	Cu/C _{org}	$1.1 \pm 0.2 \times 10^{-5}$
Hg/Fe	$1.3 \pm 0.3 \times 10^{-7}$	Hg/C _{org}	$4.9 \pm 0.7 \times 10^{-8}$
In/Fe	$1.4 \pm 0.4 \times 10^{-7}$	In/C _{org}	$5.4 \pm 2.0 \times 10^{-8}$
MeHg/Fe	$6.5 \pm 1.9 \times 10^{-10}$	MeHg/C _{org}	$2.5 \pm 0.6 \times 10^{-10}$
Mg/Fe	$1.2 \pm 0.2 \times 10^{-3}$	Mg/C _{org}	$4.6 \pm 0.8 \times 10^{-4}$
Mo/Fe	$6.3 \pm 0.3 \times 10^{-5}$	Mo/C _{org}	$2.5 \pm 0.3 \times 10^{-5}$
Pb/Fe	$1.9 \pm 0.2 \times 10^{-4}$	Pb/C _{org}	$7.4 \pm 1.0 \times 10^{-5}$
Sb/Fe	$3.1 \pm 0.6 \times 10^{-6}$	Sb/C _{org}	$1.2 \pm 0.3 \times 10^{-6}$
Zn/Fe	$9.0 \pm 2.9 \times 10^{-5}$	Zn/C _{org}	$3.6 \pm 1.4 \times 10^{-5}$
C _{org} /N	15.3 ± 3.4		
C _{org} /Fe	2.6 ± 0.3		
HS/Fe ^a	0.41		
Σ TE/Fe	0.0075		

^a: Units are moles of metal binding sites per mole of Fe oxyhydroxides. Calculated from the C_{org}/Fe molar ratio, with the assumptions that the abundance of metal binding sites for FA and HA are 7.1×10^{-3} mol per g of FA and 4.9×10^{-3} mol per g of HA, respectively (Tipping, 1994), and that all C_{org} is humic substances comprising 50% C with a molar ratio [FA]:[HA] of 9.

3.2. Possible binding phases for the trace elements in the Fe-rich authigenic material

Fortin *et al.* (1993) reported that poorly crystallized lepidocrocite and ferrihydrite were the main Fe oxyhydroxides (Fe-ox) in the Fe-rich material collected on Teflon sheets in Lake Tantaré. The C_{org}/Fe molar ratio found for this material (2.6 ± 0.3 ; Table 3) indicates that a large amount of organic matter is associated with the authigenic Fe oxyhydroxides. The C_{org}/N molar ratio of this organic matter (15.3 ± 3.4 ; Table 3) is much higher than the C_{org}/N Redfield ratio assigned to phytoplankton (6.63; Redfield, 1934), but close to that reported for humic substances (17.5; Buffle, 1988). It is also much larger than the value ($C_{\text{org}}/\text{N} = 6.4$) reported for particles collected in sediment traps deployed from April to October in the productive lake Windermere (Hamilton-Taylor *et al.*, 1984) and the C_{org}/N values of 7.7 - 8.8 reported for the sediments of the eutrophic Gulf of Riga in the Baltic Sea (Danielsson *et al.*, 1998). Following these observations, we conclude that most of the organic matter in the diagenetic material collected on Teflon sheets is of terrestrial origin; such organic material is reputed to contain mainly humic substances (Buffle, 1988).

The close association of HS with metal oxyhydroxides is ubiquitous in soils and sediments; humic substances are presumed to coprecipitate with metal oxyhydroxides (Schwertmann *et al.*, 2005) or to adsorb on their surface by a variety of mechanisms including ligand exchange, cation bridging, hydrogen bonding and van der Waals interactions (Sposito, 1984; McKnight *et al.*, 1992; Gu *et al.*, 1994; Schlautman and Morgan, 1994). Molar C_{org}/Fe ratios of similar magnitude to the one we measured have been reported for authigenic material collected by the same method in other lakes ($C_{\text{org}}/\text{Fe} = 1.3 - 2.3$; Tessier *et al.*, 1996) and for Fe-rich particles formed in the water column of a seasonally anoxic lake ($C_{\text{org}}/\text{Fe} = 1.2 - 2.5$; Tipping *et al.*, 1981).

Langmuir isotherm parameters, namely the adsorption coefficient and the maximum density of adsorption, for the adsorption of humic substances on goethite at various pH and on fresh and aged amorphous Fe oxyhydroxides at pH values around 7 have been provided by Tipping (1981). These data show that amorphous Fe oxyhydroxides adsorb 8.5 - 24 fold more HS than goethite at pH 7. Furthermore, from the Langmuir isotherm at pH 5.5 (i.e., close to the pH 5.6 of Lake Tantaré) it can be predicted that 1 g of goethite in equilibrium with Lake Tantaré dissolved organic matter (5.1 mg HS L^{-1} ; Table 2) would adsorb 32 mg of HS. If we

assume that ferrihydrite adsorb 8.5 - 24 fold more HS than goethite at pH 5.5, one can then conclude that ferrihydrite would adsorb 272 - 768 mg HS g⁻¹ Fe-ox (which would correspond to a C_{org}/Fe molar ratio of 1.2 - 3.4. The C_{org}/Fe molar ratio measured in the diagenetic material (2.6 ± 0.3; Table 3) falls within this range. Thus, based on the value of the C_{org}/N ratio and on the concordance between the measured and predicted C_{org}/Fe molar ratio, it is plausible to assume that most of the organic material associated with the diagenetic material is humic substances. Indeed, although biological material such as microorganism remains and exocellular polymers can also be present in the diagenetic material (Fortin *et al.*, 1993), these other types of organic matter likely occur in lesser amounts.

Calculations of the ΣTE/Fe ratio (0.0075; Table 3), where ΣTE is the sum of the molar concentrations of Ag, As, Ca, Cd, Cu, Hg, In, MeHg, Mg, Mo, Sb, Pb and Zn, indicates that the -OH sites on Fe oxyhydroxides would be in sufficient number to bind all of these elements. Alternatively, if we assume that FA and HA have a similar reactivity for Fe oxyhydroxides and that their concentrations of binding sites are 7.1 × 10⁻³ mol per g of FA and 4.9 × 10⁻³ mol per g of HA respectively (Tipping, 1994), we estimate that the C_{org}/Fe (2.6) measured in the authigenic material would correspond to 0.41 equivalent of adsorption sites per mole of Fe oxyhydroxide, which then is sufficient for humic substances to bind all trace metals found in the authigenic material.

Thus, the Fe-rich material deposited on the Teflon sheets contains sufficient Fe oxyhydroxides and organic matter to bind all trace elements, and, as a consequence, the following two scenarios have been examined.

3.2.1. Scenario 1: Binding of trace elements to the Fe oxyhydroxides

The framework provided by surface complexation theory can be used to examine if trace elements in the authigenic material collected on the Teflon sheets were bound to the hydroxyl groups of Fe oxyhydroxides. The following general equation, where charges on the solid species have been omitted for simplicity, can describe cation (*M*) adsorption on diagenetic Fe oxyhydroxides (Tessier *et al.*, 1996):



In this equation $*K_{Fe-M}$ is an overall conditional equilibrium constant, M^{z+} is the free-metal ion, x is the apparent number of protons released per M adsorbed and " \equiv " refers to adsorption sites. If we assume that the proportion of sites occupied by M is low, the concentration of free adsorption sites can be related to the concentration of Fe oxyhydroxides (i.e., $\{ \equiv Fe-OH \} = N_{Fe} \{ Fe-ox \}$ where N_{Fe} is the number of moles of adsorption sites per mole of Fe oxyhydroxides and $\{ Fe-ox \}$ is the analytical concentration of Fe oxyhydroxides). With the additional assumption that the concentration of sites occupied by M is equal to the concentration of M associated with the Fe oxyhydroxides (i.e., $\{ \equiv Fe-OM \} = \{ Fe-M \}$), we obtain (Tessier *et al.*, 1989):

$$K_{Fe-M} = \frac{N_{Fe} *K_{Fe-M}}{[H^+]^x} = \frac{\{ Fe-M \}}{\{ Fe-ox \} [M^{z+}]} \quad (3)$$

where K_{Fe-M} is a conditional equilibrium constant varying as a function of pH, and $\{ Fe-M \}$ is the concentration of M associated with the Fe oxyhydroxides.

If we adopt a similar approach for anion (A), we define a conditional equilibrium constant (K_{Fe-A}) as follows (Belzile and Tessier, 1990):

$$K_{Fe-A} = N_{Fe} *K_{Fe-A} [H^+]^x = \frac{\{ Fe-A \}}{\{ Fe-ox \} [A^{y-}]} \quad (4)$$

where $\{ Fe-A \}$ is the concentration of A associated with the Fe oxyhydroxides and A^{y-} is the free-anion concentration.

We obtained K_{Fe-M} values for $M^{z+} = Ag^+, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, MeHg^+, Mg^{2+}, Pb^{2+}$ and Zn^{2+} , and K_{Fe-A} values for $A^{y-} = AsO_4^{3-}, MoO_4^{2-}$ and $Sb(OH)_6^-$ by introducing into Eq. (3) or (4) the free-ion activities given in Table 2 and the molar ratios M/Fe or A/Fe given in Table 3; by doing this, we implicitly assumed that the measured molar ratios M/Fe and A/Fe corresponded to $\{ Fe-M \} / \{ Fe-ox \}$ and $\{ Fe-A \} / \{ Fe-ox \}$ respectively, i.e., that the trace elements in the authigenic material were entirely associated with Fe oxyhydroxides. These overall conditional equilibrium constants (hereafter called measured equilibrium constants

and represented as ${}^m K_{Fe-M}$ or ${}^m K_{Fe-A}$) can be compared to the overall conditional equilibrium constants predicted (hereafter called predicted equilibrium constants and represented as ${}^p K_{Fe-M}$ or ${}^p K_{Fe-A}$) by the surface complexation model (SCM) under Lake Tantaré geochemical conditions using the intrinsic surface complexation constants (K^{int}) given in Table 4. Formulation of predicted equilibrium constants is also given by Eq. 3 and 4, but with the ratios $\{Fe-M\}/\{Fe-ox\}$ and $\{Fe-A\}/\{Fe-ox\}$ being predicted by the SCM rather than being measured. In the calculation of ${}^p K_{Fe-M}$ or ${}^p K_{Fe-A}$, the two-layer version (DLM; e.g., Dzombak and Morel, 1990) of the surface complexation model was first run, using as input the ambient concentrations of dissolved major ions in Lake Tantaré water and assuming adsorptive equilibrium of ferrihydrite with the free-ion activities given in Table 2 at the pH of Lake Tantaré, to obtain the $\{Fe-M\}/\{Fe-ox\}$ and $\{Fe-A\}/\{Fe-ox\}$ ratios predicted by the DLM. In calculating the ratio for all cations, we used the code MINEQL+ (Schecher and McAvoy, 1998) which contains in its database the surface characteristics of ferrihydrite (specific surface area of $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; concentrations of strong and weak sites of $5 \times 10^{-3} \text{ mol mol}^{-1}$ of ferrihydrite and 0.2 mol mol^{-1} of ferrihydrite, respectively) used by Dzombak and Morel (1990) to extract intrinsic adsorption constants (K^{int}). The K^{int} values used in our calculations were those proposed by Dzombak and Morel (1990) for the binding of H^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} to strong and weak adsorption sites and for the binding of Ag^+ , Mg^{2+} and Pb^{2+} to strong adsorption sites (Table 4). The K^{int} values for the adsorption of Hg were from Tiffreau *et al.* (1995); note that our calculations for Hg, were done with the value of $0.029 \text{ mol sites per mol of Fe}$ used by Tiffreau *et al.* (1995) for extracting their intrinsic constants. The missing K^{int} values for the adsorption of MeHg^+ on the strong and weak adsorption sites of ferrihydrite (Table 4) and of Ag^+ , Mg^{2+} and Pb^{2+} on the weak adsorption sites were obtained from the following linear free-energy relationships (LFER; Dzombak and Morel, 1990):

$$\text{Log } K^{int} (\text{strong sites}) = 1.17 \log K_{MOH} - 4.37 \quad (5)$$

and

$$\log K^{int} (\text{weak sites}) = 1.299 \log K_{MOH} - 7.89 \quad (6)$$

where K_{MOH} is the first hydrolysis constant of the cations; the required values of K_{MOH} for Ag^+ , Mg^{2+} and Pb^{2+} are given in Dzombak and Morel (1990), whereas that for $MeHg^+$ is given in Table 1. The K^{int} value for the adsorption of Mg^{2+} on strong adsorption sites could not be determined by LFER (Dzombak and Morel, 1990), and we assumed that its value was identical to that of Ca^{2+} . Also, no K^{int} for the adsorption of In^{3+} was available and we were not able to estimate any value with LFER; these linear free-energy relationships seem to work well with divalent cations but we have no certainties for trivalent cations such as In^{3+} . It should be noted that we ignore the possible formation of ternary complexes ($\equiv Fe-OML$, with L being HA and FA) at the surface of Fe oxyhydroxides, since no K^{int} are available for the formation of these surface species. For the adsorption of anions, we also ran the adsorption calculations with the code MINEQL+, but we used recent values of K^{int} determined by Gustafsson (2003) and Dixit and Hering (2003) for MoO_4^{2-} and AsO_4^{3-} , respectively. The value of K^{int} for $Sb(OH)_6^-$ adsorption was that reported by Dzombak and Morel (1990), as obtained by LFER. The ratios $\{Fe-M\}/\{Fe-ox\}$ and $\{Fe-A\}/\{Fe-ox\}$ predicted by the SCM were then divided by $[M^{z+}]$ or $[A^y]$ (Table 2) to yield the ${}^pK_{Fe-M}$ values.

Table 4. Intrinsic surface complexation constants K^{int} at $I = 0$ used for the calculations of *in situ* adsorption of the elements by Fe oxyhydroxides^a.

Reaction	log K^{int}	Reference
$\equiv\text{FeOH}_2^+ = \equiv\text{FeOH} + \text{H}^+$	-7.29	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{FeOH} = \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-8.93	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{Fe}^s\text{OH} + \text{Ag}^+ = \equiv\text{FeOAg} + \text{H}^+$	-1.72	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH} + \text{Ag}^+ = \equiv\text{FeOAg} + \text{H}^+$	-5.3	Estimated from LFER ^b
$\equiv\text{Fe}^s\text{OH} + \text{Ca}^{2+} = \equiv\text{FeOHCa}^{2+}$	4.97	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH} + \text{Ca}^{2+} = \equiv\text{FeOCa}^+ + \text{H}^+$	-5.85	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{Fe}^s\text{OH} + \text{Cd}^{2+} = \equiv\text{FeOCd}^+ + \text{H}^+$	0.47	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH} + \text{Cd}^{2+} = \equiv\text{FeOCd}^+ + \text{H}^+$	-2.90	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{Fe}^s\text{OH} + \text{Cu}^{2+} = \equiv\text{FeOCu}^+ + \text{H}^+$	2.89	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH} + \text{Cu}^{2+} = \equiv\text{FeOCu}^+ + \text{H}^+$	0.6	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{FeOH} + \text{Hg}^{2+} = \equiv\text{FeOHg}^+ + \text{H}^+$	6.9	Tiffreau <i>et al.</i> (1995)
$\equiv\text{FeOH} + \text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{FeOHgOH} + 2\text{H}^+$	-0.9	Tiffreau <i>et al.</i> (1995)
$\equiv\text{Fe}^s\text{OH} + \text{MeHg}^+ = \equiv\text{FeOMeHg} + \text{H}^+$	6.67	Estimated from LFER ^b
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH} + \text{MeHg}^+ = \equiv\text{FeOMeHg} + \text{H}^+$	4.41	Estimated from LFER ^b
$\equiv\text{Fe}^s\text{OH} + \text{Mg}^{2+} = \equiv\text{FeOHMg}^{2+}$	4.97	Assumed identical to Ca ^c
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH} + \text{Mg}^{2+} = \equiv\text{FeOMg}^+ + \text{H}^+$	-4.6	Estimated from LFER ^b
$\equiv\text{Fe}^s\text{OH} + \text{Pb}^{2+} = \equiv\text{FeOPb}^+ + \text{H}^+$	-3.5	Estimated from LFER ^b
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH} + \text{Pb}^{2+} = \equiv\text{FeOPb}^+ + \text{H}^+$	0.3	Estimated from LFER ^b
$\equiv\text{Fe}^s\text{OH} + \text{Zn}^{2+} = \equiv\text{FeOZn}^+ + \text{H}^+$	0.99	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{Fe}^w\text{OH} + \text{Zn}^{2+} = \equiv\text{FeOZn}^+ + \text{H}^+$	-1.99	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{FeOH} + \text{SbO}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+ = \equiv\text{FeSbO}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O}$	8.4	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{FeOH} + \text{SbO}(\text{OH})_4^- = \equiv\text{FeOHSbO}(\text{OH})_4^-$	1.3	Dzombak and Morel (1990)
$\equiv\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \equiv\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	29.88	Dixit and Hering (2003)
$\equiv\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \equiv\text{FeHASO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	24.43	Dixit and Hering (2003)
$\equiv\text{FeOH} + \text{MoO}_4^{2-} = \equiv\text{FeOHMoO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	3.14	Gustaffson (2003)
$\equiv\text{FeOH} + \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{FeOMo}(\text{OH})_5$	17.96	Gustaffson (2003)

^a: “ \equiv ” refers to adsorption sites; “s” and “w” refer to strong and weak adsorption sites, respectively, in the two-layer surface complexation model.

^b: Estimated from linear free energy relationship (LFER) as described in Dzombak and Morel (1990).

^c: K^{int} for adsorption of Mg on strong adsorption sites is assumed to be identical to that of Ca.

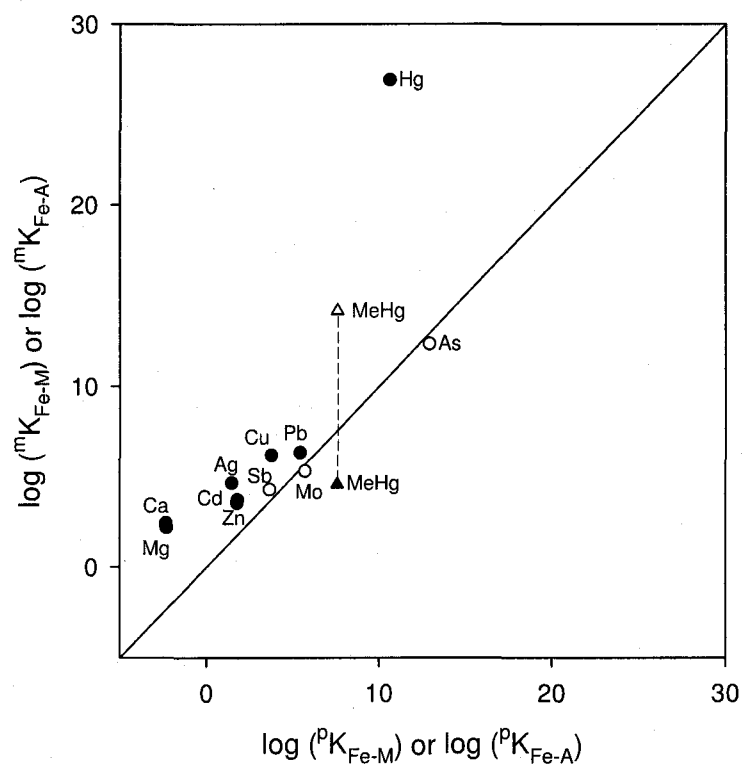


Figure 2. Comparison between values of the conditional equilibrium constant obtained from *in situ* measurements (${}^m K_{Fe-M}$ and ${}^m K_{Fe-A}$) with those predicted by the two-layer version of the surface complexation model (${}^P K_{Fe-M}$ and ${}^P K_{Fe-A}$). The 1:1 line is shown. Open and filled circles are used for anions and cations (except MeHg), respectively. Triangles represent values obtained when the $MeHg^+$ activity was calculated with WHAM 6 using either default (open triangle) or revised (filled triangle) formation constants for MeHg complexes with both HA and FA.

Figure 2 shows that the ${}^p K_{Fe-A}$ values are slightly higher than the ${}^m K_{Fe-A}$ values for the anions AsO_4^{3-} and MoO_4^{2-} and slightly lower for $Sb(OH)_6^-$. For the cations Ag^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} , the measured K_{Fe-M} (${}^m K_{Fe-M}$) values are all higher than those predicted with the DLM (${}^p K_{Fe-M}$) (Fig. 2). The most striking feature of Fig. 2 is, however, the fact that the measured K_{Fe-M} value for Hg exceeds by nearly 20 orders of magnitude the value predicted by surface complexation theory. Another interesting feature is that ${}^m K_{Fe-M}$ is about 100-fold smaller than ${}^p K_{Fe-M}$ for MeHg, which is inconsistent with the trend that we observe for Hg and the other cations. This may be an artefact associated with the value attributed to either K^{int} for the binding of $MeHg^+$ to ferrihydrite (Table 4) or to the formation constants of the MeHg complexes with HA and FA (Table 1). The K^{int} value for MeHg binding to ferrihydrite was not extracted from adsorption experiments, but obtained from a LFER, which is a source of uncertainty. However, to make ${}^p K_{Fe-M}$ smaller than ${}^m K_{Fe-M}$ in Fig. 2, a decrease of K^{int} (or of K_{MOH}) value by about 3 orders of magnitude would be required, which is unreasonable. On the other hand, as mentioned by Tipping (2007), there is some doubt about the accuracy of the formation constant for MeHg complexes with humic substances because they were extracted from laboratory experiments covering a small range of pH and MeHg levels. If we use, for the calculation of MeHg speciation with WHAM 6, the parameters (formation constant of $10^{3.0}$ for MeHg complexes with both HA and FA and a ΔLK_2 value of 3.6) suggested before the recent revision of Tipping (2007), then the activity of $MeHg^+$ becomes much smaller (4.7×10^{-24} compared to 1.68×10^{-14} reported in Table 2); as a result, the ${}^m K_{Fe-M}$ value (empty triangles in Fig. 2) becomes about 7 orders of magnitude larger than ${}^p K_{Fe-M}$, a result more consistent with the behaviours of Hg and the other cations.

3.2.2. Scenario 2: Binding of trace metals to the organic matter associated with the Fe oxyhydroxides

To examine if organic matter present in the diagenetic material collected on Teflon sheets can play a dominant role in binding the trace metal, we compared the conditional equilibrium constants for metal binding to the particulate organic matter (POM) associated with the diagenetic material (K_{POM-M}) with the conditional equilibrium constants for metal

binding to dissolved organic matter (DOM; K_{DOM-M}) (see Fig. 3). We assumed that organic matter coatings in the diagenetic material behave similarly to DOM (Davis, 1984).

Reaction of the metals with the particulate organic matter coatings on the Fe oxyhydroxides can be described by the following simplified equation:



with the conditional constant

$$K_{POM-M} = \frac{\{FeLM\}}{\{FeL\}[M^{z+}]} \quad (8)$$

where $\{FeL\}$ and $\{FeLM\}$ are the concentrations of metal binding sites of the organic matter collected on Teflon sheets and of metal complexed with that organic matter, respectively. Values of K_{POM-M} were estimated by dividing the mean metal/Fe molar ratios by the HS/Fe ratio (Table 3), which provided the quotient $\{FeLM\}/\{FeL\}$ required in Eq. (8). The latter value was then divided by $[M^{z+}]$ (Table 2). The implicit assumption behind this treatment is that the trace metals in the authigenic material were entirely associated with the organic matter.

In a similar manner, a simplified reaction for metal binding to DOM is:



with the conditional constant

$$K_{DOM-M} = \frac{[ML^{z-r}]}{[L^{r-}][M^{z+}]} \quad (10)$$

where $[ML^{z-r}]$ and $[L^{r-}]$ are the concentration of metal complexed to DOM (assumed to be exclusively humic substances) and that of free metal binding sites of DOM, respectively. The values of $[ML^{z-r}]$ and $[M^{z+}]$ (Table 2) required in Eq. (10) were obtained from metal speciation calculations, i.e., from the output of WHAM 6. The total concentration of metal binding sites (i.e., $[L]_T$) was estimated by assuming that the abundance of metal binding sites

for FA and HA are 7.1×10^{-3} mol per g of FA and 4.9×10^{-3} mol per g of HA, respectively (Table 2); subtracting from $[L]_T$ the concentrations of metals bound to DOM, as provided by the output of WHAM 6, yielded $[L^-]$ to be used in Eq. (10). Calculations were not done for Ag^+ , AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} and $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ due to unavailable formation constants for the complexation of these trace elements with HA and FA.

Figure 3 shows that the estimates of K_{POM-M} are reasonably similar to those of K_{DOM-M} , even though rough assumptions were made. The values of K_{POM-M} for Cd, Cu, Hg, MeHg and Zn differ from those of K_{DOM-M} by less than 0.5 log unit and that of Ca by around 0.7 log units; slightly larger differences between 1.1 and 1.7 log units are only observed for In, Mg and Pb.

3.3. On the proportions of authigenic and organically-bound trace elements in surficial sediments

To support the discussion on the major binding phases for the trace elements in surficial oxic sediments of Lake Tantaré (assumed to be the top 0.5-cm layer), we estimated the concentrations of authigenic trace elements as well as the concentrations of trace elements possibly bound to the whole of organic matter present in this sediment layer.

The concentrations of authigenic trace elements were obtained by multiplying the molar ratios TE/Fe given in Table 3 by the concentration of Fe oxyhydroxides ($\{Fe-ox\}$) in the top 0.5 cm sediment layer. For this calculation, we assumed that $\{Fe-ox\}$ (1.55×10^{-3} mol g^{-1} ; Table 5) was given by the excess $\{Fe\}$ over the constant background Fe concentration below 15 cm depth in the sediments (Fig. 1a). According to these calculations, the sediment authigenic Fe oxyhydroxides and their associated organic matter could bind practically all As, Mo and Cd present in the top 0.5-cm layer of Lake Tantaré oxic sediments, significant proportions (15-55%) of Ag, Cu, In, Pb, Sb, and Zn and small proportions (1-5%) of MeHg and Hg (Table 5). Upon sediment burial, the reductive dissolution of Fe oxyhydroxides should release their adsorbed trace elements and organic matter; some portion of these trace elements can become associated to other adsorption sites in close proximity whereas another portion can migrate in porewater.

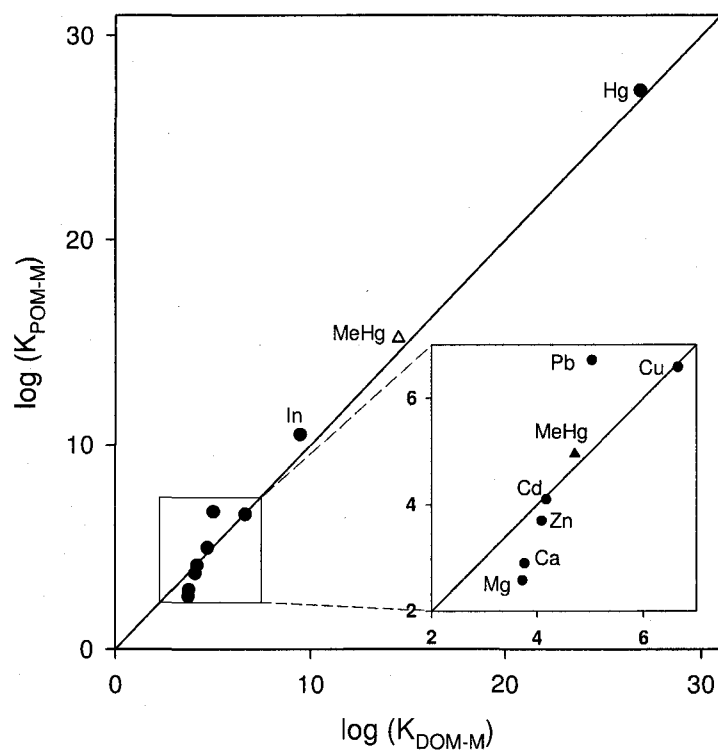


Figure 3. Comparison between the conditional constants for trace metal binding with dissolved (K_{DOM-M}) and adsorbed (K_{POM-M}) natural organic matter assumed to be humic substances. The 1:1 line is shown. Triangles represent values obtained when the MeHg^+ activity was calculated with WHAM 6 using either default (open triangle) or revised (filled triangle) formation constants for MeHg complexes with both HA and FA.

Table 5. Total measured concentrations of the elements in the top 0.5-cm layer of Lake Tantaré sediments compared to those predicted to be associated to diagenetic material or to organic matter in this sediment layer. Also given are the Fe oxyhydroxide (Fe-ox) and organic carbon concentrations and the C_{org}/N molar ratio in this sediment layer.

	Measured concentration or molar ratio	Predicted concentration	
		Authigenic ^a	Organically-bound ^b
{ C_{org} } (mol C g ⁻¹)	$2.02 \pm 0.08 \times 10^{-2}$		
{Fe-ox} (mol g ⁻¹)	$1.55 \pm 0.05 \times 10^{-3}$		
C_{org}/N	15.5		
{ C_{org} }//{Fe-ox}	13		
{Hg} _I (mol g ⁻¹)	$3.0 \pm 0.1 \times 10^{-9}$	$1.9 \pm 0.5 \times 10^{-10}$	$1.0 \pm 0.2 \times 10^{-9}$
{MeHg} (mol g ⁻¹)	$7.6 \pm 1.1 \times 10^{-11}$	$1.0 \pm 0.3 \times 10^{-12}$	$5.0 \pm 1.2 \times 10^{-12}$
{Ag} (mol g ⁻¹)	2.8×10^{-9}	$4.3 \pm 1.4 \times 10^{-10}$	
{As} (mol g ⁻¹)	$2.3 \pm 0.1 \times 10^{-7}$	$4.3 \pm 0.3 \times 10^{-7}$	
{Cd} (mol g ⁻¹)	1.8×10^{-9}	$1.5 \pm 0.2 \times 10^{-9}$	$7.8 \pm 1.1 \times 10^{-9}$
{Cu} (mol g ⁻¹)	3.7×10^{-7}	$4.4 \pm 1.1 \times 10^{-8}$	$2.2 \pm 0.4 \times 10^{-7}$
{In} (mol g ⁻¹)	1.1×10^{-9}	$2.1 \pm 0.6 \times 10^{-10}$	$1.1 \pm 0.4 \times 10^{-9}$
{Mo} (mol g ⁻¹)	$1.2 \pm 0.01 \times 10^{-7}$	$1.0 \pm 0.1 \times 10^{-7}$	
{Pb} (mol g ⁻¹)	$5.4 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$2.9 \pm 0.3 \times 10^{-7}$	$1.5 \pm 0.2 \times 10^{-6}$
{Sb} (mol g ⁻¹)	1.6×10^{-8}	$4.7 \pm 0.9 \times 10^{-9}$	
{Zn} (mol g ⁻¹)	1.1×10^{-6}	$1.4 \pm 0.5 \times 10^{-7}$	$7.2 \pm 2.8 \times 10^{-7}$

^a: obtained by multiplying the TE/Fe ratios given in Table 3 by the sedimentary Fe oxyhydroxide concentration in the top 0.5-cm sediment layer.

^b: obtained by multiplying the TE/ C_{org} ratios given in Table 3 by the sedimentary C_{org} concentration in the top 0.5-cm sediment layer.

The organic matter present in the top 0.5 cm sediment layer has a very similar molar C_{org}/N ratio (15.5; Table 5) to that found in the diagenetic material collected on Teflon sheets (15.3 ± 3.4 ; Table 3), indicating a common source which, given the high C_{org}/N values, is probably the watershed. The molar ratio $\{C_{org}\}/\{Fe-ox\}$ is, however, much larger in the sediment top layer (13; Table 5) than in the diagenetic material (2.6 ± 0.3 ; Table 3), which indicates that only a small fraction (around 20%) of the organic matter is associated with the Fe oxyhydroxides in Lake Tantaré sediments. The remaining organic matter is likely present as organic coatings on other mineral phases than Fe oxyhydroxides and as discrete particles. Thus, the maximum concentration of cationic trace metals bound to sedimentary organic matter, was estimated by multiplying the TE/C_{org} ratios given in Table 3 by the concentration of sedimentary organic matter given in Table 5. According to this calculation, sediment organic matter could bind all In present in the top 0.5-cm sediment layer, significant proportions (30-65%) of Hg, Cu, and Zn, small proportions (7%) of MeHg, but unrealistically high proportions (300-400%) of Cd and Pb (Table 5).

3.4. Association mode of the trace elements to Lake Tantaré oxic sediments

Results obtained from the present research combined with those of other studies reporting the vertical distributions of trace elements in sediments and sediment porewaters at the same site are used below to identify to which sedimentary phases the investigated elements are likely associated in Lake Tantaré oxic sediments. For example, agreement between measured and predicted conditional constants for the association of a given element with either Fe oxyhydroxides (Fig. 2) or organic matter (Fig. 3) in the diagenetic material is taken as an indication that this element is associated with that solid phase. Realistic predictions of the trace element concentration in the oxic layer of the sediments (Table 5) based on the TE/Fe and TE/C_{org} ratios measured in the diagenetic material can also be used to reveal the most important binding phase. Furthermore, the occurrence of an enrichment for a given element in surface sediments that is coincidental with the Fe enriched layer (Fig. 1a) is also a strong sign that the element is bound to authigenic Fe oxyhydroxides. Lastly, a correlation between the porewater concentrations of Fe and those of a trace element over the depth interval where Fe is recycled to form authigenic Fe oxyhydroxides (-2 cm to 3 cm; Fig 1b) represents another indication that this trace element becomes associated to the authigenic

Fe oxyhydroxides. This would be true even if the profile of this element in the solid-phase does not exhibit any enrichment at the sediment surface. Indeed, porewater profiles of trace elements are more sensitive indicators of reactions involving the element than are their solid phase counterpart; they thus more easily reveal reactions that otherwise would remain unperceived.

3.4.1. The anionic trace elements AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} and Sb(OH)_6^-

Figure 2 shows that the $K_{\text{Fe-A}}$ values for the anions AsO_4^{3-} and MoO_4^{2-} fall close to the 1:1 line, suggesting that these two anions were bound to the Fe oxyhydroxides present in the Fe-rich diagenetic material collected on Teflon sheets. The values of ${}^p K_{\text{Fe-A}}$ ($10^{12.81}$ for AsO_4^{3-} and $10^{5.71}$ for MoO_4^{2-}) are slightly higher by a factor of 2.4 - 2.9 than those of ${}^m K_{\text{Fe-A}}$ ($10^{12.35}$ for AsO_4^{3-} and $10^{5.33}$ for MoO_4^{2-}). A strong adsorption of these two anions onto Fe oxyhydroxides in Lake Tantaré sediments is supported by the occurrence of sharp {Mo} and {As} surface maxima in the sediments of this lake which are similar in shape to that of {Fe} shown in Fig. 1a and by the close parallelism between porewater [Mo] and [As] profiles and those of [Fe] shown in Fig. 1b (Chappaz et al., 2008; Couture et al., 2008). The lower observed than predicted Mo and As adsorption in Lake Tantaré sediments has been attributed to the fact that Mo and As adsorption equilibrium is not reached because natural organic matter inhibits the rate of adsorption of these two anions onto Fe oxyhydroxides (Chappaz *et al.*, 2008; Couture *et al.*, 2010a). This assertion is supported by laboratory experiments showing that the addition of natural organic matter decreased the rate of As adsorption onto hematite by several orders of magnitude (Redman et al., 2002). Table 5 indicates that most of the As and Mo in the surficial sediment should be authigenic.

For the anion Sb(OH)_6^- , the ${}^m K_{\text{Fe-A}}$ value ($10^{4.31}$) is about four times higher than that of ${}^p K_{\text{Fe-A}}$ ($10^{3.66}$). The difference between measured and predicted adsorption of Sb(OH)_6^- may be due to the fact that the K^{int} values used in our calculations with the DLM were not measured but derived from LFER; relatively large errors can result from such interpolations. Bernatchez (2009) reported that the porewater [Sb] profiles at the same sampling site in Lake Tantaré paralleled those of [Fe] over the depth interval where Fe oxyhydroxides are recycled, thus supporting the association of Sb with authigenic Fe oxyhydroxides. However, there is no

Sb enrichment in the sediment surface layer as observed for the other anions and for Fe, likely due to the lower “mobility” of Sb in the sediments (Bernatchez, 2009). Thus, Sb appears to be associated with the authigenic Fe oxyhydroxides but in lesser proportions than As and Mo. Consistently, Fig. 2 indicates that, adsorption of Sb to Fe oxyhydroxides is weaker than that of Mo or As and Table 5 reveals that only about 30% of total Sb in surficial sediment should be authigenic.

3.4.2. The cationic trace elements Ag^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , MeHg^+ , Mg^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}

Interestingly, the ratio between measured and predicted K_{Fe-M} values increases inversely with affinity of the cations Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} for the Fe oxyhydroxides collected on Teflon sheets (Fig. 2). For example, the ${}^m K_{Fe-M} / {}^p K_{Fe-M}$ ratio is 8 for Pb^{2+} , but reaches values of 3×10^4 and 6×10^4 for Ca^{2+} and Mg^{2+} , respectively. A similar behaviour has been reported for diagenetic material collected in the low pH Lake Clearwater (pH = 4.8) and has been ascribed to complexation of these metals with organic matter adsorbed at the surface of the Fe oxyhydroxides rather than to the hydroxyl groups of the Fe oxyhydroxides (Tessier *et al.*, 1996). The latter interpretation also applies to the diagenetic material collected in Lake Tantaré, and it is supported by the close agreement between K_{POM-M} and K_{DOM-M} for Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} (Fig. 3). The inference of preferential binding of these cations to natural organic matter (NOM) in the diagenetic material is also valid for oxic sediments, where the ratio $\{\text{C}_{\text{org}}\}/\{\text{Fe-ox}\}$ is much larger (Tables 3 and 5). This is supported by the absence of surface maxima corresponding to that of $\{\text{Fe}\}$ (Fig. 1a) in the solid-phase profiles of Cd, Ca or Mg (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002) and Zn (Carignan and Tessier, 1985), and by the absence of any significant correlation between porewater $[\text{Fe}]$ and $[\text{Cd}]$ (Alfaro-De la Torre and Tessier, 2002) or $[\text{Zn}]$ (Carignan and Tessier, 1985). However, it should be noted that Pb^{2+} is an exception among these cations, given that it shows a slightly better agreement between ${}^m K_{Fe-M}$ and ${}^p K_{Fe-M}$ (Fig. 2) than between K_{POM-M} and K_{DOM-M} (Fig. 3) and that the $[\text{Pb}]$ porewater profiles parallel those of $[\text{Fe}]$ (Gallon *et al.* (2004). Furthermore, concentrations of organically-bound Pb in the surficial sediment, predicted from the $\text{Pb}/\text{C}_{\text{org}}$ measured in the diagenetic material collected on Teflon sheets, are unrealistic, being much larger than total $\{\text{Pb}\}$ (Table 5). Thus,

collectively, our observations point out consistently to preferential binding of Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} to organic matter and of Pb^{2+} to the authigenic Fe oxyhydroxides.

The mode of association of Ag^+ to Lake Tantaré sediment is more difficult to ascertain. The ${}^mK_{\text{Fe-M}} / {}^pK_{\text{Fe-M}}$ ratio larger than 1 found for this metal (Fig. 2) can be interpreted as a sign of preferential binding to humic substances in the authigenic material, like for other cations. Also, no correlation were observed between porewater [Ag] and [Fe] profiles (Quirion, 2004), suggesting that Ag^+ is not bound to Fe oxyhydroxides in the oxic sediment. However, to the best of our knowledge, there is no available binding constant for this metal with humic substances that can be used to verify its binding to NOM. For In^{3+} , the similarities in values between $K_{\text{POM-M}}$ and $K_{\text{DOM-M}}$ (Fig. 3) and between measured and organically-bound {In} (Table 5) indicate that this metal is mostly bound to humic substances in both the authigenic material and the sediment.

As regard Hg^{2+} , the close agreement between $K_{\text{POM-M}}$ and $K_{\text{DOM-M}}$ (Fig. 3) as well as the much larger ${}^mK_{\text{Fe-M}}$ than ${}^pK_{\text{Fe-M}}$ values (Fig. 2) indicate clearly that this metal is bound to the functional groups of organic matter and not to the hydroxyl groups of the Fe oxyhydroxides in the material collected with Teflon sheets. We infer that this preference of Hg^{2+} for NOM is also valid for the oxic sediment, and this interpretation is consistent with the absence of both sharp {Hg} maximum at the sediment surface and correlation between [Hg] and [Fe] depth profiles at the same site (Feyte *et al.*, submitted). Our interpretation of Hg being preferentially bound to humic substances is also supported by the correlations found in several studies between the sedimentary concentrations of Hg and organic matter (e.g., Hollweg *et al.*, 2009; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2004). Table 5 indicates that, despite the strong affinity of Hg for organic matter (Fig. 3), only about 30% of total sediment Hg should be organically-bound. The remaining sediment Hg should be present in refractory forms or as elemental Hg (Bouffard and Amyot, 2009).

Lastly, the relatively good agreement between $K_{\text{POM-M}}$ and $K_{\text{DOM-M}}$ for MeHg (Fig. 3), despite the large uncertainties in its binding constants with HA and FA, suggests that this toxic compound has a greater affinity for the organic matter associated to Fe oxyhydroxides in the authigenic material than for the hydroxyl groups of these compounds. A similar

interpretation for the oxic sediments is supported by the absence of any correlation between porewater [MeHg] and [Fe] (Feyte *et al.*, submitted). Furthermore, our interpretation that MeHg is bound to organic matter is consistent with observations in marine and estuarine sediments suggesting that organic matter exerts a major control on the MeHg distribution in surface deposits (e.g., Lambertsson and Nilsson, 2006; Sunderland *et al.*, 2006).

4. CONCLUSION

Our analyses of Lake Tantaré diagenetic material, sediment and bottom water, combined with previous results on porewater and solid phase at the same site, clarify whether Fe oxyhydroxides or natural organic matter bind a number of trace elements in oxic sediments. Collectively, these data are coherent with the scenario that in the oxic sediments of this lake: i) the oxyanions AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-} and $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ are essentially associated with Fe oxyhydroxides; and ii) the cations Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , MeHg^+ , Mg^{2+} , In^{3+} , Zn^{2+} , and probably Ag^+ , are preferentially bound to the organic matter and Pb^{2+} to the Fe oxyhydroxides.

However, further investigations need to be carried out in environments exhibiting a larger range of geochemical conditions before generalizations can be made about the relative binding affinity of trace elements to Fe oxyhydroxides and natural organic matter. For example, Tessier *et al.* (1996) have shown that at higher lake pH values, the affinity of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} for Fe oxyhydroxides can overcome that for organic matter.

Our data (Fig. 3) also confirm the affinity of Hg^{2+} for natural organic matter that has been suggested in field studies on the basis of significant linear correlations between {Hg} and {C_{org}}. In agreement with our observations, the generally low determination coefficients (r^2) found for these correlations could be due to the fact that, despite the strong affinity of Hg for organic matter, only a small proportion (~30% in Lake Tantaré oxic sediments) of total Hg is effectively organically-bound, most of the Hg being present in the sediments in refractory forms. As a last point, it should be noted that the excellent agreement found between $K_{\text{POM-M}}$ and $K_{\text{DOM-M}}$ for Hg^{2+} (Fig. 3) lends support to the revised formation constants of Hg complexes with humic substances provided by Tipping (2007); however, a similar conclusion cannot be drawn for MeHg^+ .

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec and the Ministère des Relations Internationales du Québec (Coopération France-Québec) are acknowledged. We thank L. Rancourt, R. Rodrigue and P. Fournier for their technical assistance. Permission from the Québec Ministère de l'Environnement to work in the Tantaré Ecological Reserve is gratefully acknowledged.

ARTICLE 2

Mercury dynamics in lake sediments

Soumis en 2010 dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Stéphane Feyte¹, Charles Gobeil¹, André Tessier¹ et Daniel Cossa²

¹ Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement,
Université du Québec, 490 de la Couronne, Québec (QC), G1K 9A9, Canada

² Ifremer, Centre Méditerranée, BP330, 83507 La Seyne sur Mer, France

ABSTRACT

Triplicate porewater depth-profiles of pH and concentrations of total Hg (Hg_T), methyl mercury (MeHg), Fe, Mn, sulfate, total sulfide, total zero-valent sulfur, organic C and major ions were determined at two sampling dates in a perennially oxygenated basin and a seasonally anoxic basin from Lake Tantaré, a Canadian Shield lake. The vertical distribution of Hg, MeHg, acid volatile sulfide, total S, Fe, Mn, Al and organic C were also determined in dated sediment cores from the same lake basins and from the deepest site of two other lakes, one also located in the Canadian Shield and the other one in the Appalachians. Application of a one-dimensional transport-reaction equation to the dissolved Hg_T and MeHg profiles constrains the depth intervals (zones) where these species are produced or consumed in the sedimentary column and yields estimates of net reaction rates of Hg_T or MeHg in each of the zones as well as their fluxes at the sediment water–interface.

Dissolved Hg_T and MeHg diffused from the sediment overlying water into the sediments, except for MeHg at one of the sampling dates in the perennially oxygenated basin. About 97% and 50% of the MeHg is presently deposited with settling particles in the perennially oxygenated and seasonally anoxic basins, respectively. Removal of porewater Hg_T and MeHg occurred at all dates and sampling sites. Comparison of the consumption zones of Hg_T and MeHg with the profiles of ancillary parameters, coupled with thermodynamic calculations, suggest that pure Hg mineral phases do not form in the sediments, that inorganic Hg and MeHg adsorption onto authigenic Fe oxyhydroxides occurs in minor proportions, and that the association of inorganic Hg and MeHg to Fe sulfide phases or sulfidized organic matter is possible. Assuming that the net consumption of MeHg in the porewaters was essentially due to demethylation, an apparent first-order rate constant for MeHg demethylation of the order of 0.04 d^{-1} and 0.8 d^{-1} was estimated. Production of porewater MeHg occurred only in the perennially oxygenated basin, at depths where SO_4 was consumed. Assuming that the net production of porewater MeHg was essentially due to methylation, an apparent first-order rate constant for Hg methylation ranging between 0.006 d^{-1} and 0.1 d^{-1} was calculated. These field-derived Hg methylation and MeHg demethylation rate constant values are of the same magnitude as those derived from Hg-spiked experiments. We also show that the post-depositional redistribution of total Hg during the early stages of

sediment diagenesis is minor and that the solid-phase Hg_T record can be used to reconstruct the evolution of the anthropogenic Hg_T deposition if a correction based on the ^{210}Pb inventory is applied to take into account sediment focusing and other lake specific processes.

1. INTRODUCTION

The increase of atmospheric deposition of mercury as a result of industrialization has stimulated the *in situ* production of methylmercury (MeHg) in aquatic systems and the incorporation of this neurotoxic compound into food chains (Evers et al., 1998; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2006b; Munthe et al., 2007). The potential harmful consequences for human health and wildlife and possible adverse economical effects on the fishing industry raised by this issue have led to a marked interest over recent years for unraveling Hg cycling in aquatic systems (Fitzgerald et al., 2007). This study is in line with this general objective; it focuses on Hg dynamics in recent sediment deposits which are considered to be a key location for the conversion of inorganic Hg to MeHg (Krabbenhoft et al., 1998; Kainz et al., 2003; Hammerschmidt et al., 2006).

Current inferences of *in situ* inorganic Hg and MeHg mobility and on the processes involving these species in modern sediments are mostly derived from measurements in the solid-phase alone (Lockhart et al., 2000; Rydberg et al., 2008) or from laboratory experiments involving bacterial cultures (Compeau and Bartha, 1985) or incubations of Hg-spiked pure solid phases, sediments or lake water (Gunneriusson et al., 1995; Tiffreau et al., 1995; Miller, 2006; Ramlal et al., 1986; Hintelmann et al., 2000; Eckley et al., 2005). We submit that measuring Hg, MeHg and ancillary parameters in sediments and porewaters, combined to thermodynamic and kinetic modeling, provides an alternative to constrain *in situ* inorganic Hg and MeHg mobility, processes and reaction kinetics. Although porewaters are sensitive indicators of reactions that occur in the solid phase, most studies reporting porewater profiles of total Hg and MeHg, with a few exceptions (Goulet et al., 2007; Merritt and Amirbahman, 2007, 2008), only provided a qualitative interpretation of their results

2. METHODS

In this paper, the concentrations of dissolved and particulate species X are designated by [X] and {X}, respectively. We assume that dissolved non-methylated Hg concentration

($[Hg_{NM}]$) is the difference between total dissolved Hg ($[Hg_T]$) and dissolved monomethylmercury ($[MeHg]$) concentrations.

2.1. Study areas

Three oligotrophic headwater lakes (Tantaré, Bédard and Holland) located in the Province of Québec (Eastern Canada) were investigated (Fig. 1). Their geographical coordinates, geological setting, altitude, water column pH, oxygenation conditions as well as their surface and watershed areas are given in Table 1. The only inputs of anthropogenic Hg into these lakes are from atmospheric deposition since their watershed has never been inhabited or affected by wildfire or lumbering, except for that of Lake Bédard where tree cutting occurred. Lakes Tantaré and Bédard are situated within 50 km of Québec City (~500,000 inhabitants), in a Provincial ecological reserve and in the protected Montmorency Forest, respectively. In Lake Tantaré, two adjacent basins separated by a shallow sill (~2 m) have been sampled: the perennially oxic basin (Basin A) is 15 m deep and the seasonally anoxic basin (Basin B), which is upstream from Basin A (see Fig. 1), is 22 m deep. Lake Holland is situated in the Gaspé Peninsula, 8 km from Murdochville, a small city (< 3,000 inhabitants) where a non-ferrous metal smelter (103,000 T of copper/zinc and 164,600 T of sulfuric acids produced in 1995; Newhook et al., 2003) has been operated from 1951 to 2002.

2.2. Sampling

Sediment cores were collected by divers with 9.5-cm internal diameter butyrate tubes at the deepest site of each lake or basin between June 2003 and June 2006 (Table 1). The cores were extruded on shore and sectioned at 0.5-cm intervals from the sediment surface to 10 cm or 15 cm depth and then at 1-cm intervals to 30 cm depth. The sediment samples for subsequent acid volatile sulfide (AVS) measurements were individually sealed in plastic bags that were put into a larger bag filled with anoxic sediment to prevent their oxidation, whereas those for all other measurements were kept in polyethylene containers.

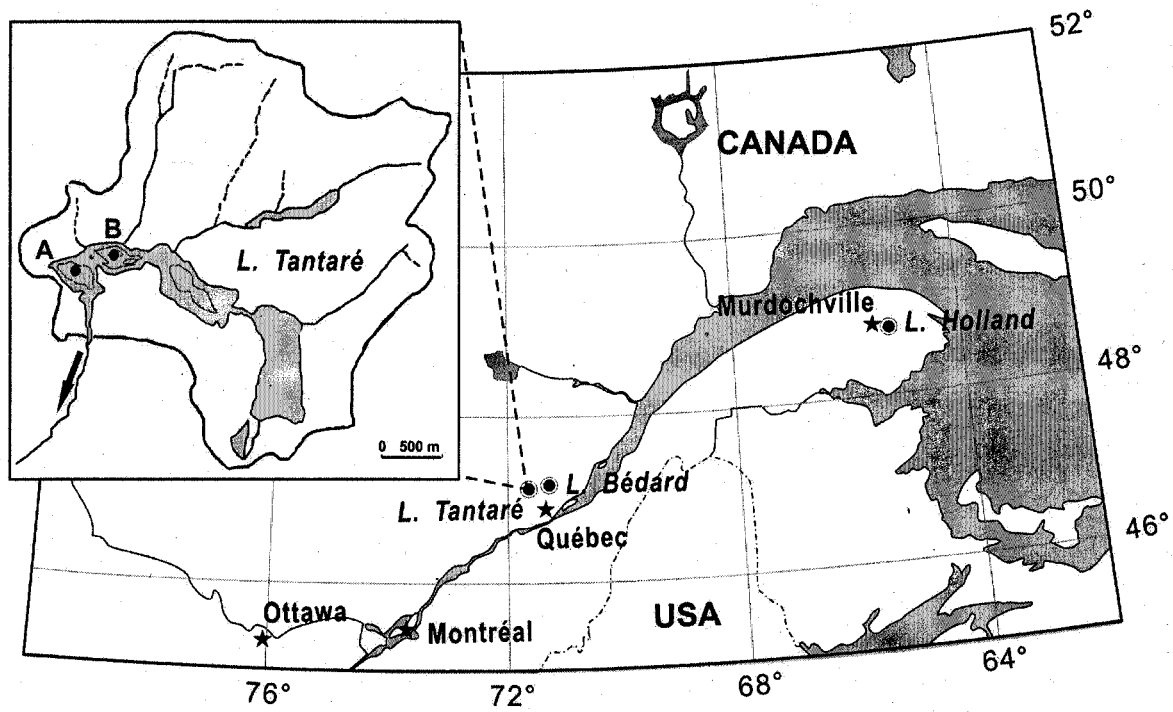


Figure 1. Location map of Lakes Tantaré, Bédard and Holland. Inset: L. Tantaré and its watershed, including the sampling location in Basin A (perennially oxic) and Basin B (seasonally anoxic).

Table 1. Location and characteristics of the study lakes.

Lake	Tantaré		Bédard	Holland
	Basin A	Basin B		
Geographical coordinates	47°04'N		47°16'N	48°56'N
	71°32'W		71°07'W	65°23'W
Geological region	Can. Shield		Can. Shield	Appalachian
Altitude (m)	450		680	475
Lake area (km ²)	1.1		0.045	0.008
Watershed area (km ²)	10.5		0.27	1.3
Sampling depth (m)	15	22	10	11
Redox state of bottom water	Perennially oxic	Seasonally anoxic	Seasonally anoxic	Seasonally anoxic
Sampling dates				
Coring	June 03	June 06	Sept 04	August 05
Porewater	Sept 05	Sept 06	None	None
	Sept 06	July 07	None	None
pH of bottom water	5.5-5.8	6.6-7.0	6.9-7.0	7.5-7.6
ω (mg cm ⁻² yr ⁻¹)	4.0-7.3	10.8	5.0-44	4.1-17.2
I_{Sed}^{210Pb} (Bq cm ⁻²)	0.37	0.58	0.65	0.59

Sheets of skived Teflon (7 × 15 cm) that had been inserted by divers across the sediment–water interface at the sampling site in October 1993 were retrieved in August 2006, rinsed with lake water to remove living animals and sediment particles and stored in polyethylene containers. During the 13-yr deployment, authigenic Fe oxyhydroxides that are normally deposited to sediment particles close to oxygenated sediment surface were collected by the Teflon sheets inserted in the sediments (Belzile et al., 1989). Fe oxyhydroxides particles previously collected in this lake by the same technique were identified as poorly crystalline ferrihydrite and lepidocrocite by Fortin et al. (1993), using electron microscopy and X-ray diffraction. Authigenic Mn oxyhydroxides do not form in the sediments of this lake (see section 3) and thus, the material collected on Teflon sheets can be qualified as Fe-rich authigenic material.

Porewater samples were collected by *in situ* dialysis (Carignan et al., 1994) from 5 cm above the sediment–water interface to 10 cm below in the two basins of Lake Tantaré. The peepers used had two columns of 4-mL cells with a 1-cm vertical resolution. They were acid-washed and stored under nitrogen for at least two weeks. The cells were then filled with ultrapure water (> 18 MΩ cm) and covered with a pre-cleaned 0.2 μm nominal pore size polysulfone membrane (HT-200, Gelman). The assembled peepers were kept again under nitrogen for about two weeks, until their deployment. Twelve peepers were deployed by divers within an area of about 25 m² around the coring site in September 2005 and September 2006 in Basin A, which remains perennially oxic ([O₂] > 4 mg L⁻¹), and in September 2006 and July 2007 in Basin B, when the bottom water was anoxic ([O₂] < 0.01 mg L⁻¹) and oxic ([O₂] > 4 mg L⁻¹), respectively. Three peepers were sampled to obtain triplicate measurements of pH and concentrations of dissolved organic carbon ([DOC]), total sulfide (ΣS(-II)), total elemental sulfur (ΣS(0)) and major anions following procedures given by Alfaro-De La Torre and Tessier (2002) and by Wang et al. (1998). Water from the remaining nine peepers was collected as follow in order to get three 24-mL samples for each sampling depth for subsequent measurements of Hg, MeHg and major cations (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn and Na). Water in the cells positioned at a given height above or below the sediment–water interface was collected from three peepers by piercing the polysulfone membrane with an acid-cleaned plastic tip fitted to a Gilson pipette and was pooled in previously acid-washed Teflon (PFA) bottles. After shaking, a 1-mL aliquot was removed and transferred to a pre-

96

acidified (10 μL of 2N ultra clean HNO_3) vial for the measurements of the cations. The remaining 23-mL sample was acidified by adding 115 μL of ultra clean concentrated HCl to the Teflon bottle, which was then sealed in double plastic bags. To obtain procedural blanks for $[\text{Hg}_\text{T}]$, $[\text{MeHg}]$, $\Sigma\text{S}(-\text{II})$, $\Sigma\text{S}(0)$ and DOC, ultrapure water was processed at the sampling site similarly to the porewater samples.

2.3. Analyses

The method used to measure $[\text{Hg}_\text{T}]$ was modified from Bloom and Fitzgerald (1988). It is similar to standard method No. 1631 from US EPA (USEPA, 2002). Briefly, $[\text{Hg}_\text{T}]$ was determined by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (CVAFS; Tekran® model 2500), using external calibration after successive addition of BrCl to release Hg(II) from organic ligands, and SnCl_2 , to reduce Hg(II) to elemental Hg (Hg(0)), which was concentrated by gold amalgamation prior to CVAFS detection. Detection limit (DL), which was determined daily as 3.3 the standard deviation (SD) of procedural blanks, was between 0.5 and 2 pM for a 10-mL water sample. Precision, determined from replicate measurements ($n = 6$), was better than 5% at 20 pM and 15% at 1 pM. Analytical accuracy was checked every day with the reference material ORMS-3 from the National Research Council of Canada (NRCC). Dissolved MeHg was converted to volatile methylmercury hydride, separated by purge and cryo-trapping gas chromatography, and detected as Hg(0) by CVAFS (Tekran Model 2500). The hydride generation technique used was that proposed by Stoichev et al. (2004) and optimized by Cossa et al. (2009). Daily DL varied between 0.05 pM and 0.2 pM. Precision, determined from replicate samples ($n = 6$), was 6% at a $[\text{MeHg}]$ of 0.5 pM. Accuracy was checked using the certified reference material ERM-AE70 from the Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, European Commission).

Solid-phase Hg_T was determined on 50-mg freeze-dried sediment aliquots using a mercury analyzer (Milestone DMA-80). This method, also known as the US EPA standard method No. 7473 (USEPA, 2007), includes a pyrolysis step that releases Hg, which is then concentrated by Au amalgamation and detected by atomic absorption spectrometry (Cossa et al., 2002). Detection limit (3.3 SD of blanks) was 30 pmol g^{-1} . Precision, determined from replicate measurements ($n = 10$) of a sediment sample was better than 5%. Accuracy,

determined with the reference sediment MESS-3 from NRCC, was better than 5%. Solid-phase MeHg was only determined for Lake Tantaré sediments and two different analytical methods were used. The method of Leermakers et al. (2001) adapted by Cossa et al. (2002) was used to analyze Basin A samples. MeHg was released from about 200-mg aliquots of freeze-dried sediments with HNO₃ (4 N), extracted with CH₂Cl₂ and transferred into 40 mL of ultrapure water. After evaporation of the organic solvent, MeHg in the water phase was ethylated and purged on a Tenax-packed column. Ethylmethylmercury was then isolated from other volatile compounds by gas chromatography and quantified by CVAFS. Detection limit (3.3 SD of blanks) was 0.1 pmol g⁻¹ and analytical precision was better than 15%. MeHg analysis of the CRM 405 material from the International Atomic Energy Agency (IAEA) yielded a recovery of 91±8%. The method used to analyze Basin B samples was based on the separation of organomercurials by gas chromatography, followed by ionisation of analytes in argon plasma and Hg detection by mass spectrometry (Leermakers et al., 2005). Briefly, a known quantity of an internal standard (Me²⁰²Hg) was added to an aliquot of freeze-dried sediment which was then leached with 4 mL of HNO₃ (6N). After centrifugation and decantation, the pH was adjusted to 4 by adding ammonia and a sodium acetate-acetic acid buffer. MeHg was then propylated by adding sodium tetrapropylborate and the Hg compound was extracted in isoctane. The analysis of propylated Hg was performed by gas chromatography coupled to a quadrupole ICP-MS. Detection limit was around 1 pmol g⁻¹. Precision, determined from replicate measurements (n = 6) of the CRM 405 material from IAEA, was better than 10% and the recovery was evaluated to 102%.

The analytical protocols to determine porewater pH and concentrations of Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Cl, SO₄, total sulfide, total zero-valent sulfur and organic and inorganic carbon are described by Laforte et al. (2005) while the protocols for the solid-phase measurements of Al, Fe, Mn, organic C (C_{org}), total S, AVS, ²¹⁰Pb, ²¹⁴Pb and ¹³⁷Cs are described by Chappaz et al. (2008). Sediment dating, sediment mass accumulation rates (ω ; mg cm⁻² yr⁻¹) and sedimentation rates (v_s ; mm yr⁻¹) were determined by Couture et al. (2008, 2010a) from the depth profiles of excess ²¹⁰Pb.

Areas of the Teflon sheets containing the Fe-rich authigenic deposits were cut and dissolved in 50% HCl for 48 h at room temperature. The resulting solutions were passed

through 0.4- μm pore size Teflon filters, diluted 10 times and analyzed for Fe by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES; VISTA AX CCD), for C and N with a Shimadzu C N analyzer and for Hg and MeHg as described above for dissolved Hg and MeHg.

2.4. Calculations of chemical speciation

The speciation of Hg in porewater and overlying water was predicted with the computer code Windermere Humic Aqueous Model (WHAM6; Tipping, 2002) using as inputs the measured pH values and concentrations of dissolved Hg_{NM} , MeHg, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Cl, SO_4 , CO_3 , $\Sigma\text{S}(-\text{II})$, $\Sigma\text{S}(0)$, and humic (HA) and fulvic (FA) acids. The concentrations of HA and FA were calculated from those of DOC, assuming that dissolved organic matter contains 50% of C (Buffle, 1988) and that all DOC is humic substances with a ratio [FA]:[HA] of 9:1 (Malcolm, 1985). We updated the thermodynamic database of WHAM6 with the thermodynamic constants for the reactions of Hg and MeHg listed in Table 2, which required adding MeHg and dissolved zero-valent S (S^0_{aq}) as new components. To be compatible with the code format, all reactions expressed in terms of solid rhombic sulfur ($\text{S}(\alpha)_{8(\text{s})}$) in the literature were rewritten in terms of S^0_{aq} assuming that $1/8\text{S}(\alpha)_{8(\text{s})} = \text{S}^0_{\text{aq}}$; $K_{\text{S}} = 10^{-6.68}$ (Wang and Tessier (2009)). The constants for the formation of Hg-sulfide and Hg-polysulfide complexes were those provided by Jay et al. (2000), whereas those for the formation of Hg_{NM} and MeHg complexes with HA and FA were recently updated by Tipping (2007). However, some of these constants should be taken with caution, especially those for the formation of Hg and MeHg complexes with sulfide, polysulfides, and humic and fulvic acids. For instance, it is noteworthy that the species $\text{HgS}_{(\text{aq})}$ has never been detected experimentally. For the formation of the HgS_yOH^- and $\text{Hg}(\text{S}_y)_2^{2-}$ complexes given by Jay et al. (2000), we assumed that y , which could not be specified by the authors, was equal to 5 (Wang and Tessier (2009)).

Table 2. Reactions and their corresponding equilibrium constants (at 25°C and ionic strength = 0) used to update the WHAM 6 database. For the formation of polysulfides complexes, the equilibrium constants have been expressed in terms of dissolved zerovalent sulfur using the reaction $1/8 S(\alpha)_{8(s)} = S(0)$; log Ks = -6.68 (Wang and Tessier, 2009).

No.	Reaction	Log K	References
1	$Hg^{2+} + OH^- = HgOH^+$	10.6	Powell et al. (2005)
2	$Hg^{2+} + 2OH^- = Hg(OH)_2$	22.02	Powell et al. (2005)
3	$Hg^{2+} + 3OH^- = Hg(OH)_3^-$	20.9	Powell et al. (2005)
4	$Hg^{2+} + OH^- + Cl^- = HgOHCl$	18.27	Powell et al. (2005)
5	$Hg^{2+} + Cl^- = HgCl^+$	7.3	Powell et al. (2005)
6	$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$	14.0	Powell et al. (2005)
7	$Hg^{2+} + 3Cl^- = HgCl_3^-$	14.93	Powell et al. (2005)
8	$Hg^{2+} + 4Cl^- = HgCl_4^{2-}$	15.5	Powell et al. (2005)
9	$Hg^{2+} + SO_4^{2-} = HgSO_4$	2.6	Powell et al. (2005)
10	$Hg^{2+} + CO_3^{2-} = HgCO_3$	11.51	Powell et al. (2005)
11	$Hg^{2+} + 2CO_3^{2-} = Hg(CO_3)_2^{2-}$	15.58	Martell et al. (2001)
12	$Hg^{2+} + OH^- + CO_3^{2-} = Hg(OH)CO_3^-$	19.34	Powell et al. (2005)
13	$Hg^{2+} + H^+ + CO_3^{2-} = HgHCO_3^+$	15.84	Powell et al. (2005)
14	$Hg^{2+} + HS^- = HgSH^+$	22.3	Jay et al. (2000)
15	$Hg^{2+} + 2HS^- = Hg(SH)_2^0$	40.37	Jay et al. (2000)
16	$Hg^{2+} + 2HS^- + OH^- = HgS_2H^-$	48.6	Jay et al. (2000)
17	$Hg^{2+} + 2HS^- + 2OH^- = HgS_2^{2-}$	53.56	Jay et al. (2000)
18	$Hg^{2+} + HS^- + OH^- = HgS_{aq}$	43.8	Jay et al. (2000)
19	$Hg^{2+} + HS^- + 2OH^- + 4S(0) = HgS_5OH^-$	77.85	Jay et al. (2000)
20	$Hg^{2+} + 2HS^- + 2OH^- + 8S(0) = Hg(S_5)_2^{2-}$	108.3	Jay et al. (2000)
21	$Hg^{2+} + R_{HA}^z = RHg_{HA}^{z+2}$	3.6	Tipping (2007)
22	$Hg^{2+} + R_{FA}^z = RHg_{FA}^{z+2}$	3.1	Tipping (2007)
23	$HgS_{(s, cinnabar)} + H^+ = HS^- + Hg^{2+}$	-39.1	Martell et al. (2003)
24	$HgO_{(s)} + H_2O = Hg^{2+} + 2OH^-$	-25.45	Martell et al. (2003)
25	$MeHg^+ + OH^- = MeHgOH$	9.47	De Robertis et al. (1998)
26	$2MeHg^+ + OH^- = (MeHg)_2OH^+$	11.85	De Robertis et al. (1998)
27	$MeHg^+ + CO_3^{2-} = MeHgCO_3^-$	6.1	Rabenstein et al. (1976)
28	$MeHg^+ + H^+ + CO_3^{2-} = MeHgHCO_3$	12.95	Loux (2007)
29	$MeHg^+ + Cl^- = MeHgCl$	5.45	De Robertis et al. (1998)
30	$MeHg^+ + SO_4^{2-} = MeHgSO_4^-$	2.64	De Robertis et al. (1998)
31	$MeHg^+ + HS^- = MeHgSH$	14.5	Loux (2007)
32	$MeHg^+ + HS^- + OH^- = MeHgS^-$	21.0	Martell et al. (2001)
33	$2MeHg^+ + HS^- + OH^- = (MeHg)_2S$	37.3	Martell et al. (2001)
34	$3MeHg^+ + HS^- + OH^- = (MeHg)_3S^+$	44.3	Martell et al. (2001)
35	$MeHg^+ + R_{HA}^z = RMeHg_{HA}^{z+1}$	0.3	Tipping (2007)
36	$MeHg^+ + R_{FA}^z = RMeHg_{FA}^{z+1}$	0.3	Tipping (2007)
37	$FeS_{(m.s)} + H^+ = Fe^{2+} + HS^-$	-3.5	Rickard (2006)

2.5. Modeling the porewater profiles of Hg_T and MeHg in Lake Tantaré

The porewater Hg_T or MeHg profiles result from transport processes and reactions that release Hg_T or MeHg to or remove them from the aqueous phase. Assuming steady-state and neglecting advective fluxes due to sediment burial, compaction or groundwater flow (Gallon et al., 2004), the distribution of porewater Hg_T can be described by the following one-dimensional mass balance equation (Boudreau, 1997):

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

where x represents depth (cm; positive downward), t is time (s), ϕ is sediment porosity, D_s is the effective diffusion coefficient of Hg species in sediments (cm² s⁻¹), D_b is the biodiffusion coefficient (cm² s⁻¹), α is the bioirrigation coefficient (s⁻¹), $[Hg_T]_{burrow}$ is Hg_T concentration in the burrows of benthic animals (mol cm⁻³ of porewater), which is assumed to be identical to that in the water overlying the sediments, and R_{net}^{Hg} is the net reaction rate (mol cm⁻³ of whole sediment s⁻¹) of Hg released to ($R_{net}^{Hg} > 0$) or consumed from ($R_{net}^{Hg} < 0$) the aqueous phase. A similar equation can be written for the distribution of dissolved MeHg, where Hg_T is replaced by MeHg in Eq. (1); the term R_{net}^{MeHg} then represents the net rate of MeHg production to or removal from porewater.

We assumed that $D_s = \phi^2 D_w$ (Berner, 1980) where D_w is the tracer diffusion coefficient of the major Hg (or MeHg) species present in porewater. Considering that major dissolved inorganic Hg species are complexes with sulfide and polysulfides in both Basins A and B (see section 3.1), we adopted a D_w value of 9.5×10^{-6} cm² s⁻¹ at 25 °C, as proposed by Gill et al. (1999) for inorganic Hg complexes. With regard to MeHg, we used the D_w value provided by Hammerschmidt and Fitzgerald (2004) for MeHgSH (1.2×10^{-5} cm² s⁻¹ at 25 °C), the main species of dissolved MeHg according to our calculations with WHAM6. The chosen D_w values for Hg and MeHg were then corrected for *in situ* temperature at our sampling sites (4°C) with the Stokes-Einstein equation (Boudreau, 1997).

For modeling Basin A porewater $[Hg_T]$ and $[MeHg]$ profiles, the value of biodiffusion coefficient ($2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) provided by Gallon et al. (2004) was used in Eq. (1). This value was determined on the basis of an extensive inventory at the sampling site of the benthic fauna, which comprises mostly chironomids (Hare et al., 1994), and of biodiffusion coefficients for chironomids (Matisoff and Wang, 2000). The bioirrigation coefficient (α) for Basin A was assumed to decrease linearly from α^0 at the sediment surface to zero at 10 cm depth, because chironomids are generally not found below this sediment depth (Matisoff and Wang, 1998), and α^0 was derived from the following relationship provided by Boudreau (1984):

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

where r_1 is the radius of a chironomid's tube (assumed to be 0.1 cm), r_2 is half the distance between adjacent tubes (1.5 cm), and r_a is equal to $r_2/2$. Given the seasonal development of anoxia in Basin B, we assumed that the biodiffusion (D_B) and bioirrigation (α) coefficients were negligible for this Basin.

Equation 1 was solved numerically for R_{net}^{Hg} or R_{net}^{MeHg} using the code PROFILE (Berg et al., 1998). PROFILE determines first the minimum number of equally spaced depth intervals (or zones) with uniform values of R_{net}^{Hg} or R_{net}^{MeHg} needed to fit a measured $[Hg_T]$ or $[MeHg]$ profile with parabola sections, based on the least-squares criterion. Using statistical F-testing, it then determines if combining adjacent zones with close values of R_{net}^{Hg} or R_{net}^{MeHg} can be done without reducing the quality of the fit. This procedure allows an objective selection, among all the possible solutions, of the one that gives the simplest R_{net}^{Hg} or R_{net}^{MeHg} depth functions, which show as piecewise constant functions.

3. RESULTS

3.1. Porewater

The concentrations of dissolved Hg_T varied between DL and 9 pM in Basin A and between DL and 40 pM in Basin B (Fig. 2a-d). These concentrations are among the lowest values reported for freshwater environments such as Lake St. Pierre (4-20 pM; Goulet et al., 2007), Lakes Philips and St. George (40-100 pM; He et al., 2007) and Lakes Clearwater and McFarlane (10-100 pM with some values up to 200 pM; Belzile et al., 2008). Porewater MeHg concentrations varied between DL and 1.3 pM in Basin A and between DL and 10 pM in Basin B (Fig. 2e-h) and represented <1% to 20% of $[\text{Hg}_T]$ with a few extreme values up to 45%. These concentrations are also among the lowest values reported for porewaters in freshwater environments such as a seepage lake (0.5-8 pM; Hines et al., 2004), Lake St-Pierre (<0.05-9 pM; Goulet et al., 2007) and Lakes Philips and St. George (5-30 pM; He et al., 2007). The fact that the $[\text{Hg}_T]$ and $[\text{MeHg}]$ profiles are defined by multiple data points suggests that they are not shaped by sampling and handling artefacts.

In Basin A (perennially oxic), the $[\text{Fe}]$ profiles (Fig. 2i, j) displayed sharp concentration gradients close to the sediment–water interface due to the intense recycling of Fe oxyhydroxides (Chappaz et al., 2008). Furthermore, consistent with the occurrence of oxygenated bottom water, $[\text{SO}_4^{2-}]$ (Fig. 2u, v) was relatively high and $[\Sigma\text{S}(-\text{II})]$ (Fig. 2m-n) was below detection limit in the sediment overlying water. Sulfate concentration decreased with depth below the sediment–water interface whereas $[\Sigma\text{S}(-\text{II})]$ progressively increased below 2–6 cm depth in the sediments, depending on the sampling date. The vertical profiles of $[\text{Hg}_T]$ and $[\text{MeHg}]$, in contrast to those of $[\text{Fe}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ and $[\Sigma\text{S}(-\text{II})]$, which displayed sharp variations, were almost featureless, except for two $[\text{MeHg}]$ profiles showing a notable MeHg increase at 5-10 cm depth in September 2005 and at 1-6 cm depth in September 2006. The lack of correlation between the profiles of $[\text{Hg}_T]$ and $[\text{MeHg}]$ and those of $[\text{Fe}]$ suggests that they are not coupled in a simple manner. The few trend dissimilarities observed among the profiles of $[\text{MeHg}]$ as well as those of $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\Sigma\text{S}(-\text{II})]$ and $[\Sigma\text{S}(0)]$ (Fig. 2q-r) indicate some sediment lateral heterogeneity at the scale of our porewater sampling area ($\sim 25 \text{ m}^2$).

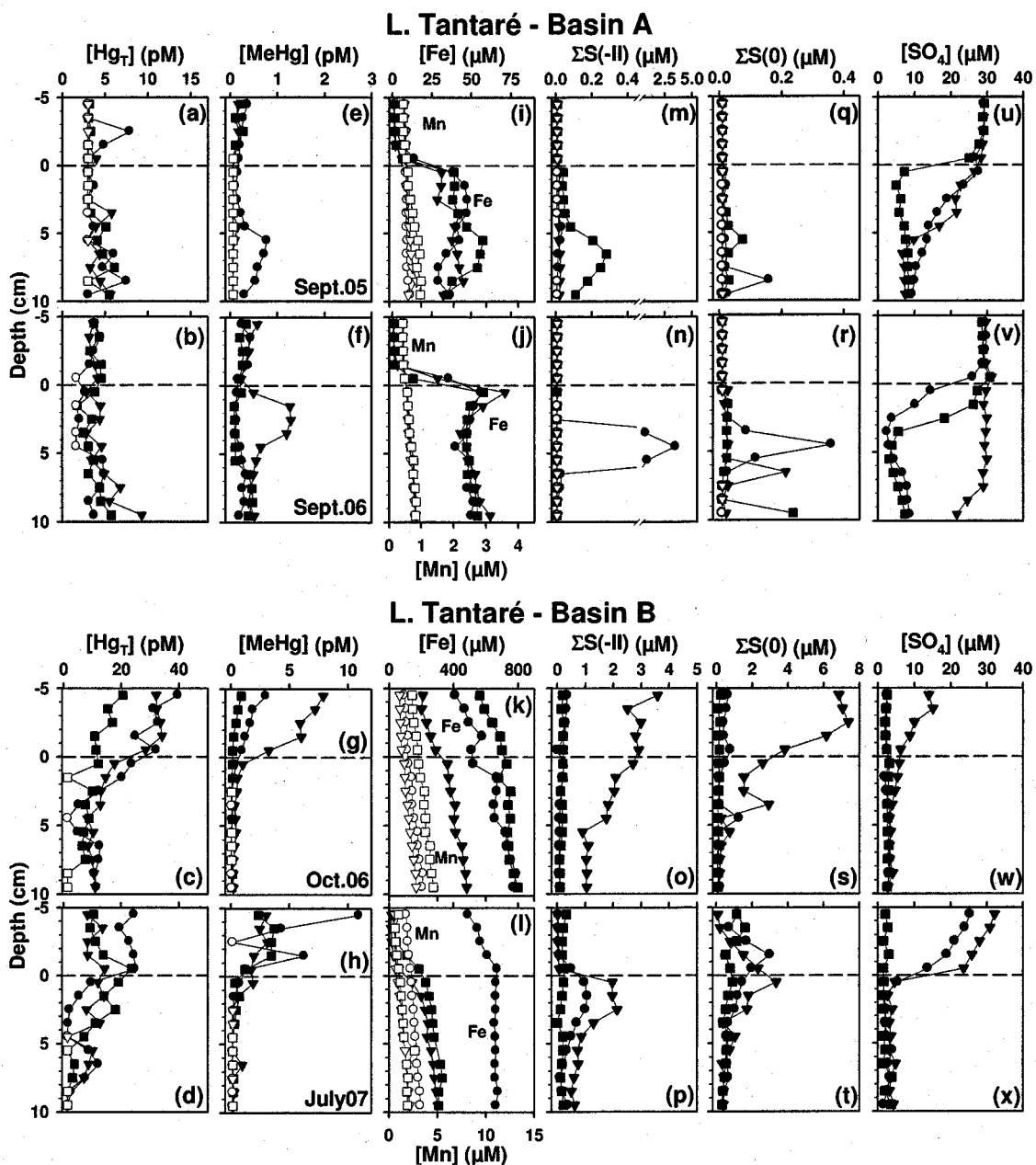


Figure 2. Triplicate porewater profiles of total Hg (a-d), MeHg (e-h), Fe and Mn (i-l), ΣS(-II) (m-p), ΣS(0) (q-t), and SO₄ (u-x) concentrations for Basin A of Lake Tantaré in Sept. 05 and in Sept. 06 and for Basin B of Lake Tantaré in Oct. 06 (anoxic period) and in July 07 (oxic period). The circle, triangle and square symbols are for triplicate water samples for either the measurements of Hg, MeHg, Fe and Mn or those of ΣS(-II), ΣS(0), and SO₄. Empty symbols in panels a-h and m-t represent concentrations below detection limit. The horizontal dotted lines indicate the sediment-water interface.

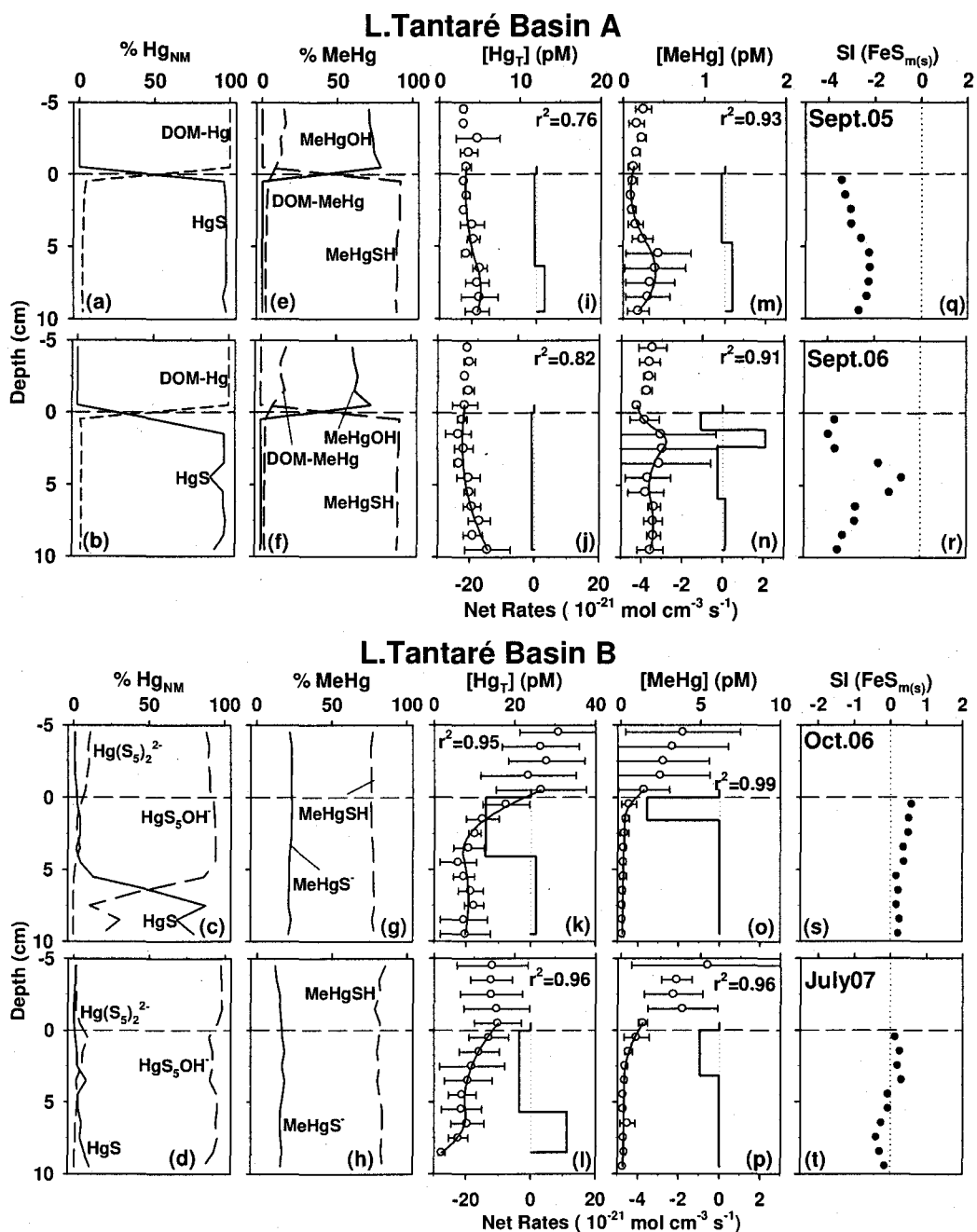


Figure 3. Depth profiles of the main species of dissolved non methylated Hg (a-d) and of dissolved MeHg (e-h) for the two basins of Lake Tantaré. The percentages of the dissolved species of inorganic Hg and MeHg were calculated with the speciation model WHAM6. Comparison of modeled and measured average ($n=3$) concentration of dissolved Hg_T (i-l) and MeHg (m-p) with the horizontal dotted lines indicating the sediment-water interface, the piecewise constant functions (thin solid lines) representing the net Hg and MeHg production (+) /consumption (-) rate (R_{net}^{Hg} and R_{net}^{MeHg}) and the thick solid lines following the measured points showing the PROFILE model fitting. Saturation index (SI = $\log(\text{IAP}/K_s)$) profiles for $\text{FeS}_{m(s)}$ (disordered mackinawite; $K_s = -3.5$) (q-t).

In contrast to Basin A, which is perennially oxic, Basin B develops an anoxic hypolimnion by the end of the summer. The concentration gradients found for most solutes (Hg_T , MeHg, Fe, SO_4 , $\Sigma\text{S}(-\text{II})$) above the sediment–water interface in this basin suggest that overlying water was stagnant during both sampling periods and that solutes were transported by diffusion a few cm above the sediment–water interface. Even though some lateral heterogeneity was evident from the profiles of the various solutes, the relatively higher $[\text{SO}_4^{2-}]$ and lower $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ in the sediment overlying water in July 2007 (Fig. 2x, p) than in October 2006 (Fig. 2w, o) reflected a shift in bottom water redox conditions. However, the profiles of [Fe] displayed only subtle differences in vertical trends, if any, among the sampling dates (Fig. 3k-l). All the [Fe] profiles suggest a weak remobilization of Fe in the sediments and a small upward diffusive Fe flux across the sediment–water interface. Despite these differences in redox conditions, the trends in the $[\text{Hg}_T]$ and [MeHg] profiles remained quite similar, i.e., $[\text{Hg}_T]$ and [MeHg] were higher in the overlying water than in porewater and progressively decreased down to 2-5 cm depth below the sediment–water interface. As in Basin A, the $[\text{Hg}_T]$ and [MeHg] profiles showed no obvious correlation with those of [Fe]. On the contrary to what was observed in Basin A, where sulfate reduction occurred in porewater, the $[\text{SO}_4^{2-}]$, $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ and $\Sigma\text{S}(0)$ profiles indicate that sulfate reduction took place above the sediment–water interface in this Basin.

Thermodynamic calculations with the code WHAM 6 predict that dissolved Hg speciation was markedly different in Basins A and B (Fig. 3a-h). In the overlying water of Basin A, where sulfide and zero-valent S were below detection limit, Hg_{NM} was predicted to be present mostly as complexes with humic substances (>99%), and MeHg as CH_3HgOH (~90%). At porewater $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ concentration above detection limit in this basin, however, calculations predicted that most of Hg_{NM} was rather in the form of HgS_{aq} , with only 2-3% bound to humic substances, and that MeHg likely existed mainly as CH_3HgSH . As for Basin B, thermodynamic predictions are that most of the Hg_{NM} was in the form of polysulfide complexes when $\Sigma\text{S}(0)$ was above 0.2 μM , and as sulfide complexes when $\Sigma\text{S}(0)$ was below 0.2 μM . Most of the MeHg was predicted to be in the form of MeHgS^- (18±3%) and MeHgSH (80±3%). Hg_{NM} and MeHg complexes with humic substances appear to be negligible (<1% for both) in Basin B even if porewater DOC was about 2-fold higher in

Basin B than in Basin A (data not shown). It is noteworthy that similar conclusions about the speciation of Hg_{NM} and MeHg in sediment porewater were reached by Goulet et al. (2007) and Merritt and Amirbahman (2007, 2008).

3.2. Solid-phase

Solid-phase Fe concentration sharply decreased in the top 2-cm layer of Lake Tantaré Basin A sediments (Fig. 4g) and then remained nearly constant downwards. This near surface Fe enrichment results from the intense redox recycling of Fe in the sediments of this basin (Laforte et al., 2005); it is consistent with the sharp porewater [Fe] gradients close to the sediment–water interface (Fig. 2i, j). If we assume that the concentration of authigenic Fe oxyhydroxides ($\{\text{Fe-ox}\}$) in the top 0.5-cm sediment layer is the difference between the measured $\{\text{Fe}\}$ concentration in this layer and the constant background $\{\text{Fe}\}$ value below 15 cm depth, then $\{\text{Fe-ox}\} = 1.55 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ (Table 3). Comparable surface sediment Fe enrichment is absent from Basin B and from the other two lakes where the bottom waters become seasonally anoxic (Fig. 4h-j). In Lakes Bédard and Holland sediments, maximum $\{\text{Fe}\}$ were coincidental with AVS peaks that occurred at 3.75-5.25 cm depth (Fig. 4q, r). Sediment and porewater Mn profiles (Figs. 4g-j and 2i-l) did not show any evidence of redox recycling of this element, consistent with the anoxic conditions (Lakes Bédard and Holland and Basin B of Lake Tantaré) or with the slightly acidic conditions of porewater (Basin A of Lake Tantaré; Laforte et al., 2005).

Organic C concentration in the sediments of the three study lakes ranged from ~16% and ~35%; it varied with depth in Lake Holland, but remained nearly monotonic in the other lakes (Fig. 4 k-n). The average (\pm SD) $\{\text{C}_{\text{org}}\}:\{\text{N}\}$ molar ratios of the sediments, over the whole cores, were 16.7 ± 0.7 , 16.6 ± 2.2 , 16.3 ± 2.3 and 13.7 ± 1.2 for Basins A and B of Lake Tantaré and for Lakes Bédard and Holland, respectively. Such large $\{\text{C}_{\text{org}}\}:\{\text{N}\}$ ratios are consistent with organic matter being mainly humic substances derived from the watershed rather than autochthonous organic matter (Feyte et al., 2010); indeed, these ratios are much larger than those (6.4 - 6.6) reported for phytoplankton or for settling particles in a productive lake (Redfield, 1934; Hamilton-Taylor et al., 1984), but close to those of soil humic substances (Buffle, 1988). The $\{\text{C}_{\text{org}}\}:\{\text{N}\}$ ratio in the top 0.5-cm sediment layer of Basin A

was 15.5, a value very close to that measured (15.3 ± 3.4) in the Fe-rich diagenetic material collected on Teflon sheets (Table 3). Origin of the organic matter in surface sediment and that associated to the diagenetic material can thus be assumed to be the same. The slightly lower $\{C_{org}\}:\{N\}$ molar ratios in surface sediments and in the diagenetic material than the average (\pm SD) ratio for the whole core (16.7 ± 0.7) are consistent with the presence of small amounts of autochthonous organic matter present at the sediment surface. Notably, the $\{C_{org}\}:\{Fe\}$ molar ratio of 2.6 ± 0.3 (Table 3) found in the Fe-rich material indicates that it contains substantial amounts of organic matter. The $\{C_{org}\}:\{Fe\}$ molar ratio of the diagenetic material is, however, much smaller than that measured in the top 0.5-cm layer of sediments (13; Table 3), thus indicating that most of humic substances in the sediments was not bound to Fe oxyhydroxides but was present as organic coating on other solids or as separate particles.

At each of the sampling sites where AVS was measured, maximum concentrations occurred at depths ranging from 3.25 to 8.75 cm (Fig. 4o, q, r). The $\{S_T\}$ profiles exhibited subsurface maxima at the same depth as those of the AVS in Lakes Bédard and Holland sediments, but not in Lake Tantaré Basin A where the S_T peak was slightly deeper than the AVS peak. An important aspect of these results is that AVS represents only a minor fraction of $\{S_T\}$ in Lakes Tantaré and Bédard sediments and a small fraction in Lake Holland sediments. For instance, the inventories of AVS over the total length of the cores are equivalent to 0.5%, 3% and 26% of those of S_T for Lakes Tantaré (Basin A), Bédard and Holland, respectively. Using a non steady state one-dimensional reactive transport modeling approach, Couture et al. (2010b) concluded that the AVS concentrations in Basin A sediments are about one order of magnitude lower than what they should be considering the sulfate reduction rate. If, as their model indicates, pyrite does not form in these sediments due to slow kinetics and low porewater concentration of $\sum S(-II)$, the high rate of SO_4 reduction and the low AVS inventory could then only be reconciled by inferring that most of the sulfide produced became associated to the organic matter. Substantial laboratory and field evidences exist for the incorporation of dissolved sulfide to humic substances (e.g., Canfield et al., 1998; Einsiedel et al., 2008).

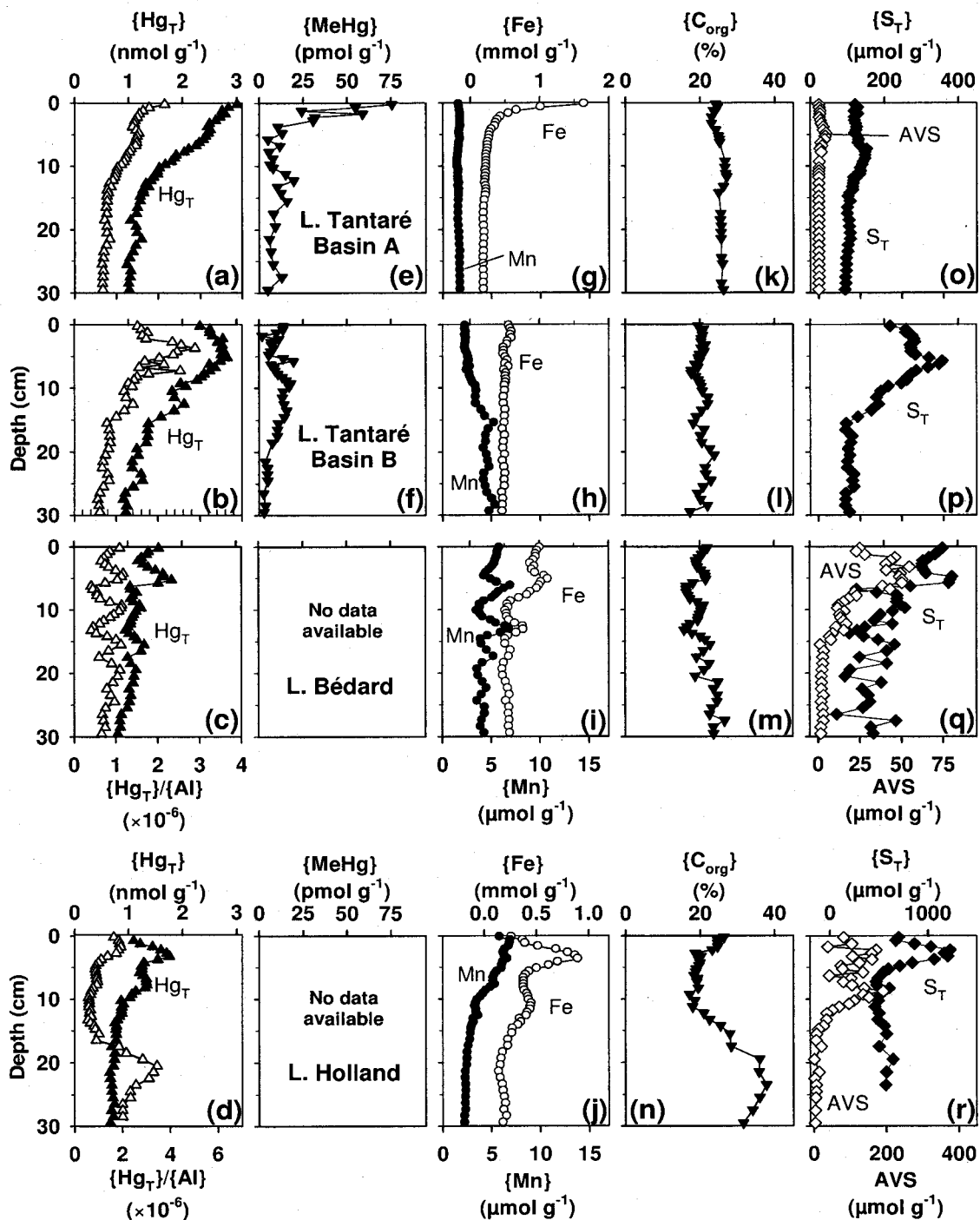


Figure 4. Depth profiles of $\{Hg_T\}$ and $\{Hg_T\}/\{Al\}$ molar ratio (a-d), $\{MeHg\}$ (e-f), $\{Fe\}$ and $\{Mn\}$ (g-j), $\{C_{org}\}$ (k-n), and $\{S_T\}$ and AVS (o-r) in Basin A (perennially oxic) and Basin B (seasonally anoxic) of Lake Tantaré and in Lakes Bédard and Holland.

Table 3. Concentrations of C_{org} , Fe-ox, Hg_T and MeHg in the top 0.5-cm layer of Lake Tantaré Basin A sediment as well as molar ratios in this sediment layer and in the Fe-rich material collected by Teflon sheets.

	Lake Tantaré Basin A	
	Top sediment layer	Teflon sheets
<i>Concentration</i>		
$\{C_{org}\}$ mol C g ⁻¹	$2.02 \pm 0.08 \times 10^{-2}$	
$\{Fe-ox\}$ mol g ⁻¹	$1.55 \pm 0.05 \times 10^{-3}$	
$\{Hg_T\}$ mol g ⁻¹	$3.0 \pm 0.1 \times 10^{-9}$	
$\{MeHg\}$ mol g ⁻¹	$7.6 \pm 1.1 \times 10^{-11}$	
<i>Molar ratio</i>		
$\{C_{org}\}:\{Fe-ox\}$	13	2.6 ± 0.3
$\{C_{org}\}:\{N\}$	15.5	15.3 ± 3.4
$\{Hg_T\}:\{Fe-ox\}$	1.9×10^{-6}	$1.3 \pm 0.3 \times 10^{-7}$
$\{MeHg\}:\{Fe-ox\}$	4.9×10^{-8}	$6.5 \pm 1.9 \times 10^{-10}$
$\{Hg_T\}:\{C_{org}\}$	1.5×10^{-7}	$4.9 \pm 0.7 \times 10^{-8}$
$\{MeHg\}:\{C_{org}\}$	3.8×10^{-9}	$2.5 \pm 0.6 \times 10^{-10}$

The concentrations of Hg_T measured in the sediments of the three study lakes ranged between 0.6 and 3.0 nmol g^{-1} (Fig. 4a-d). These values are typical of those reported for other lake sediments from North-Eastern United States to Northern Canada and Alaska (e.g. Perry et al., 2005; Fitzgerald et al., 2005; Engstrom et al., 2007; Mills et al., 2009; Muir et al., 2009). While the ranges of $\{\text{Hg}_T\}$ in Lake Tantaré Basins A and B were similar, their profiles exhibited striking differences (Fig. 4a, b). In Basin A, $\{\text{Hg}_T\}$ increased progressively toward the sediment surface from an average (\pm SD) background value of $1.07 \pm 0.08 \text{ nmol g}^{-1}$ below 15 cm to an uppermost value of 3.0 nmol g^{-1} at the sediment surface. The $\{\text{Hg}_T\}:\{\text{Fe}\}$ molar ratio in the Fe-rich material ($1.3 \pm 0.3 \times 10^{-7}$) was much lower than in the top 0.5-cm sediment layer (1.9×10^{-6}) (Table 3). In Basin B, $\{\text{Hg}_T\}$ increased from a background value of $0.91 \pm 0.06 \text{ nmol g}^{-1}$ at the bottom of the core to a sub-surface maximum of 2.8 nmol g^{-1} at a depth of 5.25 cm and then decreased progressively to 2.3 nmol g^{-1} at the sediment surface. The average (\pm SD) partition coefficient for Hg_T ($K_D^{\text{Hg}} = \{\text{Hg}_T\}:\{\text{Hg}_T\}$) in sediments of Basins A and B ($\log K_D^{\text{Hg}} = 5.7 \pm 0.2$) is slightly higher than those reported for other freshwater sediments ($\log K_D^{\text{Hg}} = 3.7\text{-}4.5$; He et al., 2007; Goulet et al., 2007; Belzile et al., 2008). It is noteworthy that the profiles of the $\{\text{Hg}_T\}:\{\text{Al}\}$ molar ratio exhibited very similar trends to those of $\{\text{Hg}_T\}$ in the two basins of Lake Tantaré and in Lake Bédard, but not in Lake Holland (Fig. 4a-d). The $\{\text{Hg}_T\}:\{\text{Al}\}$ ratio varied between $7.2 \pm 0.7 \times 10^{-7}$ and 22×10^{-7} (Basin A) or 29×10^{-7} (Basin B) in Lake Tantaré sediments and between $7.1 \pm 0.4 \times 10^{-7}$ and 11.8×10^{-7} in those of Lake Bédard. In Lake Holland, the $\{\text{Hg}_T\}:\{\text{Al}\}$ ratio varied steeply with depth; it decreased from the sediment–water interface (17×10^{-7}) to 13 cm depth (5.6×10^{-7}), increased sharply below this horizon to reach a maximum at 21 cm depth (34×10^{-7}) and then decreased toward the sediment surface to 20×10^{-7} . Note that all the $\{\text{Hg}_T\}:\{\text{Al}\}$ values, even the preindustrial ones at the bottom of the cores, are higher than the average $\{\text{Hg}_T\}:\{\text{Al}\}$ molar ratio in the Upper Continental Crust (0.7×10^{-7} ; Wedepohl, 1995) suggesting that even the preindustrial $\{\text{Hg}_T\}$ does not comprise only lithogenic Hg. In Lake Holland, $\{\text{Hg}_T\}:\{\text{Al}\}$ is significantly correlated with $\{\text{C}_{\text{org}}\}$, which suggests that a significant part of Hg is associated with organic matter.

The concentrations of sediment MeHg in Basins A and B of Lake Tantaré varied from 3 to 75 pmol g^{-1} , representing 0.2 to 2.5% of $\{\text{Hg}_T\}$ and are typical of those reported for other

lake sediments of the North American continent (e.g. Ethier et al., 2010; He et al., 2007; Hines et al., 2004). The solid-phase distribution of MeHg in Basin A contrasts with that in Basin B. Surface sediments are enriched in {MeHg} in Basin A, but not in Basin B. Surface sediment enrichments in MeHg were also observed in other lake sediments and were attributed to MeHg production and/or deposition at the sediment surface and subsequent demethylation with sediment burial (Hines et al., 2004; He et al., 2007; Rydberg et al., 2008). In the Fe-rich deposits collected by the Teflon sheets in Basin A, the average ($n = 7$) {MeHg}:{Fe} molar ratio was $6.5 \pm 1.9 \times 10^{-10}$, a much lower value than that found in the top 0.5-cm sediment layer (4.9×10^{-8} ; Table 3. The average (\pm SD) partition coefficient for MeHg ($K_D^{\text{MeHg}} = \{\text{MeHg}\}:[\text{MeHg}]$) in Basin A and B sediments ($\log K_D^{\text{MeHg}} = 4.7 \pm 0.4$) was slightly higher than those reported for other lake sediments ($\log K_D^{\text{MeHg}} = 0.5 - 4$; He et al., 2007; Goulet et al., 2007).

4. DISCUSSION

4.1. Modeling the [Hg_T] profiles

The modeled [Hg_T] profiles for the average ($n = 3$) porewater Hg_T distribution in each Basin of Lake Tantaré and sampling date as well as the zones of Hg_T production or consumption are shown in Fig. 3i-1 whereas the values of the net rate (R_{net}^{Hg}) in each zone, numbered downward from the sediment-water interface, are given in Table 4. For calculating the average [Hg_T], we assumed a value of 0.5 DL for all undetected concentrations. In Basin A (perennially oxic), the modeled [Hg_T] profiles were in relatively good agreement ($r^2 = 0.76 - 0.82$) with the measured profiles. In September 2005, there was a 6-cm thick zone of slow net Hg consumption ($R_{net}^{\text{Hg}} = -0.7 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) just below the sediment-water interface, above a zone of slow net Hg_T production ($R_{net}^{\text{Hg}} = 2.4 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). In September 2006, PROFILE suggests the occurrence of a single zone of slow net Hg_T consumption ($R_{net}^{\text{Hg}} = -0.8 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) between the sediment-water interface and 10 cm depth. In Basin B, the R_{net}^{Hg} values provided by PROFILE were larger than those found in Basin A and the modelled and measured [Hg_T] profiles were in better agreement ($r^2 = 0.95 - 0.96$). At both sampling periods, there was consistently a 4-6-cm thick zone of relatively fast

net consumption of dissolved Hg_T ($R_{net}^{\text{Hg}} = -3.6$ to -14×10^{-21} mol cm^{-3} s^{-1}) above a zone of relatively fast net Hg_T production ($R_{net}^{\text{Hg}} = 1.7$ to 11×10^{-21} mol cm^{-3} s^{-1}). Note that the R_{net}^{Hg} values for the release of Hg_T to Lake Tantaré porewater were 3-15 times lower than those reported by Merritt and Amirbahman (2007) for the highly contaminated Penobscot River-Estuary sediments ($R_{net}^{\text{Hg}} = 37$ to 52×10^{-21} mol cm^{-3} s^{-1}). As for the net rates of Hg_T removal from porewater, they were of similar magnitude to those of the Penobscot River-Estuary ($R_{net}^{\text{Hg}} = -7.5$ to -14×10^{-21} mol cm^{-3} s^{-1}) only in Basin B sediments.

Thus, Fig. 3i-l indicates consistently that Hg_T is removed in zone 1, located just below the sediment–water interface; thickness of the zone (4 - 10 cm) and intensity of net Hg_T removal vary with sampling site and date, and net removal rate is faster in Basin B than in Basin A. Mechanisms that control porewater Hg_T concentrations might include precipitation/dissolution of minerals such as cinnabar ($\text{HgS}_{(s)}$) and montroydite ($\text{HgO}_{(s)}$) (e.g., Winfrey and Rudd, 1990; Ullrich et al., 2001), Hg adsorption to Fe and Mn oxyhydroxides (e.g., Gobeil and Cossa, 1993; Gagnon et al., 1997; Bloom et al., 1999; Hammerschmidt et al., 2004; Heyes et al., 2004; Turner et al., 2004), Hg adsorption to or coprecipitation with Fe sulfide (e.g., Morse and Luther, 1999; Merritt and Amirbahman, 2007; Jeong et al., 2007; Liu et al., 2008) and Hg reaction with organic matter (e.g., Hammerschmidt and Fitzgerald, 2004; Sunderland et al., 2006; Hollweg et al., 2009).

Precipitation of cinnabar ($\text{HgS}_{(s)}$; equation 23 in Table 2) is not responsible for the observed net porewater Hg_T removal in Lake Tantaré sediments. This is supported by comparison of the ion activity product (IAP) and the solubility product (K_s), which predicts that, in both basins and at all sampling periods, the porewater, from the sediment–water interface to 10 cm depth, was always undersaturated by more than two orders of magnitude with respect to cinnabar. A similar conclusion can be made for the precipitation of montroydite ($\text{HgO}_{(s)}$; equation 24 in table 2) with porewater being undersaturated by more than 25 orders of magnitude with respect to this solid. Goulet et al. (2007) also reported that the porewater of a riverine wetland was undersaturated with respect to these solids.

Table 4. R_{net}^{Hg} as a function of depth calculated by the computer code PROFILE for each basin of Lake Tantaré and sampling date along with estimated present-day fluxes of Hg due to particle settling (J_{Dep}^{Hg}) and to the transport of dissolved Hg across the sediment-water interface by molecular diffusion (J_D^{Hg}), bioirrigation (J_I^{Hg}), and biodiffusion (J_B^{Hg}), and net Hg accumulation fluxes (J_{Acc}^{Hg}).

Sampling Date	Zone No.	Depth interval cm	R_{net}^{Hg}	J_{Dep}^{Hg}	J_D^{Hg}	J_I^{Hg}	J_B^{Hg}	J_{Acc}^{Hg}
			$10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$		$10^{-21} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$			
Basin A								
Sept. 05	1	0-6.3	-0.7	544	0.95	0.27	4.3×10^{-4}	545
	2	6.33-9.5	2.4					
Sept. 06	1	0-9.5	-0.8	544	0.24	0.058	1.1×10^{-4}	544
Basin B								
Oct. 06	1	0-4.1	-14	765	65.8	0	0	821
	2	4.1-9.5	1.7					
July 07	1	0-5.7	-3.6	765	18.6	0	0	784
	2	5.7-8.5	11					

The presence of Hg in the Fe-rich authigenic material collected on Teflon sheets (Table 3) indicates that some Hg is removed from Basin A porewater by authigenic Fe-ox or its associated organic matter. By multiplying the $\{\text{Hg}_T\}:\{\text{Fe}\}$ molar ratio measured in the Fe-rich material collected with Teflon sheets by the concentration of authigenic Fe oxyhydroxides ($\{\text{Fe-ox}\}$) in the top 0.5-cm sediment layer (Table 3), we estimate that, at the most, $1.9 \times 10^{-10} \text{ mol g}^{-1}$, i.e., ~6 % of $\{\text{Hg}_T\}$ ($3 \times 10^{-9} \text{ mol g}^{-1}$), would be bound to the Fe oxyhydroxides or to its associated organic matter in this sediment layer. An implicit assumption in that calculation is that the authigenic Fe oxyhydroxides in the top 0.5-cm layer of the sediment have a similar composition to those collected on the Teflon sheets. In Basin A of Lake Tantaré, strong correlations have been observed between porewater [As] (Couture et al., 2010a) or [Mo] (Chappaz et al., 2008) and [Fe] profiles because these anionic trace elements show a strong coupling with Fe redox recycling and they are not readsorbed quickly when they are released by dissolution of the Fe oxyhydroxides. The lack of correlation between the porewater $[\text{Hg}_T]$ and [Fe] profiles (Fig. 2 a, b and i, j) could be explained by a weaker involvement of Hg in the Fe redox recycling and/or a fast readsorption of the Hg released following the reductive dissolution of the Fe oxyhydroxides. Adsorption of Hg onto Fe oxyhydroxides in Basin B sediments can be ruled out since authigenic Fe oxyhydroxides are absent or at low concentrations in the sediments of this Basin, due to the seasonally anoxic condition (see Figs 2k, l and 4h). Likewise, removal of porewater Hg_T by adsorption onto Mn oxyhydroxides can be ignored because the slightly acidic condition of the lake prevents the formation of this authigenic phase (Laforte et al., 2005). Thus, adsorption to Fe oxyhydroxides or its associated organic matter likely occurs in Basin A sediments but is of minor importance and does not alone explain the differences observed between Basins A and B in the distribution of $\{\text{Hg}_T\}$ in the top 5 cm of the sediments (Fig. 4a-b).

Coincidence in space between the zone of Hg_T removal in Basin B (Fig. 3k, l) and the depth interval where porewater was slightly oversaturated with respect to disordered mackinawite ($\text{FeS}_{m(s)}$; equation 37 in Table 2) (see Fig. 3s, t) suggests that the relatively fast removal of Hg_T from porewater in this basin could be explained by its adsorption to or coprecipitation with $\text{FeS}_{m(s)}$. This interpretation would also be consistent with the net Hg_T production in July 2007 in Basin B (Fig. 3l) which corresponds to a depth interval (6-10 cm) where porewater was undersaturated with respect to $\text{FeS}_{m(s)}$ (Fig. 3t). However, this

mechanism would explain neither the net porewater Hg_T removal in Basin A (Fig. 3i, j), given that porewater was undersaturated with respect to $\text{FeS}_{m(s)}$ (Fig. 3q, r), nor the porewater Hg_T production in Basin B in October 2006 (zone 2; 4 - 9 cm depth), given that porewater was slightly supersaturated with respect to $\text{FeS}_{m(s)}$. However, in all these latter cases, where very low $[\text{Hg}_T]$ were modeled, the R_{net}^{Hg} values were small and, arguably, could be modeling artefacts.

As a last point, removal of porewater Hg_T by reduced sulfur functional groups on organic matter cannot be dismissed, especially in Basin B. Indeed, our data indicate that large concentrations of sulfur are present (Fig. 4p) over the depth interval where Hg_T is removed from porewater, and, as previously stated in section 3.2, most of this S could be organically-bound. Several studies have speculated that sulfur groups in sediment humic substances could bind Hg (Ravichandran, 2004; Skyllberg, 2008), and such binding has been shown by spectroscopic techniques (XANES) to occur at reduced sulfur sites present in soil humic substances (Xia et al., 1999). There is growing evidence that humic substances become sulfidized in anoxic sediments (e.g., Canfield et al., 1998; Einsiedl et al., 2008). Also, several studies in coastal marine sediments (e.g., Bloom et al., 1999; Hammerschmidt and Fitzgerald, 2004 and 2006a; Sunderland et al., 2006; Hollweg et al., 2009) have shown a significant correlation between $\log K_D^{\text{Hg}}$ and $\{C_{\text{org}}\}$ or between $\{\text{Hg}_T\}$ and $\{C_{\text{org}}\}$, which were taken as an indication that Hg was bound to organic matter. We did not observe such correlations, perhaps due to the small depth variation in $\{C_{\text{org}}\}$ in the two Basins.

Thus, it can be concluded that pure Hg mineral phases do not form in Lake Tantaré sediments and that Hg adsorption onto Fe oxyhydroxides occurs to a limited extent. Moreover, our data do not allow us to demonstrate unambiguously whether Hg associations with Fe sulfide phases or sulfidized organic matter are important processes controlling porewater Hg concentrations in the lacustrine anoxic sediments. Additional field and laboratory work are clearly needed to better identify the reactions involving Hg_T in the sediments.

4.2. Modeling the [MeHg] profiles

Fitting of the average ($n = 3$) porewater [MeHg] profiles in each basin and sampling date and the zones of [MeHg] production or consumption are displayed in Fig. 3m-p whilst the values of the net rates (R_{net}^{MeHg}) are given for each zone numbered downward from the sediment–water interface in Table 5. In calculating the average [MeHg], undetectable concentrations were assumed to be half the DL.

In Basin A, the code PROFILE defined for September 2005 (Fig. 3m) a zone of slow net MeHg consumption (zone 1) in the first 5 cm below the sediment–water interface ($R_{net}^{MeHg} = -0.2 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) above a zone of about the same thickness where MeHg was slowly produced (zone 2; $R_{net}^{MeHg} = 0.3 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). For September 2006, PROFILE suggests a different pattern with two zones of net MeHg consumption and of net production (Fig. 3n). However, fitting of the average [MeHg] profile for September 2006 should be taken with caution, due to the high standard deviation on the average [MeHg] values, especially between the sediment–water interface and 5 cm depth, thus reflecting some local heterogeneity. When they are modeled individually, two of the [MeHg] profiles (Fig. 5a and c) yield a R_{net}^{MeHg} -depth pattern consistent with that obtained for the average [MeHg] profile of September 2005 (Fig. 3m). However, the other [MeHg] profile (Fig. 5b) shows a zone of fast net MeHg production ($R_{net}^{MeHg} = 5.2 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) located between two consumption zones extending, one from the sediment–water interface to 1.5 cm depth ($R_{net}^{MeHg} = -2.0 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$), and another one from 3 to 10 cm depth ($R_{net}^{MeHg} = -0.4 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). It is worth recalling that samples from three peepers were pooled together in order to get enough volume for the MeHg analysis. This averaging procedure likely leads to underestimate the actual spatial heterogeneity in net MeHg production and consumption rates. An important heterogeneity among replicate [MeHg] profiles, as we observed in Lake Tantaré Basin A, was also noticed in the Penobscot River Estuary (Merritt and Amirbahman, 2008). We do not have a clear explanation for this heterogeneity, which did not show in the sediments of the anoxic Basin B, but we suggest that it is related to small scale variations in the activity of benthic animals.

Modeling the average ($n = 3$) [MeHg] profiles determined in October 2006 and July 2007 in Basin B leads to similar results for the two sampling periods, with an excellent agreement ($r^2 = 0.96-0.99$) between measured and modeled data (Fig. 3o, p). It shows a 1.5 to 3-cm thick zone where MeHg is consumed relatively fast (zone 1; $R_{net}^{MeHg} = -0.9$ to -3.5×10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹) above a zone of much slower net MeHg consumption (zone 2; $R_{net}^{MeHg} = -0.01$ to -0.03×10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹). The R_{net}^{MeHg} values for net MeHg removal from Lake Tantaré porewater are slightly lower than those reported by Goulet et al. (2007) in Lake St. Pierre ($R_{net}^{MeHg} = -0.1$ to -12.4×10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹) and much lower than those reported by Merritt and Amirbahman (2008) for the highly contaminated Penobscot River-Estuary sediments ($R_{net}^{MeHg} = -10$ to -650×10^{-21} mol cm⁻³ s⁻¹).

Processes already hypothesized to remove MeHg from porewater include sorption onto Fe oxyhydroxides (Bloom et al., 1999; Heyes et al., 2004; Hammerschmidt et al., 2004) and Fe sulfides (Miller, 2006), interaction with organic matter (e.g., Hammerschmidt and Fitzgerald, 2004; Lambertsson and Nilsson, 2006), and microbially-mediated demethylation reactions (e.g., Oremland et al. 1991; Marvin-Di Pasquale et al., 2000; Benoit et al., 2003). Processes that release MeHg to porewater would be desorption from the solid phases and Hg methylation (e.g., Olson and Cooper, 1974; Compeau and Bartha, 1985; Gilmour et al., 1992; King et al., 2001).

Table 5. R_{net}^{MeHg} as a function of depth calculated by the computer code PROFILE for each basin of Lake tantaré and sampling date along with estimated present-day fluxes of Hg due to particle settling (J_{Dep}^{MeHg}) and to the transport of dissolved Hg across the sediment-water interface by molecular diffusion (J_D^{MeHg}), bioirrigation (J_I^{MeHg}), and biodiffusion (J_B^{MeHg}). Estimations of these fluxes can be done only assuming that the production or degradation of MeHg in surface sediments is negligible.

Sampling Date	Zone No.	Depth interval cm	R_{net}^{MeHg} $10^{-21} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	J_{Dep}^{MeHg}	$10^{-21} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$			
					J_D^{MeHg}	J_I^{MeHg}	J_B^{MeHg}	J_{Acc}^{MeHg}
Basin A								
Sept. 05	1	0-4.7	-0.2	14.1	0.20	0.020	0.7×10^{-4}	14.3
	2	4.7-9.5	0.3					
Sept.06	1	0-1.2	-1.1	14.1	-0.39	-0.099	-1.4×10^{-4}	13.6
	2	1.2-2.4	2.1					
	3	2.4-5.9	-0.3					
	4	5.9-9.5	0.1					
Basin B								
Oct. 06	1	0-1.6	-3.5	4.65	5.70	0	0	10.3
	2	1.6-9.5	-0.01					
July 07	1	0-3.2	-0.9	4.65	4.05	0	0	8.7
	2	3.2-9.5	-0.03					

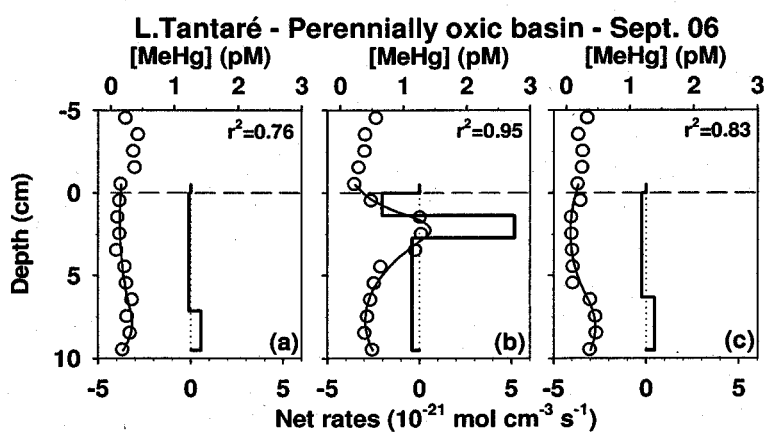


Figure 5. Comparison of modeled and measured concentration of dissolved MeHg (a-c) for Basin A in Sept. 06 with the horizontal dotted lines indicating the sediment-water interface, the piecewise constant functions (thin solid lines) representing the net MeHg production(+)/consumption(-) rate (R_{net}^{MeHg}) and the thick solid lines following the measured points showing the PROFILE model fitting.

The {MeHg}:{Fe-ox} molar ratio measured in the Fe-rich material collected with Teflon sheets (Table 3) provides evidence that some MeHg was removed from Basin A porewater by authigenic Fe-ox or its associated organic matter. By multiplying this ratio by the {Fe-ox} present in the top 0.5-cm sediment layer ($1.55 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$; Table 3), we estimate that $1 \times 10^{-12} \text{ mol g}^{-1}$, i.e., about 2 % of total {MeHg} ($8 \times 10^{11} \text{ mol g}^{-1}$), would be bound to the Fe oxyhydroxides or to its associated organic matter in this sediment layer. Such a weak adsorption on the authigenic Fe oxyhydroxides cannot explain the important {MeHg} enrichment (Fig. 4e) grossly coincident with that of Fe (Fig. 4g) just below the surface of the sediment of Basin A. As discussed later (section 4.4), most of the MeHg in surface sediments must originate from the settling of MeHg-rich particles; MeHg is then demethylated upon sediment burial since there is no reason to suspect a recent abrupt increase in MeHg production in the water column. If we assume a first-order reaction with respect to {MeHg}, we estimate, from the sharp decrease in {MeHg} below the sediment–water interface and 3 cm depth (Fig 4e), a demethylation rate constant of $7 \times 10^{-5} \text{ d}^{-1}$. Hines et al. (2004) reported well-defined down-core decreases in {MeHg}, starting from the sediment surface, in several cores collected from a seepage lake. Using the decrease in MeHg accumulation rate as a function of decadal time shown in their Fig. 7 and their average sediment accumulation rate value of $0.013 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, a demethylation rate constant of $4 \times 10^{-5} \text{ d}^{-1}$ can be calculated. Rydberg et al (2008) also reported a decline in {MeHg} with sediment age in the varved sediments of lake Nylandssjön; using the data shown in their Fig. 3a, we calculate a demethylation rate constant of $6 \times 10^{-5} \text{ d}^{-1}$. It is noteworthy that the values obtained from the data reported for the seepage lake and Lake Nylandssjön are reasonably similar to that obtained for Basin A. Thus, based on the above considerations, adsorption onto authigenic material and/or demethylation should contribute to the net MeHg consumption observed just below the sediment–water interface in Basin A (zone 1 in Fig. 3m and 5a-c).

In Basin B, the net MeHg removal from porewater (zone 1 in Fig. 3o, p) cannot be ascribed to adsorption onto Fe oxyhydroxides because there is no evidence for the formation of these oxyhydroxides in this anoxic Basin. The MeHg removal zone is however located within the depth interval where porewater was slightly supersaturated with respect to $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$ (Fig. 3s, t), suggesting that MeHg could be adsorbed onto or coprecipitated with iron sulfide.

This mechanism would explain the slow production of MeHg predicted in Basin A at depths between 5 and 10 cm (Fig. 3m and 5a, c) where porewater were undersaturated with respect to $\text{FeS}_{\text{m(s)}}$. However, it would not explain the slow net MeHg consumption between 3 and 10 cm observed in both basins (Fig. 3p and 5b), which, given the small $R_{\text{net}}^{\text{MeHg}}$ values, might result from modeling artefacts. Lastly, as previously suggested for Hg_{T} , and as discussed in other studies (Hintelmann et al., 1997; Karlsson and Skyllberg, 2003), removal of MeHg due to interaction with reduced sulfur functional groups on organic matter cannot be dismissed in Basin B sediments, since a large part of the S_{T} could be organically-bound.

The zones of net MeHg production in Basin A porewater (Figs. 3m and 5a-c) always occur at depth intervals where SO_4 is consumed (Fig. 2u-v), thus indicating that methylation by sulfate-reducing bacteria is the likely mechanism of production. Consistent with this mechanism, we do not observe any important MeHg production in Basin B porewater where there is no SO_4 consumption (Fig. 2w-x). In the latter basin, MeHg production occurs in the water column, i.e., where SO_4 reduction occurs (Fig. 2w-x), and then MeHg diffuses across the sediment–water interface. Eckley et al. (2005) have shown that MeHg is formed and accumulates in anoxic hypolimnetic lake waters. Laboratory experiments with pure cultures or with Hg-spiked sediments have shown repeatedly the involvement of sulfate reducing bacteria in Hg methylation (e.g. Olson and Cooper, 1974; Compeau and Bartha, 1985; Gilmour et al., 1992; Benoit et al., 2003). MeHg desorption or its release by dissolution of solid phases to which it was bound could also contribute to the net MeHg production, but we have no evidence that these mechanisms are important in Lake Tantaré sediments.

From the above observations, a general equation for $R_{\text{net}}^{\text{MeHg}}$ can be:

$$R_{\text{net}}^{\text{MeHg}} = R_{\text{ads}}^{\text{MeHg}} + R_{\text{demethyl}}^{\text{MeHg}} + R_{\text{methyl}}^{\text{Hg}} \quad (3)$$

where $R_{\text{ads}}^{\text{MeHg}}$ represents the rate of MeHg removal from porewater by adsorption to Fe oxyhydroxides, Fe sulfide or organic matter, whereas $R_{\text{methyl}}^{\text{Hg}}$ and $R_{\text{demethyl}}^{\text{MeHg}}$ are the rates of Hg methylation and MeHg demethylation, respectively. Estimations of field-derived methylation and demethylation rate constants can be obtained, when simplifying assumptions are made.

If we assume, for the net consumption zone of dissolved MeHg just below the sediment–water interface in both basins, that R_{ads}^{MeHg} and R_{methyl}^{MeHg} can be neglected in Eq. (3), and that demethylation rate is first order with respect to [MeHg], then:

$$R_{net}^{MeHg} = R_{demethyl} = -\phi k_{demethyl} [MeHg]_{av} \quad (4)$$

where $k_{demethyl}$ (d^{-1}) is the apparent first-order rate constant for demethylation and the subscript "av" indicates that the average value over the thickness of the zone is taken into account because R_{net}^{MeHg} is a piecewise constant function. On this basis, we calculate that $k_{demethyl}$ varies between $0.04 d^{-1}$ and $0.3 d^{-1}$ in Basin A and between 0.1 and 0.8 in Basin B. These field-derived rate constant values are slightly lower than that ($1.1 d^{-1}$) reported by Merritt and Amirbahman (2008) for the Penobscot River estuary. They can also be compared with those recently obtained in laboratory experiments where sediments or lake water samples were simultaneously spiked with low amounts of Hg(II) and MeHg labelled with different stable Hg isotopes and incubated. These experiments allowed the rates constants to be determined simultaneously for the MeHg demethylation and Hg methylation processes. The laboratory-derived $k_{demethyl}$ values reported vary between 0.4 - $0.5 d^{-1}$ for lake sediments (Hintelmann et al., 2000), 0.02 - $0.2 d^{-1}$ for estuarine sediments (Rodriguez Martin-Doimeadios et al., 2004) and 0.03 - $0.05 d^{-1}$ for lake water (Eckley et al., 2005). Thus, our $k_{demethyl}$ values fall within the range reported for these various aquatic environments. Hintelmann et al. (2000) have shown that the rate constants for MeHg demethylation obtained by this approach do not depend on the chemical form of the MeHg spike, i.e., that the MeHg tracer behaves similarly to the MeHg produced in the natural environment studied. It should be noted that the MeHg demethylation rate constant calculated from the decrease in {MeHg} in Fig. 4e ($7 \times 10^{-5} d^{-1}$; see section 4.2) is much lower than the values obtained by modeling the porewater profiles. It indicates that MeHg in the solid phase is not at equilibrium with the dissolved MeHg. This situation would occur if solid-phase MeHg is incorporated into organisms (e.g., phytoplankton, bacteria). The presence of measurable {MeHg} in Basin A and B sediments (Fig. 4e, f) at depths where SO_4 is exhausted supports the slow demethylation of solid phase MeHg. Indeed, methanogenic bacteria have not been reported to methylate Hg. Also,

Hintelmann et al. (2000) have shown that amending sediments with sulfide prevents MeHg demethylation.

If we assume, for the zone of net porewater MeHg production below that of consumption in Basin A (perennially oxic), that R_{ads}^{MeHg} and $R_{demethyl}^{MeHg}$ can be neglected in Eq. (3), we obtain:

$$R_{net}^{MeHg} = R_{methyl}^{Hg} = \phi k_{methyl} [Hg_T]_{av} \quad (5)$$

where k_{methyl} (d^{-1}) is the apparent first-order rate constant for Hg methylation. It should be noted that the Hg methylation rate is expressed in term of $[Hg_T]$ to allow comparison with k_{methyl} values reported in Hg-spiked laboratory experiments. Our field-derived k_{methyl} values calculated using Eq. (5) range between $0.006 d^{-1}$ and $0.1 d^{-1}$. To the best of our knowledge, no other study has reported field-derived k_{methyl} values. However, laboratory-derived values of this rate constant have been obtained in double spike experiments described above; they vary from 0.001 to $0.02 d^{-1}$ for lake sediments (Hintelmann et al., 2000), 0.001 to $0.03 d^{-1}$ for estuarine sediments (Rodriguez Martin-Doimeadios et al., 2004) and 0.01 to $0.09 d^{-1}$ for lake water (Eckley et al., 2005). Thus, our field-derived values are of similar magnitude to those obtained in the laboratory assays. Such comparison should, however, be taken with caution because Hintelmann et al. (2000) have shown that the chemical form of the Hg spike can affect the Hg methylation rate because the Hg(II) spiked could be more available to methylation than the ambient Hg.

4.3. Effect of diagenesis on the solid-phase Hg_T concentrations

In environments where sediment mixing is negligible, the measured $\{Hg_T\}$ in a sediment layer represents the sum of the Hg_T concentration in the settling particles at deposition time identified as “historical” Hg_T and of the Hg_T concentration released from or added to the sediments during burial, hereafter called diagenetic Hg_T ($\{Hg_{diag}\}$). The latter fraction of Hg_T in the sediments can be quantified using the following equation which relates

the removal/production rate of $[Hg_T]$ to that of $\{Hg_T\}$ gain/loss (Laforte et al., 2005; Chappaz et al., 2010):

$$R_{net}^{Hg} = \phi \left(\frac{d[Hg_T]}{dt} \right)_{reaction} = -m \left(\frac{d\{Hg_T\}}{dt} \right)_{reaction} \quad (6)$$

where m is the dry bulk density (g cm^{-3} of whole sediment) and the subscript “reaction” indicates reaction rates in solid and solution phases. From Eq. (6), we can then obtain:

$$d\{Hg_T\} = \frac{R_{net}^{Hg}}{m} dt = \frac{R_{net}^{Hg}}{mv_s} dx \quad (7)$$

and

$$\{Hg_{diag}\} = \int_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^{Hg}}{mv_s} dx \approx \sum_{x=0}^{x=x_i} \frac{R_{net}^{Hg}}{mv_s} \Delta x \quad (8)$$

where v_s is burial rate of sediments (cm s^{-1}) and x_i is depth of the sediment layer.

Calculations made with Eq. (8) show that $\{Hg_{diag}\}$ represents at the most 0.02 nmol g^{-1} (0.9% of $\{Hg_T\}$) and 0.11 nmol g^{-1} (3.8% of $\{Hg_T\}$) in Basins A and B, respectively. These concentrations are within our analytical precision (5%). We therefore conclude that post-depositional redistribution of Hg in Lake Tantaré sediments is negligible and that the measured $\{Hg_T\}$ profiles reflect Hg concentrations in the settling particles at deposition time and not diagenesis.

4.4. Present-day inputs of Hg_T and MeHg to the sediments

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

$$J_{Acc}^{Hg} = J_{Dep}^{Hg} + J_D^{Hg} + J_I^{Hg} + J_B^{Hg} \quad (9)$$

In seasonally anoxic Basin B, J_{Acc}^{Hg} can be reduced to:

$$J_{Acc}^{Hg} = J_{Dep}^{Hg} + J_D^{Hg} \quad (10)$$

The present-day values of J_{Dep}^{Hg} for the two basins were obtained by multiplying the sediment mass accumulation rate (ω ; $\text{mg cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) obtained from the ^{210}Pb geochronology for the top 0.5 cm sediment layer by the measured $\{Hg_T\}$ which was shown in section 4.3 to represent Hg concentration in settling particles. The values of J_D^{Hg} , J_I^{Hg} and J_B^{Hg} were calculated with the code PROFILE (Table 4). The flux of dissolved Hg_T is on the order of 0.8×10^{-21} and $40 \times 10^{-21} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ in Basins A and B, respectively, representing always less than 9% of J_{Acc}^{Hg} . Thus, most of the Hg_T is deposited to sediment surface with settling particles, a conclusion that is consistent with the negligible contribution of $\{Hg_{diag}\}$ to the measured $\{Hg_T\}$.

Similarly to Hg_T , present-day fluxes of MeHg were calculated with Eqs. (9) and (10), where Hg fluxes were replaced by MeHg fluxes (Table 5). The results indicate that, in Basin A, most (>97%) of the MeHg measured at the sediment surface is at the present time deposited with settling particles. This conclusion is consistent with our previous calculations (see section 4.2) showing that less than 2% of $\{MeHg\}$ in the top sediment layer (0-0.5 cm) is associated with authigenic Fe oxyhydroxides and its associated organic matter. In contrast, in Basin B, the diffusive flux of MeHg into the sediments (J_D^{MeHg}) is of similar magnitude to that of MeHg deposition with settling particles (J_{Dep}^{MeHg}). Therefore, sediments of both basins in Lake Tantaré act as a sink for water column MeHg.

4.5. Recent history of anthropogenic Hg deposition

Interpretation of $\{Hg_T\}$ profiles in the sediments in terms of Hg emission chronology is complex because diagenetic reactions, variations in sediment mass accumulation rate (ω), lake internal processes, as well as variations in Hg inputs from the watershed also contribute

to shape the $\{Hg_T\}$ profiles. In Lake Tantaré sediments, as in other lake sediments (Fitzgerald et al., 1998; Lockhart et al., 2000; Rydberg et al., 2008), diagenetic reactions do not appear to affect importantly the $\{Hg_T\}$ records. In the following discussion, it is thus assumed that they also have a negligible influence on Lakes Bédard and Holland $\{Hg_T\}$ records. In order to take into account variations in ω , the results can be expressed as fluxes ($\text{pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). The flux of anthropogenic Hg at the coring sites ($J^{Hg-Anth}$; see insets in Fig. 6a-c) is incidentally given by the following equation:

$$J^{Hg-Anth} = (\{Hg_T\} - \{Hg_T\}_{1850}) \omega \quad (11)$$

where $\{Hg_T\}_{1850}$ is the average pre-1850 $\{Hg_T\}$. Despite differences in the magnitude of the fluxes, the $J^{Hg-Anth}$ profiles become quite similar in shape in Basins A and B (see inset in Fig. 6a), in sharp contrast to the $\{Hg_T\}$ profiles (Fig 4a, b). Lastly, in order to attenuate the effects of lake specific processes, such as sediment focusing and loss of material via the lake outflow, $J^{Hg-Anth}$ has been corrected as follows (Kada and Heit, 1992):

$$J_{Cor}^{Hg-Anth} = J^{Hg-Anth} \times \left(\frac{I_{Atm}^{210Pb}}{I_{Sed}^{210Pb}} \right) \quad (12)$$

where $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ is the flux of anthropogenic Hg corrected for the internal lake processes, I_{Sed}^{210Pb} is the inventory of unsupported ^{210}Pb in the sediment cores (Table 1) and I_{Atm}^{210Pb} is the cumulative atmospheric input of ^{210}Pb , which can be assumed to be identical to the average inventory of ^{210}Pb unsupported by the radioactive decay of ^{226}Ra in soils of the Precambrian Shield in Eastern Ontario (0.44 Bq cm^{-2} ; Cornett et al., 1984). The implicit assumption to this frequently applied correction used to interpret the Hg sedimentary record (e.g. Engstrom and Swain, 1997; Lamborg et al., 2002; Perry et al., 2005; Sunderland et al., 2008; Muir et al., 2009; Yang et al., 2010), is that transport of Hg to the sediment is similar to that of unsupported ^{210}Pb . Such an assumption is reasonable considering that both Hg and ^{210}Pb are particle-reactive elements. We infer that the $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ chronologies reflect essentially variations in atmospheric Hg emissions and contributions from the watersheds of previously deposited atmospheric Hg.

The historical variations in $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ for the past 125 years are displayed in Fig. 6 for all study lakes. An interesting feature resulting from this data treatment is the good match between the $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ chronologies of Lake Tantaré Basins A and B (Fig. 6a). It should be noted that this good match is not compromised by the fact that Hg accumulation in Basin B sediments is presently incomplete due to the current diffusion of dissolved Hg into the sediments (Fig. 3k-l) and its fixation over the top 5 cm of sediments. Indeed, calculations reveal that this process would increase the values of $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ by less than 6% if diffusion continues at the same rate until the sediment is buried below 5 cm depth. The good match among the $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ records of the two basins supports our finding regarding the negligible effect of diagenetic reactions on the Hg concentrations in Lake Tantaré sediments. It also suggests that normalization based on the ^{210}Pb inventory is a valuable approach to correct Hg records for lake specific processes.

The reconstructed records of $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ for both basins of Lake Tantaré reveal that this flux significantly increased since the end of the 19th Century, reached a maximum in the early 1970s ($\sim 14 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), and then slightly decreased by about 15% during the next 30 years. This temporal trend is coherent with that observed in some other studies using lake sediments as archive of environmental contamination in North America (e.g. Engstrom and Swain, 1997; Kamman and Engstrom, 2002; Perry et al., 2005; Biester et al., 2007; Muir et al., 2009). The increase in $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ from the end of the 19th Century to the early 1970s was attributed to the progressive escalation of industrial activity during that time period in North America (Engstrom and Swain, 1997; Pirrone et al., 1998). Its possible decline, after the 1970s, could be attributed to implementation of new technologies to reduce contaminant emissions at their source, particularly in coal-fired power plants (Pacyna et al., 2006), but also to the political will to eliminate intentional use of Hg in industrial and commercial products in the U.S., which apparently decreased by more than 75% between 1988 and 1996 (Engstrom and Swain, 1997; USEPA, 1997). It should be noted that a mere interpretation of the $\{Hg_T\}$ record in Basin A would have suggested an increase after the 1970s of anthropogenic Hg deposition rather than a decrease.

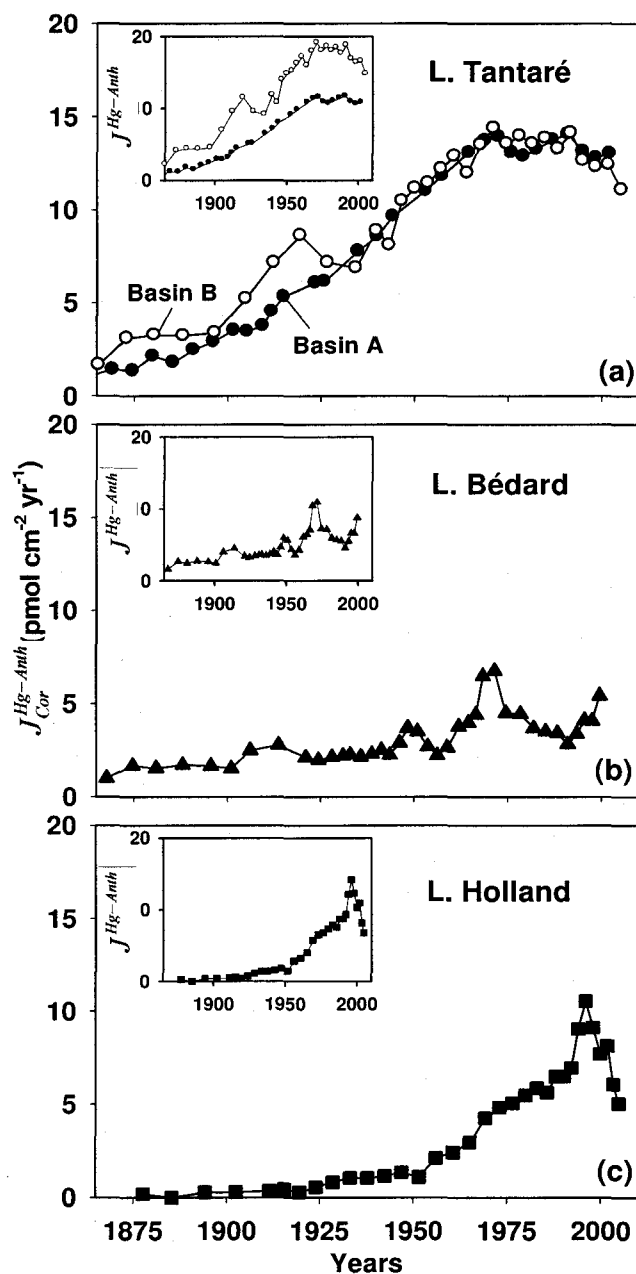


Figure 6. Reconstructed historical records of anthropogenic Hg deposition fluxes to the sediments of perennially oxalic Basin A (filled circles) and seasonally anoxic Basin B (open circles) of Lake Tantaré (a), of Lake Bédard (b) and of Lake Holland (c) corrected for processes internal to the lakes ($J_{Corr}^{Hg-Anth}$); the insets show the records uncorrected for these processes ($J^{Hg-Anth}$).

The present-day value of $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ in Basins A and B ($\sim 12 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) is in the lower range of values found in other studies on dated lake sediment cores in Eastern North America ($5\text{-}30 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; Perry et al., 2005; Muir et al., 2009). On the other hand, it is higher than the atmospheric deposition rate of Hg estimated from punctual measurements of wet precipitations at two Southern Québec sites between 1996 and 2006 ($2\text{-}4 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; VanArsdale et al., 2005; NADP, 2010). This discrepancy between $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ and the wet atmospheric deposition of Hg cannot be due only to the dry atmospheric Hg deposition which should amount to about 30% of wet Hg deposition (Lamborg et al., 1995; Selvendiran et al., 2009). It rather suggests that an important part of anthropogenic Hg accumulating in Lake Tantaré sediments is due to watershed inputs of previously deposited atmospheric Hg (e.g. Swain et al., 1992; Grigal, 2002).

Fig. 6b shows that $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ has increased in Lake Bédard from the end of the 19th century to the early 1970s, as in Lake Tantaré, but at a much lower rate, which could be attributed at least partly to a lower Hg contribution from the watershed. It is noteworthy that the catchment area is about 25 times smaller in Lake Bédard than in Lake Tantaré. Indeed, several authors have found significant correlation between the Hg deposition flux in lake sediments and the catchment area or the catchment/lake area ratio (e.g. Swain et al., 1992; Kamman and Engstrom, 2002; Mills et al., 2009). Moreover, the type of biomass, the soil composition, and human disturbances on the watershed might also have a strong influence on the Hg export from the watershed to the lake sediments (e.g. Grigal, 2002; Kainz and Lucotte, 2006; Engstrom et al., 2007; Mills et al., 2009). The Tantaré catchment has a mixed forest of St. Lawrence Lowlands (maple, yellow birch) and boreal forest tree species (fir, spruce, white birch; Payette et al., 1990), while vegetation of Lake Bédard catchment is typical of that of the boreal forest (white birch, balsam fir, white spruce, <http://www.ffgg.ulaval.ca/index.php?id=346>). The importance of the watershed contribution of Hg is further supported by the presence of a $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ peak ($\sim 7.4 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) in the early 1970s, which occurred concurrently with a 4-fold increase in ω values which is likely to be associated to the construction of a small forest road in the catchment in the late 1960s. We,

however, have no clear explanation for the $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ increase in Lake Bédard after ~1990 which is not correlated with an increase in ω .

In Lake Holland (Fig. 6c), $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ increased slowly from the end of the 19th century to 1950 reaching $1.3 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ and increased more sharply after this time horizon, reaching a maximum value of $\sim 10.3 \text{ pmol cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ in the early 1990s, and then progressively decreased by about 50 %. This trend clearly shows the imprint of a local source of anthropogenic Hg, the Murdochville non-ferrous metal smelter. Production at the smelter began in 1950, steadily increased until its temporary shut down during the 1980s. After the implementation of new technologies to reduce contaminant emissions into the atmosphere, it restarted again in 1989 until the smelter was closed in April 2002. However, the lag between the maximum value of $J_{Cor}^{Hg-Anth}$ in the early 1990s, and the date when the smelter was shut down (1980s), suggests that part of the anthropogenic Hg accumulating in Lake Holland sediments was initially deposited on the watershed and retained for some time in the watershed soils and biomass. Thus, the response of atmospheric deposition of Hg into Lake Holland was delayed by about 10 years; such a delay is consistent with what has been suggested in other studies (Meili et al., 2003; Perry et al., 2005; Harris et al., 2007; Mills et al., 2009).

5. CONCLUSIONS

We have shown that applying thermodynamic and kinetic modeling to field measurements of Hg, MeHg and ancillary parameters in sediments and porewaters, helps constraining inorganic Hg and MeHg dynamics in sediments. Hence, we provide evidence that pure Hg mineral phases do not form in the sediments and that inorganic Hg and MeHg adsorption onto authigenic Fe oxyhydroxides is of minor importance; however, the assessment of inorganic Hg and MeHg association with Fe sulfide phases or sulfidized organic matter would require additional field and laboratory measurements. Application of the reaction-transport model to the porewater Hg_T profiles indicates that post-depositional Hg_T redistribution negligibly affects the measured sediment Hg profiles in two basins of Lake Tantaré, a lake that is representative of many other lakes located on the Canadian Shield. Thus, the measured sediment Hg_T profiles reflect the chronology of Hg_T deposition at the

sampling site. Comparison of the sediment Hg_T results from the two Lake Tantaré basins indicates that normalisation with ^{210}Pb inventories is appropriate to correct the data for internal lake processes. We also provide field evidence that Hg methylation occurs only when SO_4 is consumed. Use of the inverse modeling approach to interpret the porewater MeHg profiles yields estimates of rate constants for the formation and degradation of MeHg in the sediments; these field-derived rate constants are of similar magnitude as the recent laboratory-derived rate constants obtained by incubating sediments with Hg spikes labelled with stable Hg isotopes. Our results also reveal evidence that sediments act as a sink for MeHg, that MeHg accumulation occurs mainly via deposition of settling particles and that solid-phase MeHg is slowly degraded.

ACKNOWLEDGMENTS

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

**CHAPITRE 3 : RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

Références bibliographiques

- Adelson J. M., Helz G. R. et Miller C. V. (2001) Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 237-252.
- Alfaro-De La Torre C. et Tessier A. (2002) Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3549-3562.
- AMAP/UNEP (2008) *Technical background report to the global atmospheric mercury assessment*. Arctic Monitoring and Assessment Program / United Nations Environment Programme Chemicals Branch. 159p.
- Aznar J. C., Richer-Lafleche M. et Cluis D. (2008) Metal contamination in the lichen *Alectoria sarmentosa* near the copper smelter of Murdochville, Quebec. *Environ. Poll.* **156**, 76-81.
- Bacon J. R. et Davidson C. M. (2008) Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* **133**, 25-46.
- Belzile N., De Vitre R. R. et Tessier A. (1989) In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments. *Nature* **340**, 376-377.
- Belzile N., Lang C. -Y., Chen Y. -W. et Wang M. (2008) The competitive role of organic carbon and dissolved sulfide in controlling the distribution of mercury in freshwater lake sediments. *Sci. Total Environ.* **405**, 226-238.
- Belzile N. et Tessier A. (1990) Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 103-109.
- Benoit J. M., Gilmour C. C., Heyes A., Mason R. P. et Miller C. L. (2003) Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. In: Cai Y. and Braids O. C., (Eds.) *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*, ACS Symp. Ser. **835**, 262-297. American Chemical Society, Washington D.C.
- Berg P., Risgaard-Petersen N. et Rysgaard S. (1998) Interpretation of measured concentration profiles in sediment porewater. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1500-1510.
- Bernatchez M. -N. (2009) Dépôt et mobilité de l'antimoine dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien. MSc thesis No 1163, INRS-ETE, Université du Québec.
- Berner R. A. (1980) *Early Diagenesis: a Theoretical Approach*. Princeton University Press.
- Biester H., Bindler R., Martinez-Cortinas A. et Engstrom D. R. (2007) Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4851-4860.
- Bloom N. S. (1992) On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **49**, 1010-1017.

Références bibliographiques

- Bloom N. S. et Fitzgerald W. F. (1988) Determination of volatile mercury species at picogram level by low temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta* **28**, 151-161.
- Bloom N. S., Gill G. A., Capellino S., Dobbs C., McShea L., Driscoll C., Mason R. et Rudd J. (1999) Speciation and cycling of mercury in Lavaca Bay. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 7-13.
- Bothe J. V. et Brown P. W. (1999) The stabilities of calcium arsenates at 23 ± 1 degrees C. *J. Hazard. Mater.* **69**, 197-207.
- Boudreau B. P. (1984) On the equivalence of nonlocal and radial-diffusion models for porewater irrigation. *J. Mar. Res.* **42**, 731-735.
- Boudreau B. P. (1997) *Diagenetic Models and their Implementation*. Springer-Verlag.
- Boudreau B. P. (1999) Metals and models: diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *J. Paleolimnol.* **22**, 227-251.
- Bouffard A. et Amyot M. (2009) Importance of elemental mercury in lake sediments. *Chemosphere* **74**, 1098-1103.
- Brown J. R., Bancroft G. M., Fyfe W. S. et McLean R. A. N. (1979) Mercury removal from water by iron sulfide minerals. An electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) study. *Environ. Sci. Technol.* **13**, 1142-1144.
- Buffle J. (1988) *Complexation Reactions in Aquatic Systems*. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Canfield D., Boudreau B. P., Mucci A. et Gundersen J. K. (1998) The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 767-781.
- Carbonaro R. F. et Di Toro D. M. (2007) Linear free energy relationships for metal-ligand complexation: Monodentate binding to negatively-charged oxygen donor atoms. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3958-3968.
- Carignan R., Rapin F. et Tessier A. (1985) Sediment porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2493-2497.
- Carignan R., St-Pierre S. et Gächter R. (1994) Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 468-474.
- Carignan R. et Tessier A. (1985) Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion. *Science* **228**, 1524-1526.
- Celo V., Lean D. R. S. et Scott S. L. (2006) Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* **368**, 126-137.

Références bibliographiques

- Chao T. T. et Zhou L. (1983) Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 225-232.
- Chappaz A. (2008) Géochimie du molybdène, du rhénium et de l'uranium dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien et des Appalaches. PhD thesis No 424, INRS-ETE, Université du Québec.
- Chappaz A., Gobeil C. et Tessier A. (2008) Geochemical and anthropogenic enrichments of Mo in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 170-184.
- Chappaz A., Gobeil C. et Tessier A. (2010) Controls on uranium distribution in lake sediments. *Geochim Cosmochim. Acta* **74**, 203-214.
- Choe K. -Y., Gill G. A., Lehman R. D., Han S., Heim W. A. et Coale K. H. (2004) Sediment-water exchange of total mercury and monomethyl mercury in the San Francisco Bay-Delta. *Limnol. Oceanogr.* **49**, 1512-1527.
- Compeau G. C. et Bartha R. (1985) Sulfate-reducing bacteria: Principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* **50**, 498-502.
- Cornett R. J., Chant L. et Link D. (1984) Sedimentation of Pb-210 in Laurentian Shield lakes. *Water Pollut. Res. J. Canada* **19**, 97-109.
- Cossa D., Averty B., Bretaudeau J. et Senard A. -S. (2003) *Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. Méthodes d'analyse en milieu marin*. Co-édition Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. 27 p. ISBN 2-84433-125-4.
- Cossa D., Averty B. et Pirrone N. (2009) The origin of methylmercury in open Mediterranean waters. *Limnol. Oceanogr.* **54**, 837-844.
- Cossa D., Coquery M., Nakhlé K. et Claisse D. (2002) *Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Méthodes d'analyse en milieu marin*. Editions Ifremer. 27p. ISBN 2-84433-105-X.
- Couture R. M., Gobeil C. et Tessier A. (2008) Chronology of atmospheric deposition of arsenic inferred from reconstructed sedimentary records. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6508-6513.
- Couture R. M., Gobeil C. et Tessier A. (2010a) Arsenic, iron and sulfure co-diagenesis in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1238-1255.
- Couture R. M., Shafei B., Van Cappellen P., Tessier A. et Gobeil C. (2010b) Non-steady state modeling of arsenic diagenesis in lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 197-203.

- Crusius J., Calvert S. E., Pedersen T. F. et Sage D. (1996) Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **145**, 65-78.
- Danielsson A., Carman R., Rahm L. et Aigars J. (1998) Spatial estimation of nutrient distributions in the Gulf of Riga sediments using cokriging. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **46**, 713-722.
- Davis J. A. (1984) Adsorption of natural organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2381-2393.
- Davis J. A. et Leckle J. O. (1978) Effect of adsorbed complexing ligands on trace metals uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* **12**, 1309-1315.
- Davis J. A. et Kent D. B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Rev. Mineral.* **23**, 177-260.
- De Robertis A., Foti C., Patane G. et Sammartano S. (1998) Hydrolysis of (CH₃)Hg⁺ in different ionic media: Salt effects and complex formation. *J. Chem. Eng. Data* **43**, 957-960.
- Dixit S. et Hering J. G. (2003) Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4182-4189.
- Driscoll C. T., Holsapple J., Schofield C. L. et Munson R. (1998) The chemistry and transport of mercury in a small wetland in the Adirondack region of New York, USA. *Biogeochemistry* **40**, 137-146.
- Dzombak D. et Morel F. M. M. (1990) *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. Wiley, New York.
- Eckley C. S., Watras C. J., Hintelmann H., Morrison K., Kent A. D. et Regnell O. (2005) Mercury methylation in the hypolimnetic waters of lakes with and without connection to wetlands in northern Wisconsin. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **62**, 400-411.
- Einsiedl F., Mayer B. et Schäfer T. (2008) Evidence for incorporation of H₂S in groundwater fulvic acids from stable isotope ratios and sulfur K-edge X-ray absorption near edge structure spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2439-2444.
- El Bilali L., Rasmussen P. E., Hall G. E. M. et Fortin D. (2002) Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Applied Geochemistry* **17**, 1171-1181.
- Engstrom D. R., Balogh S. J. et Swain E. B. (2007) History of mercury inputs to Minnesota lakes: influences of watershed disturbance and localized atmospheric deposition. *Limnol. Oceanogr.* **52**, 2467-2683.

Références bibliographiques

- Engstrom D. R. et Swain E. B. (1997) Recent declines in atmospheric mercury deposition in the Upper Midwest. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 960-967.
- Essington M. E. (1992) Formation of calcium and magnesium molybdate complexes in dilute aqueous solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 1124-1127.
- Ethier A. L. M., Scheuhammer A. M., Blais J. M., Paterson A. M., Mierle G., Ingram R. et Lean D. R. S. (2010) Mercury empirical relationships in sediments from three Ontario lakes. *Sci. Total Environ.* **408**, 2087-2095.
- Evers D. C., Kaplan J. D., Meyer M. W., Reaman P. S., Braselton W. E., Major A., Burgess N. et Scheuhammer A. M. (1998) Geographic trend in mercury measured in common loon feathers and blood. *Environ. Toxicol. Chem.* **17**, 173-183.
- Filella M. et May P. M. (2003) Computer simulation of the low-molecular-weight inorganic species distribution of antimony(III) and antimony(V) in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4013-4031.
- Fitzgerald W. F., Engstrom D. R., Lamborg C. H., Tseng C.-M., Balcom P. H. et Hammerschmidt C. R. (2005) Modern and historic atmospheric mercury in Northern Alaska: global sources and Arctic depletion. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 557-568.
- Fitzgerald W. F., Engstrom D. R., Mason R. P. et Nater E. A. (1998) The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1-7.
- Fitzgerald W. F., Lamborg C. H. et Hammerschmidt C. R. (2007) Marine biogeochemical cycling of Mercury. *Chem. Rev.* **107**, 641-662.
- Fleming E. J., Mack E. E., Green P. G. et Nelson D. C. (2006) Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* **72**, 457-464.
- Fortin D., Leppard G. G. et Tessier A. (1993) Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4391-4404.
- Gagnon C., Pelletier É. et Mucci A. (1997) Behavior of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar. Chem.* **59**, 159-176.
- Gagnon C., Pelletier E., Mucci A. et Fitzgerald W. F. (1996) Diagenetic behavior of methylmercury in organic-rich coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.* **41**, 428-434.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. et Alfaro-De La Torre M. C. (2004) Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3531-3545.
- Garcia E., Laroulandie J., Saint-Simon X. R. et Amyot M. (2006) Temporal and spatial distribution and production of dissolved gaseous mercury in the Bay St. Francois wetland, in the St. Lawrence River, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2665-2678.

Références bibliographiques

- Gill G. A., Bloom N. S., Cappellino S., Driscoll C. T., Dobbs C., McShea L., Mason R. et Rudd J. W. M. (1999) Sediment-water fluxes of mercury in Lavaca Bay, Texas. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 663-669.
- Gilmour C. C., Henry E. A. et Mitchell R. (1992) Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2281-2287.
- Gilmour C. C., Riedel G. S., Ederington M. C., Bell J. T., Benoit J. M., Gill G. A. et Stordal M. C. (1998) Methylmercury concentrations and production rates across a trophic gradient in the northern Everglades. *Biogeochemistry* **40**, 327-345.
- Gobeil C. et Cossa D. (1993) Mercury in sediments and sediment porewater in the Laurentian Through. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **50**, 1794-1800.
- Goulet R., Holmes J., Page B., Poissant L., Siciliano S. D., Lean D. R. S., Wang F., Amyot M. et Tessier A. (2007) Mercury transformations and fluxes in sediments of a riverine wetland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3393-3406.
- Grigal D. F. (2002) Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environ. Rev.* **10**, 1-39.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. et McCarthy J. F. (1994) Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 38-46.
- Gunneriusson L., Baxter D. et Emteborg H. (1995) Complexation at low concentrations of methyl and inorganic mercury(II) to a hydrous goethite (α -FeOOH) surface. *J. Colloid Interf. Sci.* **169**, 262-266.
- Gustafsson J. P. (2003) Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chem. Geol.* **200**, 105-115.
- Hamilton-Taylor J., Willis M. et Reynold C. S. (1984) Depositional fluxes of metals and phytoplankton in Windermere as measured by sediment traps. *Limnol. Oceanogr.* **29**, 695-710.
- Hammerschmidt C. R. et Fitzgerald W. F. (2004) Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1487-1495.
- Hammerschmidt C. R. et Fitzgerald W. F. (2006a) Methylmercury cycling in sediments on the continental shelf of southern New England. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 918-930.
- Hammerschmidt C. R. et Fitzgerald W. F. (2006b) Methylmercury in freshwater fish linked to atmospheric mercury deposition. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7764-7770.

Références bibliographiques

- Hammerschmidt C. R., Fitzgerald W. F., Lamborg C. H., Balcom P. H. et Tseng C. -M. (2006) Biogeochemical cycling of methylmercury in lakes and tundra watersheds of Arctic Alaska. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 1204-1211.
- Hammerschmidt C. R., Fitzgerald W. F., Lamborg C. H., Balcom P. H. et Visscher P. T. (2004) Biogeochemistry of methylmercury in sediments of Long Island Sound. *Mar. Chem.* **90**, 31-52.
- Hare L., Carignan R. et Huerta-Diaz M. A. (1994) A field study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates; implications for the acid-volatile sulfide (AVS) model. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1653-1668.
- Harris R. C., Rudd J. W. M., Amyot M., Babiarz C. L., Beaty K. G., Blanchfield P. J., Bodaly R. A., Branfireun B. A., Gilmour C. C., Graydon J. A., Heyes A. H. H., Hurley J. P., Kelly C. A., Krabbenhoft D. P., Lindberg S. E., Mason R. P., Paterson M. J., Podemski C. L., Robinson A., Sandilands K. A., Southworth G. R. et St Louis V. L. (2007) Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *P. Nat. Acad. Sci.* **104**, 16586-16591.
- He T., Lu J., Yang F. et Feng X. (2007) Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario. *Sci. Total Environ.* **386**, 53-64.
- Heyes A., Miller C. et Mason R. P. (2004) Mercury and methylmercury in Hudson River sediment: impact of tidal resuspension on partitioning and methylation. *Mar. Chem.* **90**, 75-89.
- Hines N. A., Brezonik P. L. et Engstrom D. R. (2004) Sediment and porewater profiles and fluxes of mercury and methylmercury in a small seepage lake in northern Minnesota. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 6610-6617.
- Hintelmann H., Keppel-Jones K. et Evans R. D. (2000) Constants of mercury methylation and demethylation rates in sediments and comparison of tracer and ambient mercury availability. *Environ. Toxicol. Chem.* **19**, 2204-2211.
- Hintelmann H., Welbourn P. M. et Evans R. D. (1997) Measurement of complexation of methylmercury(II) compounds by freshwater humic substances using equilibrium dialysis. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 489-495.
- Hollweg T. A., Gilmour C. C. et Mason R. P. (2009) Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic continental margin. *Mar. Chem.* **114**, 86-101.
- Holmes P., James K. A. F. et Levy L. S. (2009) Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health. *Sci. Total Environ.* **408**, 171-182.
- Hsu-Kim H. et Sedlak D. L. (2005) Similarities between inorganic sulfide and the strong Hg(II)-complexing ligands in municipal wastewater effluent. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4035-4041.

Références bibliographiques

- International Union of Pure and Applied Chemistry (ed.) (2001) *The IUPAC Stability constants database*. Academic Software, Sourby Old Farm, Timble, Otley, Yorks, UK.
- Issaro N., Abi-Ghanem C. et Bermond A. (2009) Fractionation studies of mercury in soils and sediments: a review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Anal. Chim. Acta* **631**, 1-12.
- Jay J. A., Morel F. M. M. et Hemond H. F. (2000) Mercury speciation in the presence of polysulfides. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2196-2200.
- Jay J. A., Murray K. J., Gilmour C. C., Mason R. P., Morel F. M. M., Roberts A. L. et Hemond H. F. (2002) Mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* ND132 in the presence of polysulfides. *Appl. Environ. Microbiol.* **68**, 5741-5745.
- Jean G. E. et Bancroft G. M. (1986) Heavy metal adsorption by sulphide mineral surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1455-1463.
- Jenne E. A. (1968) Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Gould R. F. (Ed.), *Trace Inorganics in Water*. Adv. Chem. Ser. No 73. Am. Chem. Soc. Washington, DC, pp. 337-387.
- Jeong H. Y., Klaue B., Blum J. D. et Hayes K. F. (2007) Sorption of mercuric ion by synthetic nanocrystalline mackinawite (FeS). *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7699-7705.
- Jeremiason J. D., Engstrom D. R., Swain E. B., Nater E. A., Johnson B. M., Almendinger J. E., Monson B. A. et Kolka R. K. (2006) Sulfate addition increases methylmercury production in an experimental wetland. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3800-3806.
- Kada J. et Heit M. (1992) The inventories of anthropogenic Pb, Zn, As, Cd, and the radionuclides ¹³⁷Cs and excess ²¹⁰Pb in lake sediments of the Adirondack region, USA. *Hydrobiologia* **246**, 231-241.
- Kainz M. et Lucotte M. (2006) Mercury concentrations in lake sediments - Revisiting the predictive power of catchment morphometry and organic matter composition. *Water Air Soil Poll.* **170**, 173-189.
- Kainz M., Lucotte M. et Parrish C. C. (2003) Relationships between organic matter composition and methylmercury content of offshore and carbon-rich littoral sediments in an oligotrophic lake. *Can J. Fish. Aquat. Sci.* **60**, 888-896.
- Kamman N. C. et Engstrom D. R. (2002) Historical and present fluxes of mercury to Vermont and New Hampshire lakes inferred from ²¹⁰Pb dated sediment cores. *Atmos. Environ.* **36**, 1599-1609.
- Karlsson T. et Skjellberg U. (2003) Bonding of ppb levels of methyl mercury to reduced sulfur groups in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4912-4918.

Références bibliographiques

- Kerin E. J., Gilmour C. C., Roden E., Suzuki M. T., Coates J. D. et Mason R. P. (2006) Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* **72**, 7919-7921.
- King J. K., Kostka J. E., Frischer M. E., Saunders F. M. et Jahnke R. A. (2001) A quantitative relationship that demonstrates mercury methylation rates in marine sediments are based on the community composition and activity of sulfate-reducing bacteria. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2491-2496.
- Krabbenhoft D. P., Gilmour C. C., Benoit J. M., Babiarz C. L., Andren A. W. et Hurley J. P. (1998) Methylmercury dynamics in littoral sediments of a temperate seepage lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **55**, 835-844.
- Krachler M. et Shotyck W. (2004) Natural and anthropogenic enrichments of molybdenum, thorium, and uranium in a complete peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *J. Environ. Monitor.* **6**, 418-426.
- Kulik D. A. (2009) Thermodynamic concepts in modeling sorption at the mineral-water interface. *Rev. Mineral. Geochem.* **70**, 125-180.
- Laforte L. (2005) Thallium et Indium dans les sédiments de deux lacs du Bouclier canadien : sources, géochimie et potentiel comme traceurs. MSc thesis No 910, INRS-ETE, Université du Québec.
- Laforte L., Tessier A., Gobeil C. et Carignan R. (2005) Thallium diagenesis in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5295-5306.
- Lambertsson L. et Nilsson M. (2006) Organic material: the primary control on mercury methylation and ambient methylmercury concentrations in estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 1822-1829.
- Lamborg C. H., Fitzgerald W. F., Damman A. W. H., Benoit J. M., Balcom P. H. et Engstrom D. R. (2002a) Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: global and regional mercury cycling implications. *Global Biogeochem. Cy.* **16**, 51, 1-11.
- Lamborg C. H., Fitzgerald W. F., O'Donnell J. et Torgerson T. (2002b) A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1105-1118.
- Lamborg C. H., Fitzgerald W. F., Vandal G. M. et Rolffhus K. R. (1995) Atmospheric mercury in Northern Wisconsin: Source and speciation. *Water Air Soil Poll.* **80**, 189-198.
- Landers D. H., Gubala C., Verta M., Lucotte M., Johansson K., Vlasova T. et Lockhart W. L. (1998) Using lake sediment mercury flux ratios to evaluate the regional and continental dimensions of mercury deposition in arctic and boreal ecosystems. *Atmos. Environ.* **32**, 919-928.

Références bibliographiques

- Laurier F. J. G., Cossa D., Gonzalez J. L., Breviere E. et Sarazin G. (2003) Mercury transformations and exchanges in a high turbidity estuary: the role of organic matter and amorphous oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3329-3345.
- Lee B. G., Griscom S. B., Lee J. S., Choi H. J., Koh C. H., Luoma S. N. et Fisher N. S. (2000) Influences of dietary uptake and reactive sulfides on metal bioavailability from aquatic sediments. *Science* **287**, 282-284.
- Leermakers M., Galletti S., De Galan S., Brion N. et Baeyens W. (2001) Mercury in the Southern North Sea and Scheldt estuary. *Mar. Chem.* **75**, 229-248.
- Leermakers M., Baeyens W., Quevauviller P. et Horvat M. (2005) Mercury in environmental samples: speciation, artifacts and validation. *Trends Anal. Chem.* **24**, 383-393.
- Lindberg S., Bullock R., Ebinghaus R., Engstrom D., Feng X., Fitzgerald W., Pirrone N., Prestbo E. et Seigneur C. (2007) A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of Mercury in deposition. *Ambio* **36**, 19-32.
- Linge K. L. (2008) Methods for investigating trace element binding in sediments. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **38**, 165-196.
- Liu J., Valsaraj K. T., Devai I. et DeLaune R. D. (2008) Immobilization of aqueous Hg(II) by mackinawite (FeS). *J. Hazard. Mater.* **157**, 432-440.
- Lockhart W. L., Macdonald R. W., Outridge P. M., Wilkinson P., DeLaronde J. B. et Rudd J. W. M. (2000) Tests of the fidelity of lake sediment core records of mercury deposition to known histories of mercury contamination. *Sci. Total Environ.* **260**, 171-180.
- Loux N. T. (2007) An assessment of thermodynamic reaction constants for simulating aqueous environmental monomethylmercury speciation. *Chem. Spec. Bioavail.* **19**, 183-196.
- Lucotte M., Mucci A., Hillaire-Mercel C., Pichet P. et Grondin A. (1995) Anthropogenic mercury enrichment in remote lakes of Northern Québec (Canada). *Water Air Soil Poll.* **80**, 467-476.
- Luider C., Petticrow E. et Curtis P. J. (2003) Scavenging of dissolved organic matter (DOM) by amorphous iron oxyhydroxide particles Fe(OH)_{3(s)}. *Hydrobiologia* **494**, 37-41.
- Luoma S. N. et Bryan G. W. (1981) A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Sci. Total Environ.* **17**, 165-196.
- Malcolm R. L. (1985) Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In: Aiken, G.R. et al. (Eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization*. Wiley-Interscience, New York, pp. 181-209.

Références bibliographiques

- Martell A. E. et Smith R. M. (2001) *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, version 6*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Martell A. E., Smith R. M. et Motekaitis R. J. (2003) *NIST critical constants for metal complexes*. NIST Standard Reference Database 46, U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- Marvin-DiPasquale M. C., Agee J., McGowan C., Oremland R. S., Thomas M., Krabbenhoft D. et Gilmour C. C. (2000) Methylmercury degradation pathways: a comparison among three mercury-impacted ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4908-4916.
- Marvin-DiPasquale M. C. et Oremland R. S. (1998) Bacterial methylmercury degradation in Florida Everglades peat sediment. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2556-2563.
- Mason R. P., Fitzgerald W. F. et Morel F. M. M. (1994) The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3191-3198.
- Mason R. P. et Sheu G. -R. (2002) Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochem. Cy.* **16**, 1093. doi: 10.1029/2001GB001440.
- Mathur S. S. et Dzombak D. A. (2006) Surface complexation modeling: Goethite. In: *Surface Complexation Modelling*. Interface Science and Technology, Vol. 11. Lützenkirchen J (ed) Elsevier, Amsterdam, 443-468.
- Matisoff G. et Wang X. (1998) Solute transport in sediments by freshwater infaunal bioirrigators. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1487-1499.
- Matisoff G. et Wang X. (2000) Particle mixing by freshwater infaunal bioirrigators: Midges (chironomidae: diptera) and mayflies (ephemeridae: ephemeroptera). *J. Great Lakes Res.* **26**, 174-182.
- McKnight D. M., Bencala K. E., Zellweger G. W., Aiken G. R., Feder G. L. et Thorn K. A. (1992) Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1388-1396.
- Meili M., Bishop K., Bringmark L., Johansson K., Munthe J., Sverdrup H. et De Vries W. (2003) Critical levels of atmospheric pollution: criteria and concepts for operational modelling of mercury in forest and lake ecosystems. *Sci. Total Environ.* **304**, 83-106.
- Mergler D., Anderson H. A., Chan L. H. M., Mahaffey K. R., Murray M., Sakamoto M. et Stern A. H. (2007) Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. *Ambio* **36**, 3-11.
- Merritt K. A. et Amirbahman A. (2007) Mercury dynamics in sulfide-rich sediments: Geochemical influence on contaminants mobilization within the Penobscot River estuary, Maine, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 929-941.

Références bibliographiques

- Merritt K. A. et Amirbahman, A. (2008) Methylmercury cycling in estuarine sediment pore waters (Penobscot River estuary, Maine, USA). *Limnol. Oceanogr.* **53**, 1064-1075.
- Miller C. L. (2006) The role of organic matter in the dissolved phase speciation and solid phase partitioning of mercury. PhD thesis. University of Maryland, College Park.
- Miller C. L., Mason R. P., Gilmour C. C. et Heyes A. (2007) Influence of dissolved organic matter on the complexation of mercury under sulfidic conditions. *Environ. Toxicol. Chem.* **26**, 624-633.
- Mills R. B., Paterson A. M., Blais J. M., Lean D. R. S., Smol J. P. et Mierle G. (2009) Factors influencing the achievement of steady state in mercury contamination among lakes and catchments of south-central Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **66**, 187-200.
- Morse J. W. et Luther G. W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3373-3378.
- Muir D. C. G., Wang X., Yang F., Nguyen N., Jackson T. A., Evans M. S. D. M., Köck G., Lamoureux S., Pienitz R., Smol J. P., Vincent W. F. et Dastoor A. (2009) Spatial trends and historical deposition of mercury in Eastern and Northern Canada inferred from lake sediment cores. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 4802-4809.
- Mulla F., Marsicano F., Nakani B. S. et Hancock R. D. (1985) Stability of ammonia complexes that are unstable to hydrolysis in water. *Inorg. Chem.* **24**, 3076-3080.
- Munthe J., Bodaly R. A., Branfireun B. A., Driscoll C. T., Gilmour C. C., Harris R., Horvat M., Lucotte M. et Malm O. (2007) Recovery of mercury-contaminated fisheries. *Ambio* **36**, 33-44.
- Murata T. (1991) Synchrotron radiation for structure analysis - EXAFS and XANES. *Microchim. Acta* **104**, 435-444.
- Muresan B., Cossa D., Jézéquel D., Prévot F. et Kerbellec S. (2007) The biogeochemistry of mercury at the sediment water interface in the Thau Lagoon. 1. Partition and speciation. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **72**, 472-484.
- NADP (2010) Mercury Deposition Network Public Database. <http://nadp.sws.uiuc.edu/mdn>. National Atmospheric Deposition Program Office, Illinois State Water Survey, Champaign, IL.
- Newhook R., Hirtle H., Byrne K. et Meek M. E. (2003) Release from copper smelters and refineries and zinc plants in Canada: Human health exposure and risk characterization. *Sci. Total Environ.* **301**, 23-41.
- Nordstrom D. K. et Archer D. G. (2003) Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (Eds.) *Arsenic in Ground Water, Geochemistry and Occurrence*. Kluwer Academic Publications, Norwell, MA, pp. 475.

Références bibliographiques

- Nriagu J. O. et Pacyna J. M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.
- Olson B. H. et Cooper R. C. (1974) *In situ* methylation of mercury in estuarine sediments. *Nature* **252**, 682-683.
- Oremland R. S., Culbertson C. W. et Winfrey M. R. (1991) Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: Involvement of methanogens and sulphate reducers in oxidative demethylation. *Appl. Environ. Microbiol.* **57**, 130-137.
- Outridge P. M., Sanei H., Stern G. A., Hamilton P. B. et Goodarzi F. (2007) Evidence for control of mercury accumulation rates in Canadian High Arctic lake Sediments by variations of aquatic primary productivity. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5259-5265.
- Outridge P. M., Stern G. A., Hamilton P. B., Percival J. B., McNeely R. et Lockhart W. L. (2005) Trace metal profiles in the varved sediment of an arctic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4881-4894.
- Pacyna E. G. et Pacyna J. M. (2002) Global emissions of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water Air Soil Poll.* **137**, 149-165.
- Pacyna E. G., Pacyna J. M., Steenhuisen F. et Wilson S. (2006) Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.* **40**, 4048-4063.
- Pacyna J. M. et Pacyna E. G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environ. Rev.* **9**, 269-298.
- Parsons J. G., Aldrich M. V. et Gardea-Torresdey J. L. (2002) Environmental and biological applications of extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopies. *Appl. Spectrosc. Rev.* **37**, 187-222.
- Payette, D. E., Filion L. et Delwaide A. (1990) Disturbance regime of a cold temperate forest as deduced from tree-rings patterns: the Tantaré Ecological Reserve, Quebec. *Can. J. For. Res.* **20**, 1228-1241.
- Perry E., Norton S. A., Kamman N. C., Lorey P. M. et Driscoll C. T. (2005) Deconstruction of historic mercury accumulation in lake sediments, Northeastern United States. *Ecotoxicology* **14**, 85-99.
- Poulain A. J., Amyot M., Findlay D., Telor S., Barkay T. et Hintelmann H. (2004) Biological and photochemical production of dissolved gaseous mercury in a boreal lake. *Limnol. Oceanogr.* **49**, 2265-2275.
- Pirrone N., Allegrini I., Keeler G. J., Nriagu J. O., Rossmann R. et Robbins J. A. (1998) Historical atmospheric mercury emissions and depositions in North America compared to mercury accumulations in sedimentary records. *Atmos. Environ.* **32**, 929-940.

- Powell K. J., Brown P. L., Byrne R. H., Gajda T., Hefter G., Sjöberg S. et Wanner H. (2005) Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg^{2+} - Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{2-} aqueous systems. *Pure Appl. Chem.* **77**, 739-800.
- Quirion R. (2004) Déposition et mobilité de Ag dans les sédiments de lacs du Bouclier canadien. MSc thesis No 869, INRS-ETE, Université du Québec.
- Rabenstein D. L., Touranqueau M. C. et Evans C. A. (1976) Proton magnetic resonance and Raman spectroscopic studies of methylmercury(II) complexes of inorganic anions. *Can. J. Chem.* **54**, 2517- 2525.
- Ranville M. A. et Flegal A. R. (2005) Silver in the North Pacific. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **6**, Q03M01, doi:10.1029/2004GC000770.
- Ramlal P. S., Rudd J. W. M. et Hecky R. E. (1986) methods for measuring specific rates of mercury methylation and degradation and their use in determining factors controlling net rates of mercury methylation. *Appl. Environ. Microbiol.* **51**, 110-114.
- Rasmussen P. E., Villard D. J., Gardner H. D., Fortescue J. A. C., Schiff S. L. et Shilts W. W. (1998) Mercury in lake sediments of the Precambrian Shield near Huntsville, Ontario, Canada. *Environ. Geol.* **33**, 170-182.
- Ravichandran M. (2004) Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. *Chemosphere* **55**, 319-331.
- Ravichandran M., Aiken G. R., Reddy M. M. and Ryan J. N. (1998) Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3305-3311.
- Ravichandran, M., Aiken G. R., Ryan J. N. et Reddy M. M. (1999) Inhibition of precipitation of metacinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida Everglades. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1418-1423.
- Redfield A. C. (1934) On the proportions of organic derivatives in seawater and their relation to the composition of plankton. In: Daniel, R.J. (Ed.), *James Johnson Memorial Volume*. Liverpool University Press, Liverpool.
- Redman A. D., Macalady D. L. et Ahmann D. (2002) Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2889-2896.
- Regnell O., Ewald G. et Lord E. (1997) Factors controlling temporal variation in methylmercury levels in sediment and water in a seasonally stratified lake. *Limnol. Oceanogr.* **42**, 1784-1795.
- Rickard D. (2006) The solubility of FeS. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5779-5789.

Références bibliographiques

- Robinson J. B. et Tuovinen O. H. (1984) Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercury compounds: physiological, biochemical and genetic analyses. *Microbiol. Rev.* **48**, 95-124.
- Rodriguez Martin-Doimeadios R. C., Tessier E., Amouroux D., Guyauneaud R., Duran R., Caumette P. et Donard O. F. X. (2004) Mercury methylation/demethylation and volatilization pathways in estuarine sediment slurries using species-specific enriched stable isotopes. *Mar. Chem.* **90**, 107-123.
- Rudd J. W. M. (1995) Sources of methylmercury to freshwater ecosystems: a review. *Water Air Soil Poll.* **80**, 697-713.
- Rydberg J., Gälman V., Renberg I. et Bindler R. (2008) Assessing the stability of mercury and methylmercury in a varved lake sediment deposit. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 4391-4396.
- Satoh Y., Kikuchi K., Kinoshita S. et Sasaki H. (2006) Potential capacity of coprecipitation of dissolved organic carbon (DOC) with iron(III) precipitates. *Limnology* **7**, 231-235.
- Schecher M. E. et McAvoy D. (1998) MINEQL+. Environmental Research Software.
- Schindler P. W. et Stumm W. (1987) The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In: Stumm W. (ed) *Aquatic Surface Chemistry*. Wiley-Interscience, New-York, 83-110.
- Schlautman M. A. et Morgan J. J. (1994) Adsorption of aquatic humic substances on colloidal-size aluminium oxide particles: Influence of solution chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4293- 4303.
- Schwertmann U., Wagner F. et Knicker H. (2005) Ferrihydrite-humic associations: Magnetic hyperfine interactions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **69**, 1009-1015.
- Selin N. E., Jacob D. J., Park R. J., Yantosca R. M., Strode S., Jaeglé L. et Jaffe D. (2007) Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *J. Geophys. Res.* **112**, D02308. doi: 10.1029/2006JD007450.
- Sellers P., Kelly C. A. et Rudd J. W. M. (2001) Fluxes of methylmercury to the water column of a drainage lake: the relative importance of internal and external sources. *Limnol. Oceanogr.* **46**, 623-631.
- Selvendiran P., Driscoll C. T., Montesdeoca M. R., Choi H.-D. et Holsen T. M. (2009) Mercury dynamics and transport in two Adirondack lakes. *Limnol. Oceanogr.* **54**, 413-427.
- Shannon, J. D. (1999) Regional trends in wet deposition of sulphate in the United States and SO₂ emissions from 1980 through 1995. *Atmos. Environ.* **33**, 807-816.

- Siciliano S. D., O'Driscoll N. J., Tordon R., Hill J., Beauchamp S. et Lean D. R. S. (2005) Abiotic production of methylmercury by solar radiation. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1070-1077.
- Sigg L., Sturm M. et Kistler D. (1987) Vertical transport of heavy metals by settling particles. *Limnol. Oceanogr.* **32**, 112-130.
- Singer D. M., Zachara J. M. et Brown G. E. (2009) Uranium speciation as a function of depth in contaminated Hanford sediments - A micro-XRF, micro-XRD, and micro- and bulk-XAFS study. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 630-636.
- Skylberg U. (2008) Competition among thiols and inorganic sulfides and polysulfides for Hg and MeHg in wetland soils and sediments under suboxic conditions: illumination of controversies and implications for MeHg net production. *J. Geophys. Res.* **113**, G00C03, doi: 10.1029/2008JG000745.
- Smith R. M. et Martell A. E. (1976) *Critical Stability Constants: Inorganic Complexes. Vol 4*. Plenum Press, New York.
- Sposito G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- St. Louis V. L., Rudd J. W. M., Kelly C. A., Beaty K. G., Flett R. J. et Roulet N. T. (1996) Production and loss of methylmercury and loss of total mercury from boreal forest catchments containing different types of wetlands. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2719-2729.
- Steeffel C. I. et Maher K. (2009) Fluid-rock interaction : A reactive transport approach. *Rev. Mineral. Geochem.* **70**, 485-532.
- Stoichev T., Rodriguez Martin-Doimeadios R. C., Tessier E., Amouroux D. et Donard O. F. X. (2004) Improvement of analytical performances for mercury speciation by on-line derivatization, cryofocussing and atomic fluorescence spectrometry. *Talanta* **62**, 433-438.
- Sunderland E. M., Cohen M. D., Selin N. E. et Chmura G. L. (2008) Reconciling models and measurements to assess trends in atmospheric mercury deposition. *Environ. Poll.* **156**, 526-535.
- Sunderland E. M., Dalziel J., Heyes A., Branfireun B. A., Krabbenhoft D. P. et Gobas F. A. P. C. (2010) Response of a macrotidal estuary to changes in anthropogenic mercury loading between 1850 and 2000. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1698-1704.
- Sunderland E. M., Gobas F. A. P. C., Branfireun B. A. et Heyes A. (2006) Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. *Mar. Chem.* **102**, 111-123.
- Sunderland E. M. et Mason R. P. (2007) Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochem Cy.* **21**, GB4022. doi: 10.1029/2006GB002876.

Références bibliographiques

- Swain E. B., Engstrom D. R., Brigham M. E., Henning T. A. et Brezonik P. L. (1992) Increasing rates of atmospheric mercury deposition in midcontinental North America. *Science* **257**, 784-787.
- Tessier A., Campbell P. G. C. et Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844-851.
- Tessier A., Carignan R., Dubreuil B. et Rapin F. (1989) Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1511-1522.
- Tessier A., Fortin D., Belzile N., DeVitre R. R., Leppard G. G. (1996) Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 387-404.
- Tiffreau C., Lützenkirchen J. et Behra P. (1995) Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides. 1. Amorphous iron oxides and α -quartz. *J. Colloid Interface Sci.* **172**, 82-93.
- Tipping E. (1981) The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 191-199.
- Tipping E. (1994) WHAM - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comp. Geosci.* **20**, 973-1023.
- Tipping E. (1998) Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* **4**, 3-48.
- Tipping E. (2002) *Cation Binding by Humic Substances*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Tipping E. (2007) Modelling the interactions of Hg(II) and methylmercury with humic substances using WHAM/Model VI. *Appl. Geochem.* **22**, 1624-1635.
- Tipping E., Woof C. et Cooke D. (1981) Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1411-1419.
- Tonkin J. W., Balistrieri L. S. et Murray J. W. (2004) Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Appl. Geochem.* **19**, 29-53.
- Turner A., Millward G. E. et Le Roux S. M. (2004) Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Mar. Chem.* **88**, 179-192.

Références bibliographiques

- Ullrich S. M., Tanton T. W. et Abdrashitova S. A. (2001) Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **31**, 241-293.
- USEPA (1997) *Mercury Study Report to Congress. Volume II: An inventory of anthropogenic emissions in the United States*. EPA-452/R-97-004. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Air Quality & Standards and Office of Research and Development.
- USEPA (2002) *Method 1631, Revision E: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry*. EPA-821-R-02-019. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water.
- USEPA (2007) Method 7473: Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry, <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7473.pdf>
- VanArsdale A., Weiss J., Keeler G., Miller E., Boulet G., Brulotte R. et Poissant L. (2005) Patterns of mercury deposition and concentration in Northeastern North America (1996-2002). *Ecotoxicology* **14**, 37-52.
- Van Cappellen P. et Gaillard J. F. (1996) Biogeochemical dynamics in aquatic sediments. *Rev. Mineral. Geochem.* **34**, 335-376.
- Wang F., Tessier A. et Buffle J. (1998) Voltammetric determination of elemental sulfur in pore waters. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1353-1361.
- Wang F. et Tessier A. (2009) Zero-valent sulfur and metal speciation in sediment porewaters of freshwater lakes. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 7252-7257.
- Waples J. S., Nagy K. L., Aiken G. R. et Ryan J. N. (2005) Dissolution of cinnabar (HgS) in the presence of natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1575-1588.
- Watras C. J., Bloom N. S., Claas S. A., Morrison K. A., Gilmour C. C. et Craig S. R. (1995) Methylmercury production in the anoxic hypolimnion of a dimictic seepage lake. *Water Air Soil Poll.* **80**, 735-745.
- Watras C. J., Morrison K. A., Kent A., Price N., Regnell O., Eckley C., Hintelmann H. et Hubacher T. (2005) Sources of methylmercury to a wetland-dominated lake in Northern Wisconsin. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 4747-4758.
- Watras C. J., Morrison K. A., Regnell O. et Kratz T. K. (2006) The methylmercury cycle in Little Rock Lake during experimental acidification and recovery. *Limnol. Oceanogr.* **51**, 257-270.
- Wedepohl K. H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1232.

Références bibliographiques

- Whiting K. S. (1992) The thermodynamics and geochemistry of arsenic with application to subsurface waters at the Sharon Steel superfund site at Midwale, Utah. MSc Thesis T-4128, Colorado School of Mines, Golden, CO.
- Winfrey M. R. et Rudd J. W. M. (1990) Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes. *Environ. Toxicol. Chem.* **9**, 853-869.
- Xia K., Skyllberg U. L., Bleam W. F., Bloom P. R., Nater E. A. et Helmke P. A. (1999) X-ray absorption spectroscopic evidence for the complexation of Hg(II) by reduced sulfur in soil humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 257-261.
- Yagasaki A., Andersson I. et Pettersson L. (1987) Multicomponent polyanions. 41. Potentiometric and ^{31}P NMR study of equilibria in the molybdophenylphosphonate system in 0.6 M NaCl medium. *Inorg. Chem.* **26**, 3926-3933.
- Yang H., Battarbee R. W., Turner S. D., Rose N. L., Derwent R. G., Wu G. et Yang R. (2010) Historical reconstruction of mercury pollution across the Tibetan Plateau using lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 2918-2924.
- Zhao F. J., Lehmann J., Solomon D., Fox M. A., McGrath S. P. (2006) Sulphur speciation and turnover in soils: Evidence from sulphur K-edge XANES spectroscopy and isotope dilution studies. *Soil Biol. Biochem.* **38**, 1000-1007.



CHAPITRE 4 : ANNEXES



Annexes

Lac Tantaré Bassin A - Carottes de sédiment (Septembre 2003)														
Profondeur	Eau	Corg	N	Hg	MeHg	Al	Fe	Mn	S _T	AVS	²¹⁰ Pb _{ex}	¹³⁷ Cs	ω	Age
cm	%	%	%	nmol g ⁻¹	pmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	Bq g ⁻¹	Bq g ⁻¹	mg cm ⁻² a ⁻¹	années
0-0,5	96.0	24.2	1.67	3.01	75.6	1.40	1.65	1.66	121	0.12	1.55	0.166	5.61	2002
0,5-1	95.2	24.6	1.77	2.85	54.8	1.59	1.02	1.74	128	0.41	1.40	0.212	5.99	1998
1-1,5	94.5	23.6		2.73	24.2	1.67	0.68	1.76	118	0.81	1.23	0.249	6.58	1995
1,5-2	94.1		1.62	2.79	58.9	1.80	0.56	1.84	128	0.86	1.10	0.278	6.83	1991
2-2,5	93.7	23.1		2.69	31.7	1.79	0.44	1.81	119	0.48	0.97	0.274	7.07	1987
2,5-3	93.6		1.53	2.61	30.7	1.81	0.40	1.82	119	1.16	0.86	0.262	7.18	1982
3-3,5	93.5	23.0		2.50		1.75	0.38	1.80	123	1.58	0.74	0.251	7.52	1979
3,5-4	93.6		1.47	2.46	10.7	1.77	0.36	1.86	125	2.71	0.68	0.245	7.85	1976
4-4,5	93.6	24.2		2.52		1.71	0.31	1.77	123	2.77	0.64	0.210	8.04	1972
4,5-5	93.8		1.57	2.48	13.1	1.62	0.29	1.72	120	4.34	0.56	0.204	8.13	1969
5-5,5	93.9	24.9		2.42		1.62	0.28	1.77	127	3.97	0.47	0.196	8.06	1964
5,5-6	93.9	25.1	1.64	2.39	5.0	1.62	0.28	1.81	130	3.60	0.41	0.171	7.51	1957
6-6,5	94.1	25.2	1.64	2.31		1.55	0.26	1.73	128	1.34	0.32	0.155	7.45	1953
6,5-7	94.1		1.74	2.24	11.7	1.54	0.25	1.73	134	1.94	0.28	0.139	6.87	1944
7-7,5	94.3			2.11		1.57	0.25	1.69	152	0.91	0.21	0.114	6.88	1940
7,5-8	94.3		1.60	2.03	5.6	1.54	0.25	1.66	148	1.52	0.19	0.107	6.80	1935
8-8,5	94.6			1.88		1.50	0.24	1.60	148		0.18	0.084	6.37	1926
8,5-9	94.7		1.95	1.85	7.9	1.51	0.24	1.57	148		0.11	0.076	6.52	1923
9-9,5	94.7	26.7		1.79		1.51	0.24	1.55	142	0.48	0.10	0.071	6.21	1915
9,5-10	94.7		1.86	1.68	6.3	1.50	0.23	1.54	140		0.09	0.062	6.28	1912
10-10,5	94.8	26.6		1.57	8.0	1.52	0.23	1.58	134	0.29	0.09	0.053	6.42	1909
10,5-11	94.8		1.86	1.53		1.53	0.22	1.68	136	0.09	0.08	0.050	6.42	1905
11-11,5	94.9	26.8		1.54	15.1	1.56	0.24	1.62	134	0.12	0.07	0.045	6.45	1902
11,5-12	94.9	27.2	1.86	1.47		1.53	0.22	1.62	117	0.09	0.06	0.041	6.37	1896
12-12,5	94.8		1.92	1.41	19.7	1.54	0.23	1.64	117		0.05	0.037	6.30	1891
12,5-13	94.9		1.67	1.32		1.60	0.22	1.73	116	0.09	0.04	0.032	6.23	1885
13-13,5	94.8	26.2		1.37	10.4	1.57	0.23	1.64	114		0.03	0.031	6.18	1880
13,5-14	94.7		1.81	1.27		1.61	0.24	1.72	114	0.01	0.03	0.030	6.13	1875
14-14,5	94.4	25.0		1.28	12.4	1.58	0.23	1.70	106		0.02	0.028	6.09	1869
14,5-15	94.3		1.79	1.22		1.56	0.23	1.70	102	0.08	0.02	0.026	5.94	1861
15-16	94.3		1.61	1.22	15.8	1.56	0.21	1.69	107	0.02	0.02	0.024	5.92	1853
16-17	94.4		2.00	1.17		1.55	0.20	1.65	100	0.01	0.01	0.023	5.88	
17-18	94.2	25.5	1.82	1.15	8.2	1.49	0.20	1.65	99	0.08	0.01	0.017		
18-19	94.2	25.4	1.78	1.04		1.44	0.20	1.62	104	0.04	0.01	0.011		
19-20	94.2	25.6	1.84	1.14	9.2	1.46	0.20	1.67	105	0.06	0.00	0.011		
20-21	94.2	25.6	1.89	1.16		1.49	0.21	1.71	107	0.02	0.00	0.011		
21-22	94.2	25.6	1.85	1.24	5.9	1.47	0.21	1.75	108	0.03	0.00	0.009		
22-23	94.1		1.65	1.13		1.48	0.20	1.75	102	0.02	0.00	0.007		
23-24	94.2		2.03	1.09	6.7	1.55	0.20	1.82	101	0.02	0.00	0.007		
24-25	94.1	25.7	1.88	1.02		1.48	0.20	1.77	97	0.14	0.00	0.007		
25-26	94.0	26.0	1.92	0.97	8.0	1.48	0.19	1.79	97	0.13	0.00			
26-27	94.0		1.66	1.04		1.51	0.20	1.79	97	0.09	0.00			
27-28	93.9		2.03	1.03	12.8	1.52	0.20	1.80	95	0.19	0.00			
28-29	93.9	25.7	1.86	1.00		1.50	0.20	1.80	96	0.04	0.00			
29-30	94.0	26.2	1.93	1.01	5.0	1.49	0.20	1.83	93	0.04	0.00			

Lac Tantaré Bassin A - Eaux interstitielles - Septembre 2005																											
Profondeur cm	Hg			MeHg			Al			Ca			Fe			K			Mg			Mn			Na		
	487	488	489	487	488	489	487	488	489	487	488	489	487	488	489	487	488	489	487	488	489	487	488	489	487	488	489
-4.5	<3.0	<3.0	3.19	0.36	0.17	0.22	4.23	4.04	3.85	20.2	19.8	19.4	1.2	1.2	1.3	2.01	1.80	1.92	8.7	8.7	8.4	0.47	0.48	0.45	19.5	19.6	18.7
-3.5	<3.0	<3.0	3.06	0.28	0.11	0.11	4.13	4.02	3.69	20.0	22.1	18.5	1.3	1.1	1.3	2.05	1.93	1.72	8.6	8.8	8.1	0.47	0.47	0.44	19.5	19.5	18.1
-2.5	7.88	<3.0	3.32	0.24	0.17	0.28	4.05	3.88	3.54	20.7	19.8	18.7	2.2	1.2	1.6	2.21	1.93	1.75	8.7	8.7	8.0	0.53	0.50	0.45	19.8	19.6	18.3
-1.5	4.85	<3.0	<3.0	0.21	0.16	0.11	4.04	3.76	3.36	20.9	20.7	19.1	6.1	1.8	2.3	2.12	1.92	1.89	8.7	8.7	8.1	0.48	0.51	0.49	19.6	19.7	18.5
-0.5	<3.0	3.98	<3.0	0.19	0.07	<0.06	4.55	3.63	3.33	22.5	26.9	17.3	14.0	5.8	6.4	2.30	2.16	2.04	8.6	8.8	8.1	0.55	0.49	0.52	19.8	19.8	18.5
0.5	<3.0	<3.0	<3.0	0.16	<0.06	<0.06	4.82	4.65	3.18	28.0	43.2	30.3	38.4	31.0	39.0	2.37	1.71	2.27	8.7	9.4	8.1	0.51	0.55	0.58	19.6	20.6	18.7
1.5	3.74	3.32	<3.0	0.11	<0.06	<0.06	4.25	4.99	3.21	38.3	41.6	30.6	46.0	30.8	39.4	2.68	2.08	2.29	9.0	9.0	8.2	0.54	0.52	0.58	20.0	19.2	18.9
2.5	<3.0	<3.0	<3.0	0.15	<0.06	<0.06	4.16	3.98	3.19	47.3	45.2	44.7	47.5	28.5	38.3	2.34	2.29	3.34	9.3	9.3	8.9	0.55	0.60	0.67	19.6	19.4	22.4
3.5	<3.0	5.76	3.32	0.23	<0.06	<0.06	4.06	5.41	3.25	47.3	53.6	53.1	47.2	42.4	41.7	2.19	2.56	2.64	9.2	9.8	9.3	0.54	0.59	0.73	19.3	20.2	20.2
4.5	3.69	3.91	5.10	0.32	0.16	<0.06	3.79	5.19	3.94	46.5	61.6	59.1	40.7	39.5	47.1	2.01	2.86	2.86	8.9	10.6	10.0	0.54	0.62	0.80	18.8	21.1	20.7
5.5	<3.0	<3.0	4.08	0.78	0.09	<0.06	3.65	4.72	4.31	49.4	66.4	66.1	42.7	37.8	57.4	2.13	3.04	3.16	9.1	10.8	10.8	0.56	0.66	0.90	19.1	21.5	21.5
6.5	6.03	4.35	4.72	0.72	<0.06	<0.06	3.4	4.59	3.96	46.7	69.8	69.6	34.5	41.2	55.5	2.25	3.23	3.18	9.0	11.2	11.0	0.55	0.68	0.96	19.3	21.9	21.5
7.5	4.74	3.25	6.13	0.59	<0.06	<0.06	3.07	4.26	4.43	45.7	71.6	75.2	29.3	42.5	53.7	2.30	3.67	3.78	8.9	11.6	11.6	0.56	0.72	0.87	19.0	23.1	23.9
8.5	7.48	4.43	<3.0	0.54	<0.06	<0.06	3.05	4.17	2.43	48.1	81.1	71.1	29.2	44.9	37.7	2.58	4.54	3.42	9.5	13.6	11.2	0.60	0.85	0.99	19.9	26.0	21.9
9.5	3.02	5.61	5.49	0.30	<0.06	<0.06	3.25	2.79	2.17	57.0	55.3	67.2	36.9	32.2	34.8	2.93	2.20	3.35	10.2	9.5	10.8	0.65	0.60	0.97	20.7	17.9	21.7

Lac Tantaré Bassin A - Eaux interstitielles - Septembre 2005																								
Profondeur cm	pH			ES(-II)			ES(0)			COD			CID			SO ₄ ²⁻			NO ₃ ⁻			Cl ⁻		
	481	482	486	481	482	486	481	482	486	481	482	486	481	482	486	481	482	486	481	482	486	481	482	486
-4.5	5.65	5.69	5.64	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	2.35		2.43	0.45	0.47	0.38	29.1	29.1	29.4	5.7	4.4	4.5	5.2	4.7	7.4
-3.5	5.65	5.66	5.69	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	2.45	2.11	2.94	0.45	0.49	0.39	29.3	29.1	28.9	5.4	4.1	3.7	4.6	4.4	6.1
-2.5	5.64	5.64	5.60	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	2.04	2.05	2.06	0.47	0.51	0.38	29.0	28.9	29.1	5.7	3.8	3.4	4.4	5.1	5.4
-1.5	5.71	5.70	5.63	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	2.58	2.63	2.32	0.50	0.51	0.45	28.5	28.8	27.7	5.4	3.0	2.2	4.5	4.9	4.7
-0.5	5.79	5.71	5.65	<0.02	<0.02	<0.02	<0.01	<0.01	<0.01	2.52	2.75	2.09	0.54	0.55	0.63	26.7	28.3	25.1	5.0	3.4	1.8	4.4	4.7	5.0
0.5	6.12	5.94	6.23	<0.02	0.02	0.04	0.02	<0.01	<0.01	3.14	4.57	4.29	0.65	0.56	0.70	27.7	26.4	7.3	8.8	2.4	1.9	5.1	4.7	5.3
1.5	6.28	6.19	6.30	<0.02	<0.02	0.04	0.02	<0.01	0.02	3.36	3.37	3.55	0.58	0.64	0.74	23.7	22.6	5.0	2.4	1.6	0.0	5.2	5.1	5.5
2.5	6.29	6.14	6.49	<0.02	<0.02	0.05	0.01	<0.01	<0.01	3.33	2.82	3.28	0.64	0.55	0.80	19.0	21.3	6.3	2.0	14.6	1.2	4.7	6.2	5.9
3.5	6.34	6.14	6.46	<0.02	<0.02	0.05	<0.01	<0.01	0.02	3.36	3.38	3.47	0.67	0.61	0.77	16.3	21.6	5.8	1.5	1.2	1.0	4.6	5.1	4.9
4.5	6.41	6.33	6.54	0.04	<0.02	0.08	0.02	<0.01	0.03	2.83	4.41	3.42	0.71	0.61	0.75	14.0	16.8	7.2	1.9	0.9	0.0	4.6	5.2	6.4
5.5	6.42	6.46	6.51	0.03	<0.02	0.21	0.02	<0.01	0.08	2.91	3.45	3.82	0.76	0.60	0.77	13.5	9.8	7.5	1.8	0.8	0.0	4.6	3.6	4.8
6.5	6.33	6.45	6.48	<0.02	0.03	0.28	0.03	<0.01	0.03	3.46	3.26	3.58	0.78	0.73	0.74	12.2	6.6	8.2	1.3	0.0	0.0	4.6	4.9	5.9
7.5	6.41	6.46	6.44	<0.02	0.03	0.25	0.02	<0.01	0.02	3.08	3.30	4.04	0.80	0.78	0.81	10.5	7.2	8.1	1.9	1.4	0.8	4.8	5.6	5.5
8.5	6.47	6.44	6.59	<0.02	0.03	0.18	0.16	<0.01	0.03	3.00	3.50	3.67	0.80	0.82	0.81	10.0	7.2	8.4	1.6	1.3	0.9	5.2	8.1	8.4
9.5	6.36	6.45	6.47	<0.02	0.02	0.11	0.03	<0.01	<0.01	3.94	3.75	3.67	0.84	0.79	0.77	9.3	7.4	8.3	6.4	1.1	1.9	5.1	6.1	5.8

Lac Tantaré Bassin A - Eaux interstitielles - Septembre 2006																											
Profondeur cm dialyseur	Hg pM			MeHg pM			Al µM			Ca µM			Fe µM			K µM			Mg µM			Mn µM			Na µM		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
-4.5	3.81	3.59	3.69	0.24	0.57	0.34	4.41	4.68	4.68	20.2	19.8	19.4	0.9	0.9	1.1	7.31	4.79	4.78	8.8	8.8	8.8	0.42	0.43	0.43	19.7	19.9	20.0
-3.5	4.48	3.15	4.31	0.44	0.41	0.20	4.44	4.54	4.76	20.0	22.1	18.5	0.8	0.9	1.1	4.93	4.86	4.83	8.7	8.8	8.8	0.41	0.43	0.43	20.0	19.8	19.7
-2.5	3.66	3.28	3.21	0.37	0.40	0.27	4.48	4.56	4.65	20.7	19.8	18.7	1.1	1.4	1.1	5.03	4.88	4.85	8.7	8.9	8.9	0.42	0.44	0.44	19.6	19.8	20.1
-1.5	3.20	3.83	4.55	0.38	0.30	0.26	4.39	4.36	4.63	20.9	20.7	19.1	2.0	3.3	1.4	5.11	4.84	4.97	8.6	8.8	8.8	0.42	0.45	0.45	19.6	20.8	20.1
-0.5	<1.0	4.07	4.55	0.17	0.24	0.19	5.93	5.51	5.10	22.5	26.9	17.3	35.8	28.7	13.2	5.5	5.01	5.02	9.0	8.9	8.7	0.51	0.51	0.48	20.1	19.7	19.4
0.5	2.68	2.83	3.79	0.15	0.50	0.24	6.07	6.27	6.02	28.0	43.2	30.3	56.1	71.3	57.7	5.66		5.42	9.7	9.3	9.3	0.58	0.56	0.56	20.4	19.8	20.1
1.5	1.65	4.44	1.76	0.11	1.27	0.09	5.28	5.33	5.01	38.3	41.6	30.6	51.9	57.2	49.4	5.81	5.32	5.65	10.2	9.4	9.7	0.60	0.57	0.58	20.8	20.1	20.7
2.5	2.03	4.37	3.47	0.14	1.29	0.09	5.20	4.76	4.98	47.3	45.2	44.7	49.8	47.5	47.7	6.00		5.81	10.8	10.0	10.4	0.64	0.57	0.62	21.6	20.7	21.2
3.5	1.65	2.85	2.48	0.10	1.20	0.11	4.45	4.03	4.68	47.3	53.6	53.1	48.1	43.0	47.0	6.02	5.70	6.04	11.1	10.4	10.8	0.67	0.60	0.64	21.4	20.9	21.5
4.5	1.65	4.60	3.07	0.23	0.65	0.11	3.16	3.73	4.02	46.5	61.6	59.1	40.1	47.2	47.3	6.09	5.91	6.29	11.3	11.0	11.6	0.69	0.65	0.70	21.5	21.7	23.1
5.5	4.73	3.44	3.68	0.25	0.55	0.12	4.10	3.87	4.10	49.4	66.4	66.1	49.5	47.7	48.8	6.48	5.96	6.74	12.2	11.2	12.5	0.76	0.68	0.76	23.0	21.4	23.9
6.5	4.88	4.93	3.03	0.34	0.49	0.39	4.47	3.97	3.83	46.7	69.8	69.6	51.3	52.6	47.5	7.65	6.34	6.3	12.4	11.9	12.0	0.78	0.74	0.75	23.2	22.6	22.4
7.5	4.44	6.78	4.40	0.26	0.44	0.47	3.90	4.31	4.52	45.7	71.6	75.2	47.5	53.2	51.8	6.41	6.39	6.74	11.8	11.9	12.7	0.76	0.76	0.81	22.2	22.5	24.4
8.5	3.12	5.52	4.52	0.31	0.40	0.48	4.15	4.36	4.60	48.1	81.1	71.1	51.4	55.2	53.4	6.70	6.59	6.82	12.4	12.0	12.9	0.82	0.78	0.84	23.3	22.7	24.5
9.5	3.74	9.31	5.77	0.19	0.51	0.38	4.26	5.15	4.64	57.0	55.3	67.2	50.1	62.0	53.9	6.63	6.81	6.58	12.2	12.5	12.3	0.82	0.84	0.82	23.0	23.5	22.9

Lac Tantaré Bassin A - Eaux interstitielles - Septembre 2006																										
Profondeur cm dialyseur	pH			ΣS(-II) µM			ΣS(0) µM			COD mg L ⁻¹			CID mM			SO ₄ ²⁻ µM			NO ₃ ⁻ µM			Cl ⁻ µM				
	490	491	492	490	491	492	490	491	492	490	491	492	490	491	492	490	491	492	490	491	492	490	491	492	490	491
-4.5	5.56	5.57	5.56	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.30	2.92	3.05	0.34	0.32	0.28	29.6	29.7	28.5	5.0	5.9	<4.0	11.0	11.6	7.0		
-3.5	5.52	5.52	5.52	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.31	2.26		0.32	0.30	0.30	29.9	29.0	28.7	5.9	<4.0	5.7	16.6	6.6	7.7		
-2.5	5.52	5.51	5.55	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.32	2.36	2.35	0.27	0.32	0.33	29.6	28.9	29.0	6.0	<4.0	<4.0	9.7	8.3	6.5		
-1.5	5.50	5.51	5.49	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	3.19	2.78	2.34	0.29	0.33	0.33	28.7	29.7	29.0	<4.0	4.3	4.7	7.8	7.8	7.1		
-0.5	5.53	5.92	5.70	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.93	2.86	3.81	0.36	0.42	0.42	26.0	31.3	30.8	<4.0	<4.0	<4.0	11.9	10.7	7.3		
0.5	6.18	5.96	6.25	0.01	0.01	0.01	0.81	0.03	0.01	4.02	3.11	3.65	0.55	0.45	0.46	14.5	29.7	27.3	<4.0	<4.0	<4.0	10.8	6.9	6.4		
1.5	6.30	6.00	6.26	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.02	0.03	3.69	2.98	3.16	0.56	0.47	0.50	10.2	29.0	26.2	<4.0	<4.0	<4.0	17.4	8.6	8.4		
2.5	6.33	6.04	6.31	<0.01	<0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	3.60	2.74	3.48	0.50	0.46	0.57	3.9	29.9	18.3	<4.0	<4.0	<4.0	8.0	8.5	6.0		
3.5	6.42	6.24	6.36	0.77	<0.01	<0.01	0.09	0.02	0.02	3.35	2.56	3.57	0.58	0.51	0.51	2.5	29.6	5.6	<4.0	<4.0	<4.0	6.7	7.5	6.1		
4.5	6.45	6.32	6.35	3.50	<0.01	<0.01	0.36	0.03	0.03	3.45		3.58	0.60	0.56		3.1	29.3	3.9	<4.0	<4.0	<4.0	7.1	8.5	5.5		
5.5	6.46	6.31	6.38	0.91	<0.01	<0.01	0.12	0.02	0.03	3.49	2.73	3.61	0.63	0.56	0.59	4.4	30.0	3.1	<4.0	<4.0	<4.0	6.3	7.8	6.0		
6.5	6.47	6.28	6.35	0.03	<0.01	<0.01	0.03	0.21	0.02	3.67	2.64	3.65	0.64	0.60	0.59	6.7	28.9	4.2	<4.0	<4.0	<4.0	7.5	6.6	5.8		
7.5	6.45	6.26	6.40	0.03	<0.01	<0.01	0.03	0.03	<0.01	3.77	2.80	3.70	0.60	0.71	0.58	8.0	29.0	5.5	<4.0	<4.0	4.5	9.4	6.9	7.6		
8.5	6.40	6.26	6.40	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	3.58	2.95	4.13	0.59	0.92	0.62	8.1	24.5	6.6	<4.0	<4.0	<4.0	15.0	7.3	7.1		
9.5	6.44	6.27	6.38	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.24	3.53	3.09	3.96	0.65	0.23	0.57	8.7	21.7	7.4	<4.0	<4.0	<4.0	8.3	9.3	6.6		

Annexes

Rapports molaires X/Fe dans le matériel authigène du bassin A du lac Tantaré prélevé avec des plaquettes de Téflon								
		Plaquette de Téflon						
		n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6	n°7
Hg/Fe	$\times 10^{-9}$	115	120	182	121	85	149	126
MeHg/Fe	$\times 10^{-12}$					423	883	640
C_{org}/Fe		2.29	2.26	3.10	2.50	2.44	2.82	2.51
N/Fe	$\times 10^{-3}$	119	175	241	126	141	251	180
Mn/Fe	$\times 10^{-6}$	94	104	134	118	133	140	96
Ag/Fe	$\times 10^{-9}$	301	309	125	387	347	301	155
As/Fe	$\times 10^{-6}$	286	290	254	272	264	277	294
Ca/Fe	$\times 10^{-3}$	5.16	4.37	5.08	5.09	7.85	6.63	4.90
Cd/Fe	$\times 10^{-6}$	1.15	0.89	1.08	0.90	0.90	1.06	0.89
Cu/Fe	$\times 10^{-6}$	33.5	24.2	41.6	28.4	23.7	26.1	19.0
In/Fe	$\times 10^{-9}$	94	218	117	104	93	188	145
Mg/Fe	$\times 10^{-3}$	1.10	1.08	1.24	0.99	1.35	1.50	0.89
Mo/Fe	$\times 10^{-6}$	59.1	66.7	65.3	62.7	64.2	61.2	64.4
Pb/Fe	$\times 10^{-6}$	198	151	169	192	184	221	196
Sb/Fe	$\times 10^{-6}$	1.90	1.23	0.83	1.10	1.29	1.05	1.09
Zn/Fe	$\times 10^{-6}$	154.1	57.4	94.6	74.1	90.0	68.7	88.6

Annexes

Lac Tantaré Bassin B - Carotte de sédiment (Juin 2006)														
Profondeur	Eau	Corg	N	Hg	MeHg	Al	Fe	Mn	S _T	AVS	²¹⁰ Pb _{ex}	¹³⁷ Cs	ω	Age
cm	%	%	%	nmol g ⁻¹	pmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	Bq g ⁻¹	Bq g ⁻¹	mg cm ⁻² a ⁻¹	années
0-0,5	97.7	19.5		2.32	14.1	1.54	0.567	2.35	217		2.10	0.068	10.6	2003
0,5-1	97.3	20.9	1.88	2.51	13.7	1.57	0.587	2.32	258		2.17	0.066	10.6	2000
1-1,5	96.8	20.5		2.50	10.0	1.43	0.605	2.43	259		2.02	0.068	10.6	1997
1,5-2	96.6	20.7		2.56	1.8	1.57	0.592	2.34	275		2.02	0.064	10.6	1994
2-2,5	96.4	20.4		2.75	11.2	1.60	0.603	2.45	280		1.86	0.065	10.6	1990
2,5-3	96.2	20.3	1.70	2.65	6.9	1.13	0.547	2.40	282		1.72	0.070	10.6	1987
3-3,5	96.0	21.4		2.74	7.3	1.07	0.541	2.37	270		1.51	0.081	10.6	1984
3,5-4	95.7	20.3		2.72	8.2	0.94	0.489	2.32	273		1.32	0.093	10.6	1981
4-4,5	95.5	21.2		2.77	6.8	1.13	0.495	2.43	273		1.12	0.105	10.6	1977
4,5-5	95.2	19.9		2.72	5.7	1.15	0.487	2.61	284		1.02	0.106	10.6	1974
5-5,5	95.1	19.5		2.83	13.8	1.39	0.515	2.67	321		0.89	0.123	10.6	1971
5,5-6	95.0	19.9		2.70	19.6	1.60	0.545	2.75	357		0.73	0.156	10.6	1968
6-6,5	94.6	18.6		2.50	6.9	1.17	0.511	2.59	348		0.64	0.201	10.6	1964
6,5-7	94.4	19.5	1.44	2.60	8.6	1.68	0.562	2.86	318		0.62	0.209	10.6	1961
7-7,5	94.2	17.6		2.50	9.2	0.99	0.497	2.50	287		0.55	0.206	10.6	1958
7,5-8	94.0	17.7		2.40	10.8	1.35	0.524	2.79	273		0.52	0.183	10.6	1955
8-8,5	94.0	18.8		2.35	13.3	1.57	0.515	2.84	263		0.48	0.089	10.6	1951
8,5-9	93.7	19.5		2.27	15.5	1.59	0.526	2.97	261		0.43	0.041	10.6	1948
9-9,5	93.4	20.0		1.96	18.1	1.52	0.517	3.13	246		0.38	0.035	10.6	1945
9,5-10	93.0	20.3	1.40	2.06	17.2	1.49	0.503	3.42	211		0.36	0.031	10.6	1942
10-11	92.3	20.6		1.81	13.7	1.52	0.509	3.50	191		0.28	0.025	10.6	1935
11-12	92.3	22.1		1.85	13.3	1.50	0.492	3.45	179		0.22	0.021	10.6	1929
12-13	92.8	22.0		2.03	14.3	1.45	0.492	3.46	185		0.19	0.019	10.6	1923
13-14	92.7	20.4	1.42	1.85	15.7	1.55	0.512	4.01	165		0.17	0.016	10.6	1916
14-15	92.0	19.0		1.60	14.3	1.60	0.505	4.37	128		0.13	0.014	10.6	1910
15-16	91.3	18.2		1.37	11.0	1.77	0.502	5.32	97		0.09	0.012	10.6	1902
16-17	91.8	21.0	1.39	1.35	10.6	1.63	0.474	4.76	96		0.09	0.012	10.6	1895
17-18	92.5	20.1		1.36	10.4	1.60	0.505	4.48	112		0.09	0.011	10.6	1889
18-19	92.4	20.5		1.34	7.6	1.56	0.491	4.48	110		0.08	0.009	10.6	1882
19-20	92.4	22.6		1.16		1.42	0.481	4.24	102		0.05	0.008	10.6	1876
20-21	92.8	23.8	1.30	1.18		1.59	0.508	4.56	107		0.05	0.007	10.6	1870
21-22	92.3			1.07	3.7	1.56	0.476	4.69	100		0.03	0.006	10.6	1863
22-23	92.2	21.4		1.07	5.0	1.61	0.500	4.85	100		0.02	0.005	10.6	1857
23-24	93.1	21.5	1.47	1.23	4.9	1.55	0.510	4.31	118		0.03	0.007	10.6	1851
24-25	93.2	22.9		1.26	5.0	1.52	0.502	4.27	114		0.02	0.008	10.6	
25-26	93.2	20.8		1.09		1.58	0.505	4.44	118		0.01	0.008		
26-27	92.4	19.3	1.32	0.95	2.7	1.55	0.464	4.60	96		0.01	0.006		
27-28	92.2	20.2		0.91		1.63	0.483	5.10	96		0.01	0.005		
28-29	91.6	22.0		0.97	3.7	1.65	0.478	5.45	95		0.01	0.004		
29-30	91.7	17.3	1.41	0.96	3.0	1.57	0.473	4.84	106		0.01	0.005		

Lac Tantaré Bassin B - Eaux interstitielles - Octobre 2006																											
Profondeur cm	Hg pM			MeHg pM			Al µM			Ca µM			Fe µM			K µM			Mg µM			Mn µM			Na µM		
	dialyseur	D	E	F	D	E	F	D	E	F	D	E	F	D	E	F	D	E	F	D	E	F	D	E	F		
-4.5	39.7	32.2	20.6	2.97	7.88	0.86	11.2	8.8	9.4	205	142	246	410	210	562	9.8	8.2	11.0	34.4	29.5	37.8	1.56	1.11	2.41	46.7	41.3	51.9
-3.5	31.3	32.5	15.4	1.87	7.18	0.61	12.1	8.5	9.0	223	151	232	469	201	591	10.4	8.2	11.0	35.9	29.7	36.8	1.76	1.14	2.44	48.3	42.1	51.5
-2.5	33.0	33.7	17.0	1.65	5.89	0.42	11.8	9.1	7.3	222	159	235	496	233	639	10.1	8.4	11.1	34.6	30.2	37.1	1.79	1.19	2.58	47.3	41.9	52.1
-1.5	25.1	34.3	10.9	1.22	6.01	0.20	11.5	9.8	7.4	227	175	239	578	259	689	10.4	8.7	11.4	34.7	31.3	39.0	1.98	1.27	2.84	46.6	43.0	54.5
-0.5	32.3	28.5	11.4	0.95	3.23	0.15	10.8	10.5	7.5	218	186	242	513	290	699	10.4	8.7	11.2	35.8	30.9	39.2	1.90	1.30	2.99	47.2	42.1	54.7
0.5	23.7	17.8	12.2	0.38	1.01	0.11	7.5	9.4	6.6	218	204	231	523	362	731	10.4	9.7	10.8	35.1	36.0	38.7	2.06	1.60	3.08	46.0	47.8	53.6
1.5	20.3	14.7	<0.5	0.27	0.53	0.13	6.6	6.9	5.3	234	193	221	668	369	677	11.4	9.6	11.0	39.5	36.0	39.3	2.38	1.66	3.24	51.4	46.9	56.1
2.5	12.4	13.1	10.2	<0.05	0.52	<0.05	5.8	6.3	5.8	222	179	236	669	381	754	11.1	9.0	11.8	38.9	34.6	42.8	2.44	1.71	3.68	50.0	45.6	60.4
3.5	5.3	12.8	7.7	<0.05	0.32	0.12	5.2	6.1	5.4	214	189	225	651	409	737	10.4	9.5	11.1	36.9	36.8	40.8	2.42	1.91	3.64	47.5	48.9	58.3
4.5	<0.5	8.3	8.9	0.08	0.37	0.11	5.1	5.6	5.5	215	188	220	656	402	753	10.8	9.3	11.3	39.0	36.9	41.3	2.65	2.04	3.78	49.3	48.6	59.7
5.5	5.0	10.3	7.1	<0.05	0.42	<0.05	5.2	5.2	5.3	232	188	209	723	411	733	11.6	9.3	10.8	42.6	37.9	39.8	2.98	2.19	3.78	52.8	49.3	57.8
6.5	12.5	8.6	6.5	<0.05	0.29	<0.05	5.1	5.4	5.9	226	194	230	729	452	740	11.3	9.8	11.6	42.0	39.7	43.6	3.00	2.38	4.24	51.5	51.9	63.4
7.5	12.3	10.0	7.6	<0.05	0.24	<0.05	5.0	5.3	5.8	226	194	221	756	460	745	11.5	9.8	11.3	42.8	41.1	42.3	3.15	2.56	4.22	51.9	52.0	62.0
8.5	10.8	10.6	<0.5	<0.05	0.18	0.13	5.3	5.5	6.1	246	200	225	788	475	773	12.2	10.0	11.5	46.3	42.5	43.1	3.53	2.76	4.42	55.2	53.7	63.6
9.5	11.4	11.0	<0.5	<0.05	0.19	0.07	5.1	5.5	6.2	233	196	220	771	482	799	11.5	9.8	11.8	44.0	42.1	44.1	3.44	2.83	4.62	51.7	53.0	65.7

Lac Tantaré Bassin B - Eaux interstitielles - Octobre 2006																								
Profondeur cm	pH			ΣS(-II) µM			ΣS(0) µM			COD mg L ⁻¹			CID mM			SO ₄ ²⁻ µM			NO ₃ ⁻ µM			Cl ⁻ µM		
	dialyseur	496	497	498	496	497	498	496	497	498	496	497	498	496	497	498	496	497	498	496	497	498	496	497
-4.5	6.93	6.87	6.98	0.35	3.58	0.20	0.65	6.86	0.27	19.5	6.1	25.6	3.24	0.94	3.62	2.5	14.0	2.6	<4.0	<4.0	<4.0	9.8	9.2	11.8
-3.5	6.98	6.92	6.99	0.33	2.52	0.15	0.57	7.08	0.07	21.5	6.5	25.5	3.31	0.99	3.69	2.7	15.1	2.3	9.72	<4.0	5.7	17.0	7.9	14.7
-2.5	6.97	6.93	6.97	0.31	2.99	0.24	0.41	7.40	0.24	24.5	7.1	22.1	3.86	1.07	3.92	2.3	10.0	2.0	<4.0	<4.0	<4.0	10.5	7.9	7.5
-1.5	6.93	6.94	6.98	0.24	2.80	0.21	0.43	6.16	0.12	24.8	7.8	22.4	3.98	1.10	5.17	2.5	8.8	2.1	<4.0	<4.0	<4.0	11.0	8.9	11.3
-0.5	6.90	6.98	6.97	<0.01	2.91	0.21	0.79	3.84	0.18	26.5	9.4	22.3	4.14	1.28	4.12	2.6	6.3	2.5	<4.0	4.4	<4.0	13.5	9.0	10.8
0.5	6.92	6.97	6.99	0.25	2.71	0.21	0.49	2.60	0.14	29.5	11.0	21.8	4.22	1.61	4.25	3.3	5.9	3.2	10.1	<4.0	<4.0	14.1	11.0	11.8
1.5	6.96	6.93	6.97	0.20	2.09	0.21	0.15	1.56	0.18	25.1	12.5	21.9	4.65	1.84	4.39	2.0	5.4	2.9	<4.0	7.4	<4.0	14.1	11.5	15.1
2.5	6.95	6.90	7.01	0.15	2.04	0.12	0.15	1.54	0.14	24.1	13.6	21.1	4.32	2.13	4.80	2.4	4.8	3.0	<4.0	5.6	6.9	14.7	12.2	13.8
3.5	6.95	6.85	7.00	0.11	1.82	0.18	0.20	2.94	0.11	23.7	13.8	22.1	4.82	2.35	4.70	2.9	4.0	2.6	<4.0	<4.0	<4.0	15.8	9.6	7.1
4.5	6.92	6.89	6.96	0.08	1.75	0.19	1.28	0.28	0.09	22.2	13.9	20.7	4.98	2.57		3.4	3.2	2.7	<4.0	<4.0	<4.0	15.5	10.7	6.6
5.5	6.87	6.92	6.97	0.09	0.90	0.18	0.12	0.74	0.10	22.3	14.2	20.7	4.85	3.54	4.16	3.4	3.5	2.7	<4.0	<4.0	<4.0	12.1	10.9	6.9
6.5	6.87	6.92	6.95	0.07	1.10	0.13	0.11	0.27	0.16	22.3	13.9	20.9	5.29	3.02	5.21	3.2	3.2	3.0	<4.0	<4.0	<4.0	16.3	9.1	12.6
7.5	6.92	6.86	6.92	0.09	1.04	0.08	0.06	0.21	0.07	22.0		20.8	4.98	3.43	5.20	3.5	3.2	2.7	<4.0	4.7	<4.0	12.5	12.0	7.0
8.5	7.02	6.86	6.95	0.06	1.06	0.10	0.13	0.21	0.11	21.6	14.5	23.5	5.07	3.22	6.66	3.0	4.1	3.3	<4.0	5.4	6.5	12.4	14.3	18.7
9.5	6.96	6.83	6.90	0.11	1.06	0.10	0.22	0.08	0.09	21.9	14.5		5.72	3.59	5.56	3.0	2.8	2.6	<4.0	<4.0	<4.0	11.8	11.3	8.1

Lac Tantaré Bassin B - Eaux interstitielles - Juillet 2007																											
Profondeur cm	Hg			MeHg			Al			Ca			Fe			K			Mg			Mn			Na		
	dialyseur	505	506	507	505	506	507	505	506	507	505	506	507	505	506	507	505	506	507	505	506	507	505	506	507	505	506
-4.5	24.5	8.3	10.5	10.93	3.02	2.35	11.9	2.2	3.6	171	46	75	491	15	28	10.1	6.2	10.1	37.6	22.1	36.3	1.78	0.60	0.99	50.1	34.5	55.8
-3.5	19.6	13.6	9.3	4.32	2.45	3.70	12.5	2.2	2.8	184	44	51	549	14	26	9.9	6.2	6.6	38.1	22.2	24.3	1.93	0.60	0.68	50.8	34.3	37.6
-2.5	23.0	8.4	11.2	<0.15	3.10	3.47	12.3	2.4	3.4	186	47	55	566	18	46	10.0	6.6	6.7	37.9	23.0	24.9	1.97	0.63	0.72	50.7	35.5	37.4
-1.5	24.6	8.5	13.9	6.26	1.95	3.47	12.6	2.9	6.2	200	50	78	611	30	110	10.2	6.4	6.9	38.2	23.7	27.2	2.09	0.67	0.82	50.4	36.4	39.5
-0.5	24.9	14.3	23.7	1.24	1.73	1.20	13.7	5.2	6.9	214	62	128	671	63	188	10.8	6.7	7.7	39.1	24.6	29.9	2.29	0.72	1.03	51.7	37.3	43.5
0.5	9.8	12.0	19.1	0.73	1.89	0.37	8.6	7.8	6.4	221	108	144	664	145	230	10.9	7.6	8.0	38.4	27.7	29.7	2.38	0.94	1.17	51.5	40.2	45.4
1.5	5.5	14.1	14.1	0.24	0.52	0.73	6.6	7.0	5.9	221	140	154	662	201	249	11.0	8.0	8.3	38.2	30.2	31.0	2.46	1.14	1.29	51.6	43.2	46.2
2.5	2.2	8.1	18.1	0.21	<0.15	0.45	5.8	5.5	5.6	220	153	163	663	224	265	11.4	8.1	8.6	38.9	31.3	33.0	2.58	1.29	1.41	51.8	44.2	46.5
3.5	1.7	12.7	11.1	0.29	<0.15	0.32	5.5	5.3	5.3	220	158	166	655	242	272	11.2	8.5	8.7	39.5	33.0	34.1	2.67	1.44	1.49	51.3	45.3	46.5
4.5	<1.0	<1.0	7.2	0.16	<0.15	<0.15	5.4	4.6	5.2	222	149	171	660	234	281	11.3	8.1	9.0	40.1	31.9	35.2	2.76	1.45	1.58	51.1	42.2	47.5
5.5	8.9	10.1	<1.0	<0.15	<0.15	<0.15	5.5	5.0	7.8	224	164	271	664	261	459	11.4	8.8	14.6	41.0	35.5	56.7	2.87	1.66	2.68	51.0	45.5	73.9
6.5	12.1	8.8	3.9	<0.15	0.96	<0.15	5.5	5.1	5.7	225	169	192	659	275	320	11.4	9.1	10.2	41.2	37.3	39.8	2.96	1.81	1.86	50.3	46.9	47.5
7.5	7.6	7.2	3.2	<0.15	<0.15	0.23	5.3	5.1	5.7	225	170	200	659	282	333	11.5	9.2	10.6	41.6	38.0	41.3	3.06	1.92	1.97	50.9	46.9	52.4
8.5	2.7	<1.0	<1.0	<0.15	0.29	0.21	5.5	5.1	5.3	231	173	182	677	292	309	12.0	9.4	9.6	42.7	38.8	38.3	3.24	2.04	1.89	51.7	47.4	49.3
9.5	<1.0	<1.0	<1.0	<0.15	<0.15	<0.15	5.6	5.2	5.4	228	177	182	664	302	310	11.7	9.7	9.6	42.4	39.6	38.1	3.27	2.16	1.95	51.1	48.0	48.4

Lac Tantaré Bassin B - Eaux interstitielles - Juillet 2007																								
Profondeur cm	pH			ΣS(-II)			ΣS(0)			COD			CID			SO ₄ ²⁻			NO ₃ ⁻			Cl ⁻		
	dialyseur	502	503	504	502	503	504	502	503	504	502	503	504	502	503	504	502	503	504	502	503	504	502	503
-4.5	6.65	6.41	6.84	0.04	0.02	0.33	1.20	0.08	1.15	6.8	3.0	22.5	0.64	0.50	1.55	25.4	32.1	2.1	<4.0	<4.0	<4.0	7.9	8.0	10.3
-3.5	6.74	6.46	6.86	0.04	0.03	0.21	0.72	0.22	1.62	6.5	47.5	25.4	0.83	0.57	1.69	23.9	30.8	2.8	<4.0	<4.0	<4.0	9.8	8.1	9.6
-2.5	6.85	6.55	6.82	0.05	0.03	0.19	1.70	0.78	1.15	7.8	3.3	22.5	0.93	0.55	1.61	21.2	28.0	<1.5	<4.0	<4.0	<4.0	7.5	7.7	12.8
-1.5	6.83	6.68	6.82	0.09	0.04	0.19	3.00	1.53	0.52	8.1	4.3	29.5	0.97	0.65	1.79	19.0	25.9	3.1	<4.0	<4.0	<4.0	7.9	10.3	15.0
-0.5	6.80	6.79	6.75	0.51	0.08	0.24	2.00	2.35	0.79	9.8	6.3	22.0	1.19	0.70	2.01	13.7	23.7	<1.5	<4.0	<4.0	<4.0	8.9	7.0	15.0
0.5	6.73	6.94	6.74	0.98	1.97	0.23	1.47	3.36	0.91	13.1	11.0	26.9	1.27	1.14	2.47	5.5	4.7	1.7	<4.0	<4.0	<4.0	9.8	11.3	11.7
1.5	6.81	6.95	6.75	1.08	1.97	0.18	1.20	1.80	0.67	14.5	14.6	29.4	1.52	1.14	2.27	1.8	2.8	<1.5	<4.0	<4.0	<4.0	8.8	8.6	14.0
2.5	6.91	6.70	6.75	1.01	2.14	0.12	1.04	1.71	0.52	13.8	11.2	33.8	1.67	1.32	2.16	2.3	4.0	<1.5	<4.0	<4.0	<4.0	9.3	8.7	14.1
3.5	6.93	6.84	6.76	0.71	1.30	<0.01	0.68	0.38	0.39	20.6	11.7	25.1	1.73	1.51	2.31	2.1	3.1	2.5	<4.0	<4.0	<4.0	10.2	22.7	12.8
4.5	6.93	6.78	6.70	0.51	0.87	0.21	0.57	1.05	0.68	12.9	13.6	22.4	1.67	1.61	2.74	2.4	3.6	<1.5	<4.0	<4.0	<4.0	9.1	8.8	10.1
5.5	6.86	6.80	6.77	0.34	0.73	0.21	0.60	0.75	0.58	14.8	11.0	22.0	2.16	1.82	2.90	4.0	3.3	2.1	<4.0	<4.0	<4.0	9.6	7.0	10.4
6.5	6.81	6.72	6.70	0.22	0.75	0.17	0.61	0.34	0.54	13.9	12.9	25.1	2.25	1.94	2.77	2.9	4.9	<1.5	<4.0	<4.0	<4.0	10.7	11.8	11.3
7.5	6.78	6.70	6.78	0.11	0.60	0.13	0.68	0.43	0.46	14.2	34.2	20.7	2.44	2.17	2.90	3.4	3.6	3.8	<4.0	<4.0	<4.0	13.1	9.4	12.6
8.5	6.82	6.77	6.74	0.17	0.51	0.17	0.47	0.40	0.38	13.4	13.6	26.1	2.55	2.14	2.64	2.6	3.2	2.0	<4.0	<4.0	<4.0	10.3	13.4	13.1
9.5	6.89	6.75	6.69	0.38	0.63	0.23	0.37	0.39	0.33	18.4	18.8	22.6	2.82	2.13	3.33	1.7	4.4	3.7	<4.0	<4.0	<4.0	10.8	8.2	13.7

Annexes

Lac Bédard - Carottes de sédiment (Septembre 2003)														
Profondeur	Eau	Corg	N	Hg	MeHg	Al	Fe	Mn	S _T	AVS	²¹⁰ Pb _{ex}	¹³⁷ Cs	ω	Age
cm	%	%	%	nmol g ⁻¹	pmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	Bq g ⁻¹	Bq g ⁻¹	mg cm ⁻² a ⁻¹	années
0-0,5	94.4	22.1	1.98	1.57		1.43	1.02	5.91	359	24.9	1.52	0.270	14.0	2002
0,5-1	94.3	21.2	1.99	1.38		1.60	0.98	5.76	349	22.9	1.37	0.069	14.2	2000
1-1,5	93.7	20.6	2.01	1.34		1.70	0.96	5.71	339	28.1	1.19	0.083	14.3	1998
1,5-2	93.7	19.8		1.25		1.74	0.96	5.66	322	46.3	1.08	0.077	14.7	1996
2-2,5	92.4	18.9	1.85	1.19		1.83	0.93	5.49	306	43.4	1.01	0.082	14.6	1993
2,5-3	92.0	19.1		1.28		1.72	0.88	5.40	304	40.7	0.99	0.081	13.7	1991
3-3,5	92.3	19.4	1.61	1.37		1.64	0.94	5.21	302	54.7	1.07	0.087	11.5	1988
3,5-4	93.4	20.3		1.51		1.50	0.91	4.87	308	40.9	1.17	0.094	9.5	1984
4-4,5	93.0	21.3	1.53	1.65		1.40	0.95	4.54	314	49.4	1.07	0.098	9.3	1981
4,5-5	92.2	21.5	2.08	1.66		1.47	1.08	4.34	384	48.7	0.95	0.107	9.3	1977
5-5,5	92.4	21.6		1.81		1.74	1.13	5.04	379	50.4	0.69	0.109	11.8	1974
5,5-6	89.4	18.2	1.76	1.56		2.08	1.04	5.63	375	50.3	0.48	0.103	15.4	1971
6-6,5	81.8	16.3	1.33	1.04		2.53	1.01	7.02	271	38.7	0.16	0.080	43.0	1969
6,5-7	83.9	16.4	1.04	1.05		2.33	0.98	6.42	125	43.1	0.17	0.097	37.0	1967
7-7,5	87.6	16.4		1.16		2.08	0.88	5.84	181	21.8	0.28	0.145	21.5	1965
7,5-8	86.5	16.9	1.28	1.09		1.96	0.84	5.51	236	23.0	0.27	0.183	20.3	1962
8-8,5	87.5	17.4		1.05		1.68	0.72	5.16	235	18.2	0.24	0.193	20.7	1959
8,5-9	89.5	19.2	1.74	1.10		1.27	0.60	4.36	235	15.2	0.24	0.180	19.3	1956
9-9,5	90.1	21.0		1.22		1.06	0.55	3.89	246	12.2	0.25	0.178	16.7	1954
9,5-10	90.7	20.7	1.47	1.25		1.11	0.56	3.93	257	11.6	0.24	0.110	16.3	1951
10-10,5	92.0	20.3		1.15		1.06	0.52	3.59	224	15.6	0.21	0.056	17.4	1949
10,5-11	90.9	20.0	1.39	1.11		1.16	0.54	3.93	191	12.9	0.21	0.043	15.8	1946
11-11,5	90.2	19.6		1.08		1.24	0.54	4.19	182	13.5	0.16	0.030	20.2	1944
11,5-12	88.2	19.5	1.30	1.05		1.49	0.57	5.03	174	15.0	0.14	0.021	21.0	1942
12-12,5	87.1	17.5	1.28	1.05		1.71	0.66	5.56	223	16.8	0.13	0.024	19.9	1939
12,5-13	81.7	16.6	1.13	1.01		2.21	0.77	6.51	149	10.5	0.08	0.021	28.5	1936
13-13,5	79.4	15.8		0.95		2.29	0.78	6.89	128	15.4	0.05	0.014	46.8	1934
13,5-14	84.3	18.0	0.89	1.02		1.93	0.68	6.05	106	8.7	0.09	0.017	24.1	1931
14-14,5	89.2	20.1		1.12		1.40	0.56	4.73	145	6.7	0.14	0.016	13.4	1927
14,5-15	91.2	21.4	1.32	1.17		1.16	0.52	3.98	184	7.6	0.14	0.022	11.7	1924
15-16	90.9	22.7	1.51	1.30		1.16	0.52	4.07	229	1.2	0.12	0.017	10.7	1917
16-17	90.0	21.0	1.39	1.24		1.50	0.60	4.61	208	3.4	0.09	0.016	11.2	1909
17-18	88.1	19.1	1.26	1.00		1.66	0.57	5.30	133	2.8	0.04	0.016	20.6	1904
18-19	90.5	22.5	1.50	1.05		1.17	0.50	4.18	208	2.7	0.05	0.015	15.3	1899
19-20	91.0	21.1	1.57	1.15		1.05	0.48	3.64	108	2.3	0.06	0.017	10.2	1891
20-21	91.5	18.8	1.47	1.11		1.07	0.49	3.74	94	1.8	0.05	0.012	10.3	1884
21-22	91.1	24.8	1.58	1.10		1.18	0.53	4.18	194	2.1	0.03	0.013	12.3	1878
22-23	90.8	23.7	1.57	1.02		1.29	0.55	4.60	141	1.8	0.03	0.011	11.3	1871
23-24	91.2	24.7	1.66	1.06		1.21	0.58	4.09	158	3.1	0.02	0.011	10.3	1864
24-25	91.9	24.6	1.64	1.03		1.06	0.53	3.64	162	1.8	0.02	0.009	10.3	1856
25-26	90.7	23.2	1.51	0.99		1.30	0.58	4.42	143	2.6	0.02	0.009	10.3	
26-27	90.5	22.6	1.40	0.88		1.29	0.57	4.41	72	2.9	0.02	0.007		
27-28	90.4	26.7	1.57	0.85		1.21	0.58	4.10	232	2.9	0.01	0.007		
28-29	90.9	23.7	1.56	0.86		1.15	0.57	3.99	164	1.5	0.01	0.007		
29-30	90.9	23.7	1.55	0.81		1.23	0.59	4.36	171	1.5	0.01	0.007		

Annexes

Lac Holland - Carottes de sédiment (Aout 2005)														
Profondeur	Eau	Corg	N	Hg	MeHg	Al	Fe	Mn	S _T	AVS	²¹⁰ Pb _{ex}	¹³⁷ Cs	ω	Age
cm	%	%	%	nmol g ⁻¹	pmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	mmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	μmol g ⁻¹	Bq g ⁻¹	Bq g ⁻¹	mg cm ⁻² a ⁻¹	années
0-0,5	96.7	26.3	3.08			0.49	0.265	5.87	700	82	1.09	0.210	16.6	2005
0,5-1	96.0	24.6	2.17	1.09		0.66	0.375	6.96	672		1.03	0.210	16.9	2003
1-1,5	95.7	24.7	2.23	1.22		0.66	0.398	6.91	862	104	1.07	0.178	15.6	2002
1,5-2	95.6	24.6	2.23	1.44		0.76	0.523	6.82	1029	38	1.09	0.187	14.6	2000
2-2,5	95.6	23.2	2.16	1.60		0.83	0.697	6.42	1227	172	1.31	0.186	11.4	1998
2,5-3	95.3	18.7	1.81	1.71		0.93	0.809	6.26	1166	159	1.17	0.209	12.1	1996
3-3,5	94.9	20.2	1.93	1.76		1.01	0.878	6.34	1204	106	1.00	0.239	13.3	1994
3,5-4	94.4	19.6	1.82	1.54		1.12	0.904	6.66	1064	160	0.87	0.259	14.3	1992
4-4,5	93.9	20.0	1.80	1.29		1.16	0.713	6.21	839	125	0.75	0.270	15.7	1990
4,5-5	93.7	19.7	1.91	1.25		1.25	0.625	6.11	711	74	0.70	0.279	15.8	1988
5-5,5	93.2	18.9	1.63	1.25		1.40	0.510	6.09	596	78	0.65	0.289	15.8	1986
5,5-6	93.1	18.8	1.61	1.21		1.40	0.436	5.60	547	135	0.66	0.309	14.7	1983
6-6,5	92.7	18.4	1.55	1.27		1.42	0.402	5.35	518	43	0.65	0.319	13.7	1980
6,5-7	92.8	19.3	1.73	1.33		1.45	0.383	5.21	486	101	0.69	0.325	11.6	1977
7-7,5	92.7	19.1	1.60	1.33		1.43	0.386	5.20	473	81	0.67	0.318	10.8	1973
7,5-8	92.7			1.34		1.38	0.384	5.40	477	105	0.64	0.313	10.1	1969
8-8,5	92.7	19.5	1.58	1.30		1.41	0.384	4.94	606	139	0.61	0.307	9.4	1965
8,5-9	92.4			1.13		1.48	0.392	4.46	553	191	0.56	0.306	9.1	1961
9-9,5	92.0	17.1	1.42	1.06		1.52	0.417	4.19	517	135	0.50	0.304	8.8	1956
9,5-10	91.8			1.03		1.54	0.429	3.94		152	0.45	0.263	8.6	1952
10-10,5	92.0	18.5	1.47	0.87		1.50	0.434	3.58	495	110	0.39	0.223	8.6	1947
10,5-11	91.9			0.91		1.49	0.458	3.47		96	0.34	0.208	8.5	1942
11-11,5	92.2	18.0	1.46	0.88		1.40	0.452	3.36	460	69	0.29	0.194	8.5	1938
11,5-12	92.2			0.87		1.47	0.446	3.47		51	0.27	0.185	8.1	1933
12-12,5	92.5	21.0	1.58	0.88		1.32	0.421	3.51	505	35	0.24	0.177	7.8	1929
12,5-13	92.6			0.84		1.33	0.410	3.67			0.21	0.175	7.7	1924
13-13,5	92.6	22.5	1.74	0.79		1.12	0.346	3.16	487	35	0.18	0.173	7.8	1920
13,5-14	93.3			0.75		1.32	0.360	3.22			0.17	0.145	7.4	1916
14-14,5	93.9	25.4	2.00	0.78		1.19	0.330	3.04	555	26	0.15	0.117	7.1	1912
14,5-15	94.7			0.77		0.94	0.278	2.94		13	0.15	0.097	6.5	1902
15-16	94.9	28.0	2.26	0.77		0.90	0.272	2.91	579	7	0.14	0.078	5.0	1894
16-17	95.3			0.77		0.76	0.233	2.86		6	0.11	0.079	5.1	1885
17-18	95.2	28.3	2.33	0.69		0.76	0.233	2.69	502	21	0.09	0.080	4.8	1878
18-19	96.1			0.75		0.40	0.183	2.56			0.07	0.049	4.6	1870
19-20	96.1	36.0	2.77	0.74		0.34	0.171	2.56	645	2	0.06	0.019	4.5	1862
20-21	96.3			0.72		0.25	0.162	2.53			0.05	0.014	4.3	1855
21-22	96.5	35.8	2.95	0.65		0.19	0.145	2.39	577	14	0.04	0.008	4.2	
22-23	96.6			0.66		0.20	0.161	2.37		2	0.03	0.007		
23-24	96.5	37.9	3.02	0.69		0.22	0.182	2.43	570	6	0.03	0.005		
24-25	96.3			0.69		0.27	0.190	2.45		7	0.02	0.006		
25-26	96.1	36.0	2.79	0.71		0.30	0.201	2.41		5	0.02	0.007		
26-27	95.9			0.74		0.32	0.212	2.40			0.01	0.006		
27-28	95.7	34.1	2.66	0.68		0.34	0.197	2.42		4	0.01	0.004		
28-29	95.4			0.72		0.36	0.222	2.31			0.01	0.004		
29-30	95.0	31.6	2.43	0.66		0.33	0.188	2.31		3	0.01	0.004		





