

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN RESSOURCES MINÉRALES
OFFERT À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
EN VERTU D'UN PROTOCOLE D'ENTENTE AVEC
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

PAR

JEAN-FRANÇOIS HÉLIE

GÉOCHIMIE ET FLUX DE CARBONE ORGANIQUE ET INORGANIQUE DANS LES
MILIEUX AQUATIQUES DE L'EST DU CANADA: EXEMPLES DU SAINT-
LAURENT ET DU RÉSERVOIR ROBERT-BOURASSA
-APPROCHE ISOTOPIQUE-

JANVIER 2004



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

Remerciements

Il est très agréable de mettre fin à un travail aussi colossal en remerciant les gens qui y ont participé et avec lesquels j'ai eu tant de plaisir à le faire. Les premiers remerciements vont tout naturellement à mon directeur de thèse, le Professeur Claude Hillaire-Marcel, avec lequel j'ai tissé des liens, au cours des années, qui vont au-delà du simple rapport étudiant-professeur. Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury de devis de recherche MM. Louis Varfalvy et Yves Gélinas ainsi que Mme Dolors Planas de même que les membres de mon jury de thèse MM. Yves Prairie, Richard Carignan et John J. Gibson qui ont tous bien voulu lire mes travaux, les corriger et me suggérer les corrections appropriées. Je remercie aussi M. Michel Lamothe, directeur des études avancées du département des Sciences de la Terre et de l'atmosphère à l'UQÀM, pour son dévouement exemplaire auprès des étudiants du département.

Évidemment, un travail de cette envergure demande des partenaires solides. Ainsi, il est essentiel de remercier M. Bernard Rondeau, chargé de projet du Centre Saint-Laurent d'Environnement Canada ainsi que MM. Louis Varfalvy et Alain Tremblay chargés de projets chez Hydro-Québec, pour leur soutien aussi bien logistique que scientifique aux différents projets de la thèse. Merci aussi à M. Normand Beauchemin, chef de relève au barrage de Carillon d'Hydro-Québec, qui m'a permis d'échantillonner du haut du barrage et M. Claude Soly, directeur scientifique de la station de pompage Charles-J.-des-Baillets de la communauté urbaine de Montréal, qui m'a permis d'échantillonner dans l'usine.

Ceux qui liront cette thèse découvriront l'ampleur extraordinaire des travaux d'échantillonnage et analytiques. Je n'ai bien sûr pas fait tout ce travail seul. Mes sincères

remerciements vont à tous ceux qui y ont participé: Mmes Louise Cournoyer et Agnieszka Adamowicz, techniciennes au laboratoire de géochimie des isotopes stables du centre GEOTOP-UQÀM-McGILL; M. Pierre Cayer technicien au laboratoire du doctorat en environnement de l'UQÀM; MM. Jean-Louis Fréchette et Pascal Lafrance, techniciens de terrain d'Hydro-Québec; MM. Denis Labonté et Michel Arseneau, techniciens de terrain du Centre Saint-Laurent d'Environnement Canada; Mmes Isabelle Jacob, Louise Bernier, Josée Savard et Pascale Rousselle, adjointes administratives du centre GEOTOP-UQÀM-McGILL; Mme Micheline Lacroix, assistante gestion programme études avancées du département des sciences de la Terre et de l'atmosphère à l'UQÀM; et Mme Céline Hallé-Polès, secrétaire de direction de la Chaire de recherche en environnement Hydro-Québec/CRSNG/UQÀM. Il y a aussi tous les étudiants et étudiantes, à l'époque tous et toutes assistants et assistantes de laboratoire au centre GEOTOP-UQÀM-McGILL, qui ont bien voulu m'aider tout au long des différents échantillonnages: MM. Patrick Poulin, Tommy Tremblay, Pascal Lehouiller, Alexandre Myre, Steve Garceau et Janvier Doire, ainsi que Mmes Julie Lamontagne, Sophie Brochu, Jacynthe Lafond, Audrey Gammache-Rochette et Catherine Bourdeau.

Je me dois aussi de remercier les différents organismes qui m'ont soutenu financièrement tout au long de ma thèse. Le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie du Canada (CRSNG) qui m'a accordé une bourse d'études avancée et Hydro-Québec, le partenaire industriel, qui en a fourni le complément, enfin le PAFARC et le GEOTOP qui ont aidés dans les moments de "vache maigre".

Finalement, sur une note plus personnelle, je tiens à remercier Catherine qui supporte tout cela au jour le jour et qui comprend tout; Gabrielle qui fait rire son papa à tous les soir; mes parents André et Francine qui me supportent dans mes folles aventures; mes amis les plus chers Julie, Guy, Guillaume, Hélène, François avec qui les dîners et les soirées sont beaucoup trop courts; et enfin Anne qui me supporte dans les moments difficiles et qui a su voir en moi un potentiel que personne d'autre n'avait vu.

Pour tous ceux que j'oublie il faudra excuser l'épuisement et soyez certains que l'oubli n'est que temporaire...

Résumé

Plusieurs composantes du cycle du carbone sont encore mal connues. On connaît particulièrement mal les flux de carbone à l'échelle continentale. Dans la présente thèse, on aborde deux types de flux, ceux d'un fleuve, en l'occurrence le Saint-Laurent, vers son estuaire et ceux à l'interface eau-air d'un plan d'eau (ici, le réservoir Robert-Bourassa). La thèse se présente donc en deux volets distincts mais avec une méthodologie commune, surtout basée sur des approches isotopiques. Pour le volet fluvial, le but de l'étude est de produire une estimation annuelle des flux et des sources des formes majeures du carbone, c'est-à-dire du carbone inorganique et organique dissous ainsi que de carbone organique particulaire (CID, COD et COP respectivement), du Saint-Laurent vers son estuaire; on porte ici une attention particulière aux variations saisonnières. Pour le volet "gaz à effet de serre" (GES), l'objectif principal est de quantifier les émissions annuelles de CO₂ du réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa. Les objectifs secondaires incluent la détermination des sources du CO₂ émis et de son cycle saisonnier ainsi que le développement d'un modèle de calcul isotopique de flux de CO₂ à l'interface eau-air. Afin d'atteindre les objectifs des deux volets, on a eu recours à des analyses isotopiques et élémentaires, ainsi qu'à la mesure de divers paramètres physico-chimiques.

Le fleuve Saint-Laurent exporte vers son estuaire de 0,10 à 0,13·10¹² g de COP, environ 1,38·10¹² g de COD et de 5,24 à 5,54·10¹² g de CID. Le COP présent dans le fleuve est majoritairement d'origine aquatique et produit dans le fleuve même. Ce qui n'est pas nécessairement le cas pour le COP des tributaires. Tandis que le COP exporté par la rivière des Outaouais vers le fleuve Saint-Laurent, est majoritairement terrigène, celui de la rivière Mascouche est majoritairement d'origine aquatique en été et terrestre en hiver. En contrepartie, le COD, qui est dix fois plus abondant que le COP, semble être majoritairement terrigène toute l'année aussi bien dans le fleuve Saint-Laurent que dans ses tributaires. De plus, il est fortement oxydé dans le fleuve avant son export vers l'estuaire sauf durant l'hiver. Durant l'été et l'automne c'est jusqu'à 25% du COD qui entre dans le fleuve qui est oxydé. Annuellement, cette perte de COD représente près de 10% du COD exporté vers l'estuaire. Les sources et le cycle saisonnier du CID a été traité antérieurement. Quoi qu'il en soit, la présente étude démontre que les flux instantanés de carbone du fleuve Saint-Laurent vers son estuaire peuvent être estimés à partir de relations polynomiales avec le débit à Québec.

Dans le réservoir Robert-Bourassa, le CO₂ émis à la surface est essentiellement issu de la dégradation et de l'oxydation de la matière organique dissoute (MOD), dans la colonne d'eau du réservoir. Cette MOD provient principalement du bassin de drainage du réservoir et est relativement "jeune". L'activité photosynthétique ne semble pas ici influencer de façon importante les signatures isotopiques du CID et du COD. Ainsi, les signatures isotopiques observées à un moment quelconque de la journée, sur l'ensemble du réservoir, sont-elles considérées représentatives de celles de l'ensemble de la journée. Les résultats de cet échantillonnage indiquent que la production de CO₂ est faible sur la moitié de la surface du réservoir et forte pour l'autre moitié. L'hiver, la dégradation de la MOD paraît fortement réduite puis, au printemps, la MOD fraîche accumulée au cours de l'hiver,

semble fortement dégradée lors de la débâcle. On retiendra aussi, qu'en été, le réservoir Robert-Bourassa s'apparente aussi bien isotopiquement que physico-chimiquement à un lac profond du Moyen Nord québécois. Le modèle isotopique de calcul de flux de CO₂ révèle un flux moyen de CO₂ à l'interface eau-air du réservoir Robert-Bourassa de $1,04 \pm 0,21 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ en 2000 et de $1,89 \pm 0,40 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ en 2001. La perte annuelle de CO₂ aux turbines a été estimée à $3,3 \pm 2,2 \times 10^{11}$ g de CO₂ soit à 50 à 80% des émissions totales de CO₂ qui s'élèverait annuellement à 4,64 à $5,79 \cdot 10^{11}$ g de CO₂. Les pertes de CO₂ à la débâcle printanière semblent ici négligeables (5 à 10% des émissions totales annuelles).

Abstract

Many aspects of the global carbon cycle remain unclear. Carbon fluxes on the continental scale are particularly imprecise. In this thesis, we document two types of fluxes, those of a major river, namely the St. Lawrence River, towards its estuary and those at the water-air interface of a water body (here, the Robert-Bourassa reservoir). Consequently, the thesis is presented in two distinct sections using a common methodology, mainly based on isotopic approaches. In the river section, the goal of the study is to produce annual estimates of carbon fluxes from the St. Lawrence to its estuary and to determine sources of the main carbon forms, namely dissolved inorganic and organic carbon as well as particulate organic carbon (DIC, DOC and POC respectively). Here we especially pay attention to seasonal variations. In the "greenhouse gas" (GHG) section, the main objective was to quantify annual CO₂ emissions from the Robert-Bourassa hydroelectric reservoir. Secondary objectives included the determination of sources of emitted CO₂ and its seasonal cycle as well as the development of a CO₂ flux calculation model at the water-air interface using stable carbon isotopes. In the two sections, we use stable isotopes and elementary analysis, as well as various physico-chemical parameters to achieve our goals.

The St. Lawrence River exports annually from 0.10 to $0.13 \cdot 10^{12}$ g of POC, about $1.38 \cdot 10^{12}$ g of DOC and from 5.24 to $5.54 \cdot 10^{12}$ g of DIC to its estuary. POC in the St. Lawrence River is mainly of aquatic origin and is produced within the river. This is not necessarily the case of POC in its tributaries. While POC exported from the Ottawa River to the St. Lawrence is mainly of terrestrial origin, POC in the Mascouche River is aquatically produced in summer and terrestrial in origin in winter. Conversely, DOC, which is ten times more abundant than POC, seems to be mostly terrestrial in origin throughout the year in the St. Lawrence River as well as in its tributaries. In addition, DOC is heavily degraded and oxidized in the St. Lawrence River before its export to the estuary. In summer and fall, about 25% of all entering DOC in the St. Lawrence River is oxidized. Annually, this DOC loss represents about 10% of the St. Lawrence's DOC export to its estuary. Nevertheless, instantaneous carbon fluxes from the St. Lawrence to its estuary can be estimated from polynomial relationships with water discharge at Quebec City.

In the Robert-Bourassa reservoir, CO₂ emitted at the surface essentially originates from dissolved organic matter (DOM) degradation and oxidation within the water column of the reservoir. This DOM mainly comes from the watershed of the reservoir and is relatively "young". Primary production in the reservoir does not seem to markedly influence DIC and DOC isotopic signatures. As a result, isotopic signatures observed at a given time of the day, across the reservoir, are considered to be representative of the whole day. Data collected across the surface of the reservoir indicate that CO₂ production is relatively intense on half the surface and relatively low on the other half. In winter, DOM degradation appears to be strongly reduced, then, in spring, fresh DOM accumulated during winter seems to be intensely degraded during ice break-up. Also, it is now clear that the Robert-Bourassa reservoir acts isotopically and physico-chemically as a northern Quebec deep lake. The isotopic model of CO₂ flux calculation gives an average annual flux across the water-air interface of $1.04 \pm 0.21 \cdot 10^{11}$ g of CO₂ in 2000 and $1.89 \pm 0.40 \cdot 10^{11}$ g of CO₂ in

2001. Annual CO₂ loss at the turbines of the power stations is estimated to be $3.3 \pm 2.2 \cdot 10^{11}$ g of CO₂, representing 50 to 80% of total annual emissions which are estimated at 4.64 to $5.79 \cdot 10^{11}$ g of CO₂. CO₂ loss upon ice break up in the spring seems to be negligible here (5 to 10% of total annual emissions).

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	vi
Abstract	viii
Table des matières	x
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures	xiv
Introduction générale	1
Références	12
Chapitre 1 Sources, cycle saisonnier et flux de carbone organique particulaire et dissous dans le fleuve Saint-Laurent: approche isotopique	18
Abstract... ..	19
1. Introduction	20
2. Materials and methods	21
2.1. Sampling sites	21
2.2. Sampling periode	24
2.3. Sampling procedure	24
2.4. In situ measurements	25
2.5. Laboratory measurements	25
2.6. Additional data and calculations	27
3. Results.....	28
3.1. Physico-chemical parameters.....	28
3.2. Organic carbon: concentration and elemental composition	29
3.3. Isotopic measurements	32
4. Discussion	33
4.1. Organic carbon geochemistry in the St. Lawrence River	33
4.2. Isotopic and elemental constraints on organic carbon sources in the St. Lawrence River	35
4.2.1. Particulate organic carbon.....	37
4.2.2. Dissolved organic carbon	41
4.3. Carbon fluxes in the St. Lawrence River	43

5. Conclusion.....	47
Acknowledgements	49
Références	50
Chapitre 2 Sources et cycle saisonnier du carbone organique et inorganique dissous dans le réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa au moyen nord québécois: Approche isotopique	77
Résumé.....	78
1. Introduction	79
2. Matériel et méthode.....	82
2.1. Site à l'étude	82
2.2. Opérations d'échantillonnage	84
2.3. Mesures insitu et échantillonnage	88
2.4. Analyses en laboratoire	90
2.5. Calculs additionnels	92
2.6. Reproductibilité des mesures et analyses	94
3. Résultats	95
3.1. La colonne d'eau.....	96
3.1.1. Physico-chimie et teneurs en ^{13}C	96
3.1.2. Rapports C:N de la matière organique dissoute.....	105
3.1.3. Activité ^{14}C de la matière organique dissoute.....	106
3.1.4. Lac naturel (Nathalie)	106
3.2. Surface du réservoir	108
3.3. Lacs et rivières non-perturbés	111
3.4. Suivi de 24h.....	112
3.5. Suivi mensuel	116
3.6. Représentativité des échantillons et des mesures.....	120
4. Discussion	121
4.1. Source du CO_2 émis à la surface du réservoir.....	121

4.1.1. Production de CO ₂	121
4.1.2. Source de la matière organique dissoute.....	125
4.1.3. Temps de séjour moyen de la matière organique dissoute.....	128
4.2. Effet du vent.....	130
4.3 Variations des sources de carbone dans l'ensemble du réservoir.....	134
4.4. Comparaison avec les milieux naturels.....	138
4.5. Variations des sources de carbone dans le temps.....	139
4.5.1 Variations journalières	139
4.5.2. Variations saisonnières (chronique annuelle)	141
5. Conclusion.....	143
Références	148
Chapitre 3 Flux de CO₂ à l'interface eau-air dans le réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa au moyen nord québécois : Approche isotopique (¹³C)	157
Résumé.....	158
1. Introduction	159
2. Construction du modèle	161
3. Application du modèle au réservoir Robert-Bourassa	164
3.1. Estimation de FCO ₂ prod./FCO ₂ éq. atm. pour le réservoir Robert-Bourassa ..	164
3.2. Estimation de FCO ₂ éq. atm. et du flux de CO ₂ moyen à l'interface eau-air	167
4. Estimation du flux moyen annuel au réservoir Robert-Bourassa.....	176
4.1. Flux diffusif à l'interface eau-air	176
4.2. Dégazage aux turbines	176
4.3 Dégazage à la fonte du couvert de glace	179
4.4. Comparaison des différentes pertes de CO ₂	180
5. Conclusion.....	181
Références	185
Conclusion générale	191
Références	200

Annexes.....	202
---------------------	------------

Liste des tableaux

Introduction générale

Tableau 1. Flux du carbone organique total (COT) exporté des rivières vers l'océan	2
--	---

Chapitre 1

Table 1. Annual water discharge and fluxes of POC, DOC and DIC in the St. Lawrence River at Montreal and Quebec City as well as in the Ottawa River. DOC fluxes could be calculated for a whole year only between 12 April 2000 to 12 April 2001.	56
--	----

Chapitre 2

Tableau 1. Opérations d'échantillonnage suivis par campagne d'échantillonnage	88
Tableau 2. Mesures et échantillonnages.....	90
Tableau 3. Moyenne, minimum et maximum des principaux paramètres mesurés lors de l'échantillonnage de la surface du réservoir RB des campagnes de 2000 et 2001	110
Tableau 4. Calcul du $\delta^{13}\text{C}$ -CID issu de l'oxydation de la MOD.....	125

Chapitre 3

Tableau 1. Rapports des flux calculés pour l'échantillonnage à travers le réservoir lors d'une journée calme des campagnes des étés 2000 et 2001	166
Tableau 2. Estimations de k_{600} à l'aide des moyennes mensuelles de vitesses de vent (u) pour les campagnes des étés 2000 et 2001	172
Tableau 3. Estimation de FCO_2 <i>prod.</i> moyen pour les régions à forte et à faible production de CO_2 des campagnes des étés 2000 et 2001	174
Tableau 4. Perte de CO_2 mesurée au turbinage de la centrale LG-3	177
Tableau 5. Perte de CO_2 au turbinage des centrales LG-2 et LG-2A à chacun des échantillonnages du bilan annuel.....	179
Tableau 6. Estimation des composantes des émissions de CO_2 sur une base annuelle.....	180

Liste des figures

Chapitre 1

- Figure 1. The watershed area of the Great-Lakes – St. Lawrence system with the Ottawa River (1). The striped rectangle is blown up in the bottom section and represents the study area with Portneuf (2), Cornwall (3), Lake St. Pierre (4), Lake St. Francois and the 4 sampling stations: A is the Montreal sampling station; B is the Quebec City sampling station; C is the Ottawa River Sampling station; and D is the Mascouche River sampling station 61
- Figure 2. Seasonal variations in partial pressures of CO₂ (pCO₂). A) Variations in the St. Lawrence River, at Montreal and at Quebec City. B) Variations in the two tributaries, the Ottawa River and the Mascouche River. Dotted lines represent equilibrium with atmospheric CO₂ (370 µatm) 62
- Figure 3. Seasonal variations in concentrations of particulate organic carbon. A) Variations in the St. Lawrence River, at Montreal and at Quebec City. B) Variations in the two tributaries, the Ottawa River and the Mascouche River 63
- Figure 4. Seasonal variations in concentrations of dissolved organic carbon at all sampling sites 64
- Figure 5. Seasonal variations in particulate organic matter C:N ratios. A) Variations in the St. Lawrence River, at Montreal and at Quebec City. B) Variations in the two tributaries, the Ottawa River and the Mascouche River 65
- Figure 6. Seasonal variations in dissolved organic matter C:N ratios at all sampling sites. The right-hand graph shows the importance of the corrections calculated for the Quebec City samples to take into account the presence of dissolved inorganic nitrogen in samples (see text) 66
- Figure 7. Seasonal variations in $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ (dissolved) and $\delta^{13}\text{C}$ -POC. A) St. Lawrence River at Montreal; B) St. Lawrence River at Quebec City; C) Ottawa River; and D) Mascouche River 67
- Figure 8. Seasonal variations in $\delta^{13}\text{C}$ -DOC at all sampling sites 68

- Figure 9. Relationships between water discharge rates in the St. Lawrence River at Quebec City and the concentration of (A) particulate organic carbon concentrations, (B) dissolved organic carbon and (C) dissolved inorganic carbon. For each carbon form, a concentration histogram is also given 69
- Figure 10. Seasonal variations in $\delta^{13}\text{C}$ of particulate organic carbon and dissolved CO_2 in the St. Lawrence River at Montreal (A) and at Quebec City (B). For isotopic composition, a scale for CO_2 is on the left y-axis and a scale for POC is on the right y-axis..... 70
- Figure 11. Direct correlations between $\delta^{13}\text{C}$ -POC and $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 in the St. Lawrence River at Montreal (A) and Quebec City (B). The solid line is the regression fit for all data 71
- Figure 12. Separation factor (ϵ) between dissolved CO_2 and particulate organic carbon in the St. Lawrence River. A) Calculated from data at Montreal; and B) Calculated from data at Quebec City 72
- Figure 13. Seasonal variations in daily POC fluxes in the St. Lawrence River at Montreal and Quebec City as well as in the Ottawa River. Daily fluxes were calculated by interpolation of bi-monthly data 73
- Figure 14. Seasonal variations in daily DOC fluxes in the St. Lawrence River at Quebec City and at Montreal as well as in the Ottawa River. Daily fluxes were obtained by interpolation of bi-monthly data 74
- Figure 15. Seasonal variations in daily DOC loss in the St. Lawrence River between Montreal and Quebec City (from April 2000 to March 2001). The upper right hand graph shows daily DOC losses as a percentage of the total DOC entering the St. Lawrence River system ($F_{\text{DOC-Mtl}} + F_{\text{DOC-trib}}$) 75
- Figure 16. Relationships between the instantaneous water discharge rate in the St. Lawrence River at Quebec City and instantaneous fluxes of particulate organic carbon (A), dissolved organic carbon (B) as well as dissolved inorganic (C) 76

Chapitre 2

- Figure 1. Carte de localisation du réservoir RB dans la province de Québec..... 83
- Figure 2. Stations visitées lors des échantillonnages de la surface du réservoir RB 86

Figure 3. Profils de la colonne d'eau effectués lors de la campagne de l'été 2000 pour une journée calme (a) et une journée agitée (b).....	100
Figure 4. Profils de la colonne d'eau effectués lors de la campagne de l'été 2001 pour une journée calme (a) et une journée agitée (b).....	101
Figure 5. Profils de la colonne d'eau effectués lors de la campagne de l'été 2002 pour une journée agitée.....	102
Figure 6. Profils de colonne d'eau effectués lors de la campagne de septembre 2001.....	103
Figure 7. Comparaison des profils de colonne d'eau aux stations de référence en 2001	104
Figure 8. Profils des rapports C:N de la MOD effectués en 2001	105
Figure 9. Profils des activités ^{14}C aux stations de référence lors de la campagne de 2001	106
Figure 10. Profils de le colonne d'eau au lac Nathalie pour une journée calme de la campagne de l'été 2000 (a) et de la campagne de l'été 2001 (b)	109
Figure 11. Suivis de 24 heures à la surface des trois stations de références lors d'une journée calme de la campagne de 2000	114
Figure 12. Suivis de 24 heures à la surface des stations TP et PP lors d'une journée agitée de la campagne de 2000	115
Figure 13. Suivi mensuel aux prises d'eau des centrales LG-2A et LG-3	119
Figure 14. Régressions linéaires entre la teneur en ^{13}C du CID et l'inverse de la concentration du COD	123
Figure 15. Rapports C:N de la MOD de la surface du réservoir.....	127
Figure 16. Âge moyen de la MOD dans le réservoir RB. Les données sont tirées de Nydal et Lövseth (1996) pour le graphique du haut et celui du bas est modifié d'après Broecker et Peng (1994).....	129
Figure 17. Influence de la vitesse du vent sur la composition isotopique de CO_2	132

Figure 18. Modification de la structure de la colonne d'eau par l'action du vent	133
Figure 19. Relation directe entre les teneurs en ^{13}C du CO_2 dissous et de l'air sus-jacent	134
Figure 20. Zones de production de CO_2	137
Figure 21. Zones d'eau stagnante vs zones de fort courant	138

Chapitre 3

Figure 1. Modèle conceptuel de flux isotopiques (^{13}C) dans le réservoir Robert- Bourassa.	162
Figure 2. Représentation graphique du modèle de mélange isotopique à deux pôles.....	163
Figure 3. Calibration de la perte de CO_2 aux turbines en fonction de la [CO_2] dissous en amont de la centrale	178

Introduction générale

Le cycle du carbone est un cycle biogéochimique important et l'activité anthropique le perturbe depuis plusieurs décennies en injectant dans l'atmosphère du carbone fossile sous forme de CO₂. La $p\text{CO}_2$ atmosphérique globale est passée de 280 ppmv à 370 ppmv depuis l'ère préindustrielle à aujourd'hui (IPCC, 2001). Cet ajout de CO₂ a pour effet d'augmenter le potentiel d'effet de serre de l'atmosphère et ainsi de contribuer au réchauffement de la planète (IPCC, 2001). Plusieurs composantes du cycle du carbone sont toutefois encore mal connues. On connaît particulièrement mal les flux de carbone à l'échelle continentale. Par exemple, les estimations du flux global de carbone organique total (COT) des rivières vers les océans varient, dans la littérature, entre 30 et $1000 \cdot 10^{12} \text{gC} \cdot \text{an}^{-1}$ (voir tableau 1 – Schlünz et Schneider, 2000). Bien que les études récentes rapportent des estimations de flux plus cohérentes, entre 300 et $500 \cdot 10^{12} \text{gC} \cdot \text{an}^{-1}$, l'incertitude reste importante et il est difficile de déterminer si les écarts entre les estimations sont dues aux incertitudes des mesures, à la variabilité inter-annuelle des flux ou aux méthodes de mesure et méthodologies d'estimation. On connaît aussi très mal les flux de carbone des milieux aquatiques vers l'atmosphère et, contrairement aux flux des rivières aux océans, il n'existe pas de méthode incontestable de mesure directe de flux de gaz à effet de serre (GES) à l'interface eau-air. Les méthodes de mesures indirectes sont toutes limitées dans le temps et l'espace et souvent extrapolées à l'ensemble d'un plan d'eau pour obtenir des émissions annuelles.

Tableau 1. Flux du carbone organique total (COT) exporté des rivières vers l'océan.

Référence	COT (10^{12} gC·an ⁻¹)
Gibbs (1967; <i>c.f.</i> Handa 1977)	300
Williams (1971; <i>c.f.</i> Schlesinger and Melack 1981)	30
Garrel et MacKenzie (1971; <i>c.f.</i> Handa 1977)	320
Reiners (1973 ; <i>c.f.</i> Schlesinger and Melack 1981)	200-1000
Garrels et al. (1975 ; <i>c.f.</i> Schlesinger and Melack 1981)	200
Duce et Duursma (1977)	100-150
Stewart et al. (1978 ; <i>c.f.</i> Schlesinger and Melack 1981)	520
Kemp (1979)	190
Richey et al. (1980)	1000
Meybeck (1981)	383
Schlesinger and Melack (1981)	370-410
Mantoura et Woodward (1983)	780
Kemp (1985)	280
Michaelis et al. (1986)	530
Meybeck (1988)	302
Degens et al. (1991)	334,5
Spitzzy and Ittekkot (1991)	500
Meybeck (1993)	370
Ludwig et al. (1996)	378

tiré de Schlünz et Schneider, 2000

Problématique fluviale:

L'exportation du carbone vers l'océan se fait essentiellement par les rivières sous forme de carbone organique dissous (COD) ou particulaire (COP) et de carbone inorganique dissous (CID) ou particulaire (CIP). Dans la plupart des études, le flux global de carbone des rivières vers l'océan est estimé par extrapolation, à partir des débits, du flux de carbone d'une ou plusieurs rivières majeures (*e.g.* Richey *et al.*, 1980; Meybeck, 1982; Milliman *et al.*, 1984; Telang *et al.*, 1991; Meybeck, 1993; Ludwig, 1997). Il est donc très important de bien mesurer les flux annuels de carbone de différentes rivières majeures ayant des propriétés physico-chimiques différentes pour bien en extrapoler les flux, en

tenant compte de ces paramètres, et en tirer un flux global vers les océans le plus juste possible.

Plusieurs études sur les flux et les bilans de carbone ont été effectuées sur des grands fleuves du monde possédant une forte charge particulaire comme le Yangtze, l'Amazone, l'Indus et le Congo (*e.g.* Milliman *et al.*, 1984; Ittekkot et Afrain, 1986; Mariotti *et al.*, 1991). Parmi celles-ci, plusieurs ont utilisé une approche isotopique afin de tracer l'origine du carbone et de caractériser son cycle dans les rivières (Hedges *et al.*, 1986; Mariotti *et al.*, 1991; Atekwana et Krishnamurthy, 1998; Aucour *et al.*, 1999; Amiotte-Suchet *et al.*, 1999; Cameron *et al.*, 1999; Telmer et Veizer, 1999; Kendall *et al.*, 2001). Il n'existe cependant pas d'étude de flux et de sources de carbone intégré sur un fleuve à fort débit mais à faible charge particulaire comme le fleuve Saint-Laurent.

Le fleuve Saint-Laurent se caractérise en effet par un très faible flux de matière particulaire en suspension (Rondeau *et al.*, 2000). Les études sur ce fleuve font parfois état des variations saisonnières d'une forme ou une autre du carbone exporté (Barth et Veizer, 1999; Hélie *et al.*, 2002), parfois des sources de certaines formes de carbone et de son métabolisme à l'aide des isotopes stables (Tan et Strain, 1982; Pocklington et Tan, 1987; Yang *et al.*, 1996; Barth et Veizer, 1999; Hélie *et al.*, 2002), mais aucune ne fait état d'un bilan complet du carbone de ce fleuve sur une base annuelle et spatiale. Ces études traitent du CID et du COP, mais n'abordent pas la problématique des variations saisonnières dans les sources et le cycle du COD dans le fleuve Saint-Laurent. On sait pourtant que le COD est beaucoup plus abondant que le COP dans la plupart des rivières. Ainsi, plusieurs questions restent-elles sans réponse au sujet du bilan du carbone à l'échelle du fleuve Saint-

Laurent: Quels sont les flux de toutes les formes de carbone à l'entrée et à la sortie du fleuve? Quelles sont les variations saisonnières de ces flux de carbone? Quelles sont les sources de toutes ces formes de carbone dans le fleuve? Quelles sont les proportions relatives du carbone organique autochtone *vs* allochtone ainsi que les variations saisonnières de l'un par rapport à l'autre? Quelles sont les variations saisonnières du cycle du carbone organique dans le fleuve? Il est à noter que les sources et le cycle du carbone inorganique dissous (CID) dans le fleuve Saint-Laurent ont été abordés ailleurs (Hélie *et al.*, 2002).

Problématique des émissions gaz à effet de serre (GES)

Le carbone continental peut être exporté vers l'atmosphère de trois façons : *i*) à travers l'interface eau-air dans les milieux aquatiques, *ii*) à partir des milieux forestiers (sol et biomasse) et *iii*) par la combustion de carbone fossile. Dans cette thèse on traitera seulement des milieux aquatiques.

Puisqu'il n'existe pas de méthode de mesure directe des flux de GES à l'interface eau-air, on doit utiliser une méthode indirecte. Les méthodes de mesure actuellement les plus utilisées incluent : *i*) les tours micro-météorologiques (*Flux towers*), *ii*) les chambres flottantes et *iii*) les calculs basés sur l'équation de la diffusion d'un gaz à l'interface eau-air. Des études récentes de comparaison montrent qu'une méthode peut surestimer les flux de GES entre 2 et 18 fois par rapport à une autre (Duchemin *et al.*, 1999 et Matthews *et al.*, 2003). De plus, ces méthodes de mesures ne sont représentatives que d'une faible surface aquatique et d'un temps donné. Elles nécessitent donc un échantillonnage constant, étendu

et très coûteux afin d'établir un flux annuel à la surface de tout le plan d'eau étudié. Ainsi, paraît-il souhaitable de développer un outil d'estimation annuelle de flux de GES des milieux aquatiques vers l'atmosphère.

Les réservoirs hydroélectriques présentent une problématique particulière. D'une part parce qu'ils ajoutent une dimension anthropique; d'autre part, parce que jusqu'à tout récemment, l'hydroélectricité était considéré comme une énergie propre et une solution de rechange souhaitable à la production d'électricité par la combustion de carbone fossile (*e.g.* Blok *et al.*, 2001, Victor, 1998 et Hoofert *et al.*, 1998). Pourtant, aussi tôt qu'en 1993, on soupçonnait les émissions de GES depuis la surface de réservoirs hydroélectriques de ne pas être négligeables devant celles des centrales thermiques (Rudd *et al.*, 1993). Toutefois, ces premières estimations de GES émis à partir des réservoirs étaient faites selon l'hypothèse que la biomasse inondée était totalement dégradée sous forme de GES en moins de 100 ans. Hypothèse qui a été infirmée depuis.

Dans les études plus récentes, les efforts ont visé non seulement à mesurer les flux de GES (*e.g.* Matthews *et al.*, 2003; Huttunen *et al.*, 2002; Hillaire-Marcel *et al.*, 2000; Duchemin, 2000; Galy-Lacaux *et al.*, 1999; Kelly *et al.*, 1997; Duchemin *et al.*, 1995), mais aussi à établir les sources du carbone émis dans les réservoirs (Hillaire-Marcel *et al.*, 2000; Luther, 2000; Duchemin, 2000; Weissenberger *et al.*, 1999). Le carbone contenu dans un réservoir peut être émis sous deux formes : le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄). Le méthane possède un potentiel d'effet de serre de 23 fois supérieur à celui du CO₂ (Cubasch *et al.*, 2001). Les réservoirs tropicaux présentent un rapport molaire CH₄ / CO₂ de l'ordre de l'unité (Galy-Lacaux *et al.*, 1999), tandis que dans les réservoirs

boréaux on mesure de 50 à 825 fois moins de moles de CH_4 que de moles de CO_2 (Duchemin *et al.*, 1995). Ainsi, il est important de faire la distinction entre les émissions de GES à partir d'un réservoir hydroélectrique tropical, où le principal GES est le CH_4 , et d'un réservoir boréal, où le principal GES est le CO_2 . Ici on ne traitera que des réservoir boréaux pour lesquels les flux de méthane peuvent être négligés devant ceux de CO_2 .

Les estimations actuelles d'émissions de GES dans les réservoirs boréaux ont toutes été faites à partir de mesures à l'aide de chambres flottantes et de l'équation de la diffusion d'un gaz. Ces méthodes ne livrent qu'une mesure instantanée et locale, et on a déjà établi qu'il était hasardeux de les extrapoler à l'ensemble d'un plan d'eau aux fins d'estimation d'émissions de GES annuelles. Afin de palier ce désavantage, une nouvelle approche de calcul de flux de CO_2 à l'interface eau-air utilisant les isotopes stables a été proposée dans un rapport sommaire de la Chaire de recherche en environnement Hydro-Québec/CRSNG/UQÀM (Hillaire-Marcel *et al.*, 2000) et un mémoire de maîtrise (Luther, 2000). La composition isotopique du CO_2 présente une certaine inertie par rapport à la concentration du CO_2 dans la colonne d'eau puisque le temps de séjour moyen "isotopique" du CO_2 dissous est plus long que le temps de séjour moyen "chimique" (Broecker et Peng, 1974). Ainsi, l'approche isotopique présente-t-elle l'avantage de rendre compte de bilans de CO_2 à plus long terme sur l'ensemble du réservoir comparativement à d'autres méthodes s'appuyant uniquement sur des bases purement physico-chimiques. De plus, cette approche possède l'avantage d'apporter de l'information sur les sources et le cycle du carbone dont est issu le CO_2 émis à l'interface air-eau. L'utilisation préliminaire de cette approche dans le réservoir Robert-Bourassa lors d'une campagne à l'été 1999 a permis de mettre en évidence:

- 1) que, d'un point de vue isotopique, la colonne d'eau du réservoir présente une couche de surface d'une épaisseur d'environ 8 à 10 m, où le temps de séjour moyen du CO₂ est d'environ 2 à 3 jours, sous laquelle repose une couche d'eau profonde où le temps de séjour du CO₂ est de l'ordre de 5 à 6 jours;
- 2) que, toujours du point de vue isotopique, il existe une hétérogénéité spatiale à l'échelle du réservoir;
- 3) et que l'activité photosynthétique ne semblerait pas jouer un grand rôle dans le bilan du carbone du réservoir (Hillaire-Marcel *et al.*, 2000; Luther, 2000).

Néanmoins, plusieurs questions persistent au sujet des flux de CO₂ à l'interface air-eau et des sources de ce CO₂ dans les réservoirs boréaux: Quelle est l'origine du carbone émis à la surface d'un réservoir boréal sous forme de CO₂? Quel est le cycle du carbone dans un réservoir hydroélectrique boréal? Quels sont les flux moyens de CO₂ à la surface d'un réservoir boréal à l'échelle de tout le réservoir? Quelles sont les émissions annuelles de CO₂ d'un réservoir hydroélectrique boréal?

Objectifs

Afin de répondre aux questions soulevées dans la problématique, on divisera les objectifs en 2 volets. Un premier volet comprendra les objectifs liés à la problématique fluviale, tandis que le deuxième volet regroupera les objectifs liés à la problématique des GES. Voici les principaux d'entre eux:

A) Volet fluvial :

- 1) Établir les flux annuels du carbone dans le fleuve Saint-Laurent à l'échelle du

bassin versant.

- a. Mesurer les flux de CID, COD et COP entrants dans le fleuve Saint-Laurent à partir des Grands Lacs et de 2 tributaires.
- b. Mesurer les flux de CID, COD et COP sortants du fleuve Saint-Laurent et exportés vers l'estuaire.

- 2) Établir la proportion relative de matière organique allochtone vs autochtone.
- 3) Établir la saisonnalité des flux, des sources et du cycle du carbone dans le fleuve Saint-Laurent en fonction des paramètres hydrologiques.

B) Volet GES :

- 4) Établir le mode de production de CO₂ émis à la surface d'un réservoir hydroélectrique boréal ainsi que ses sources.
- 5) Établir les variations saisonnières du cycle du carbone d'un réservoir hydroélectrique boréal.
- 6) Développer un modèle de calcul de flux de CO₂ à l'interface eau-air à l'aide des isotopes stables du carbone à partir de l'ébauche présentée antérieurement.
- 7) Déterminer les émissions annuelles de CO₂ du réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa (*objectif spécifique principal d'Hydro-Québec qui parraine l'étude*).

À partir de ces deux volets, la thèse sera présentée en trois chapitres:

Chapitre 1 - Sources, cycle saisonnier et flux de carbone organique particulaire et dissous dans le fleuve Saint-Laurent: approche isotopique

Le premier chapitre qui couvre l'ensemble du volet fluvial est présenté en anglais sous forme d'article co-écrit avec le Professeur Claude Hillaire-Marcel (superviseur de la présente thèse) et sera soumis à la revue *Global Biogeochemical Cycles*. L'objectif principal de ce chapitre est de caractériser les sources et le cycle du carbone organique tant dissous que particulaire dans le fleuve Saint-Laurent en portant une attention particulière à la saisonnalité. Aussi, on y retrouve des estimations de flux annuel de carbone (CID, COD et COP) du fleuve Saint-Laurent à son estuaire. Bien que les flux, sources et cycle du carbone inorganique dissous (CID) ont été traités antérieurement (Hélie et al., 2002), des estimations annuelles de flux de CID du fleuve Saint-Laurent à son estuaire sont données ici à titre de comparaison avec les flux de carbone organique. En effet, l'estimation de flux de CID fournie par Hélie et collaborateurs (2002) a été produite à partir de données recueillies pour l'année 1998 et le programme d'échantillonnage de carbone organique n'a été initié qu'au cours de l'été de la même année.

Chapitre 2 - Sources et cycle saisonnier du carbone organique et inorganique dissous dans le réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa au Moyen Nord québécois: approche isotopique

Le deuxième chapitre couvre les deux premiers objectifs du volet GES. Dans ce chapitre, on cherche principalement à préciser les sources du CO₂ émis à la surface du

réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa. Pour ce faire on doit trouver le mode de production du CO₂ émis à la surface de ce réservoir et caractériser sa source. On s'intéresse ensuite aux variations spatiales dans les sources de CO₂ à travers tout le réservoir et aux variations temporelles tant diurnes/nocturnes que saisonnières. Finalement, on détermine ici qualitativement l'importance de l'effet du vent sur le cycle du carbone du réservoir Robert-Bourassa. Ce chapitre est en cours de traduction pour soumission à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* dans les mois suivant le dépôt de la thèse.

Chapitre 3 - Flux de CO₂ à l'interface eau-air dans le réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa au Moyen Nord québécois : approche isotopique (¹³C)

Le troisième et dernier chapitre couvre les deux derniers objectifs du volet GES. Ainsi, l'objectif principal visé ici est d'estimer les émissions annuelles de CO₂ du réservoir Robert-Bourassa. Pour ce faire, on doit estimer les pertes annuelles de CO₂ à l'interface eau-air, au turbinage et lors de la débâcle printannière. Le flux de CO₂ à l'interface eau-air est ici estimé à l'aide d'un modèle de calcul utilisant les isotopes stables du carbone. On a donc dû préciser, compléter et valider un modèle de calcul proposé par Hillaire-Marcel et collaborateurs (2000) ainsi que Luther (2000). Par suite, on applique le modèle au réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa afin d'obtenir un flux moyen pour la période libre de glace. La perte de CO₂ au turbinage est estimée à partir de la perte de CO₂ entre l'amont et l'aval de la centrale, elle même estimée à partir de l'interpolation et la sommation de mesures prises lors d'un échantillonnage annuel à pas de temps mensuel. La perte en CO₂

de la débâcle printannière est estimée à partir d'une étude antérieure. Finalement, à l'aide de ces trois estimations, on évalue les émissions annuelles de CO₂ à partir du réservoir Robert-Bourassa. Ce chapitre paraîtra dans une monographie intitulée *Greenhouse Gases Emissions from Natural Environments and Hydroelectric Reservoirs: Fluxes and Processes* édité par Springer-Verlag. Il sera donc traduit en anglais et adapté au style de la monographie dans les mois suivant le dépôt de la thèse.

Il est à noter que les chapitres 2 et 3, présentés tels quels, serviront de rapport final pour Hydro-Québec, l'entreprise parrainant le projet d'évaluation d'émissions de GES à partir des réservoirs boréaux québécois.

Finalement, dans la mesure où les publications prévues au terme de ce doctorat seront co-signées, il est important de préciser mon apport à cette étude. L'ensemble des travaux de terrain et d'analyses de laboratoire ainsi que l'encadrement des assistants impliqués ont relevé de ma seule responsabilité. La programmation scientifique ainsi que les rapports et conventions de recherche établis avec les partenaires (le Centre Saint-Laurent d'Environnement Canada et Hydro-Québec) ont été réalisés en étroite collaboration avec mon directeur de thèse, le Pr. Claude Hillaire-Marcel, qui a également dirigé de près la rédaction de la thèse.

Références

- Amiotte-Suchet, P., D. Aubert, J.L. Probst, F. Gauthier-Lafaye, A. Probst, F. Andreux et D. Viville, 1999. $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strenbach case study (Vosges mountains, France). *Chemical Geology* 159:129-145.
- Atekwana, E.A. and R.V. Krishnamurthy, 1998. Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of surface waters: applications of a modified gas evolution technique. *Journal of Hydrology* 205:265-278.
- Aucour, A.-M., S.M.F. Sheppard, O. Guyomar et J. Wattelet, 1999. Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system. *Chemical Geology* 159:87-105.
- Barth, J.A.C. and J. Veizer, 1999. Carbon cycle in the St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations. *Chemical Geology* 159:107-128.
- Blok, K., D.L. Greene, K. Gregory, T. Jaszay, T. Kashiwagi, M. Levine, M. McFarland, N. S. Prasad, L. Price, H.-H. Rogner, R. Sims, F. Zhou et P. Zhou, 2001. Technological and Economic Potential of Greenhouse Gas Emissions Reduction *In: Climate Change 2001: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, O. Davidson, R. Swart et J. Pan (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 758pp.

- Broecker, W.S. et T.H. Peng, 1974. Gas exchange rates between air and sea. *Tellus* 26:21-35.
- Cameron, E.M., G.E.M. Hall, J. Veizer et H.R. Krouse, 1999. Isotopic and elemental hydrogeochemistry of a major river system : Fraser River, British Columbia, Canada. *Chemical Geology* 122:149-169.
- Cubasch U., X. Dai, Y. Ding , D.J. Griggs , B. Hewitson, J.T. Houghton , I. Isaksen , T. Karl , M. McFarland , V.P. Meleshko , J.F.B. Mitchell , M. Noguer , B.S. Nyenzi , M. Oppenheimer , J.E. Penner , S. Pollonais , T. Stocker et K.E. Trenberth, 2001. Technical summary *In*: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp.
- Duchemin, E., 2000. Hydroélectricité et gaz à effet de serre: évaluation des émissions et identification de processus biogéochimiques de production. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 312pp.
- Duchemin, E., M. Lucotte et R. Canuel, 1999. Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environmental Science & Technology* 33:350-357.
- Duchemin, E., M. Lucotte, R. Canuel et A. Chamberland, 1995. Production of the greenhouse gases CH₄ and CO₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region. *Global Biogeochemical Cycles* 9:529-540.

- Galy-Lacaux, C., R. Delams, G. Kouadio, S. Richard et P. Gosse, 1999. Long-term greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical forest regions. *Global Biogeochemical Cycles* 13:503-517.
- Hedges, J.I., J.R. Ertel, P.D. Quay, P.M. Grootes, J.E. Richey, A.H. Devol, G.W. Farwell, F.W. Schmidt et E. Salati, 1986. Organic carbon-14 in the Amazon River system. *Science* 231:1129-1131.
- Hélie J-F, C. Hillaire-Marcel et B. Rondeau, 2002. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River – isotopic and chemical constraint. *Chemical Geology* 186:117-138.
- Hillaire-Marcel, C., G. Bilodeau, L. Luther et L. Varfalvy, 2000. Rapport sommaire sur l'utilisation des isotopes stables aux fins de quantification des émissions de GES. Chaire de recherche en environnement Hydro-Québec/CRSNG/UQÀM, Université du Québec à Montréal, 16pp.
- Hoffert M.I., 1998. Energy implication of future stabilization of atmospheric CO₂ content. *Nature* 395:881-884.
- Huttunen, J.T., T.S. Väisänen, S.K. Hellsten, M. Heikkinen, H. Nykänen, H. Jungner, A. Niskane, M.O. Virtane, O.V. Lindqvist, O.S. Nenonen et P.J. Martikainen, 2002. Fluxes of CH₄, CO₂, and N₂O in hydroelectric reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland. *Global Biogeochem Cycles* 16:1-17.
- IPCC, 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. J. T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K.

- Maskell, and C.A. Johnson (eds.) Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 881pp.
- Ittekkot, V. et R. Afrain, 1986. Nature of particulate organic matter in the Indus, Pakistan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50:1643-1653.
- Kelly, C.A., J.W.M. Rudd, R.A. Bodaly, N.P. Roulet, V.L. St. Louis, T.R. Heyes, T.R. Moore, S. Shiff, R. Aravena, K.J. Scott, B. Dyck, R. Harris, B. Warner et G. Edwards, 1997. Increase in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir. *Environmental Science and Technology* 35:1334-1344.
- Kendall, C., S.R. Silva et V.J. Kelly, 2001. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrological Processes* 15:1301-1346.
- Ludwig, W., 1997. Continental erosion and river transport of organic carbon to the world's oceans. Thèse de Doctorat Ecole et observatoire des sciences de la terre, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg. 196pp.
- Luther, L., 2000. Suivi isotopique ($^{13}\text{CO}_2$) du métabolisme du carbone et des émissions de CO_2 dans un réservoir hydroélectrique du Nouveau Québec. Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Montréal, 79pp.
- Mariotti, A., F. Gadel, P. Giresse et Kinga-Mouzeo, 1991. Carbon isotope composition and geochemistry of particulate organic matter in the Congo River (Central Africa) : Application to the study of Quaternary sediments off the mouth of the river. *Chemical Geology* 86:345-357.

- Matthews, C.J.D., V.L. St-Louis et R.H. Hesslein, 2003. Comparison of three techniques used to measure diffusive gas exchange from sheltered aquatic surfaces. *Environmental Science & Technology* 37:772-780.
- Meybeck, M. 1993. Riverine transport of atmospheric carbon : sources, global typology and budget. *Water, Air, and Soil Pollution* 70:443-463.
- Meybeck, M., 1982. Carbon , nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science* 282:401-450.
- Milliman, J.D., X. Qinchun et Y. Zuosheng, 1984. Transfer of particulate organic carbon and nitrogen from the Yangtze River to the ocean. *American Journal of Science* 284:824-834.
- Pocklington, R. et F.C. Tan, 1987. Seasonal and annual variations in the organic matter contributed by the St. Lawrence River to the Gulf of St. Lawrence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51:2579-2586.
- Richey, J.E., J.T. Brock, R.J. Naiman, R.C. Wissman et R.F. Stallard, 1980. Organic carbon :oxidation and transport in the Amazon river. *Science* 207:1348-1350.
- Rondeau, B., D. Cossa, P. Gagnon et L. Bilodeau, 2000. Budget and sources of suspended sediment transported in the St. Lawrence River, Canada. *Hydrological Processes* 14:21-36.
- Rudd, J.W., R. Harris, C.A. Kelly et R.E. Hecky 1993. Are Hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases? *Ambio* 22:246-248.
- Schlünz, B. et R.R. Schneider, 2000. Transport of organic carbon to the oceans by rivers: re-estimating flux and burial rates. *International Journal Earth Sciences* 88: 599-606.

- Tan, F.C. et P.M. Strain, 1983. Sources, sinks and distribution of organic carbon in the St. Lawrence estuary, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47:125-132.
- Telang, S.A., R. Pocklington, A.S. Naidu, E.A. Romankevich, I.I. Gitelson et M.I. Gladyshev, 1991. Carbon and mineral transport in major North American, Russian Arctic, and Siberian rivers: the St. Lawrence, the Mackenzie, the Yukon, the Arctic Alaskan rivers, the Arctic Basin rivers in the Soviet Union, and the Yenisei *In*: SCOPE 42 Biogeochemistry of Major World Rivers, E.T. Degens, S. Kempe, & J.E. Richey [Eds.], Wiley, U.K, 382pp.
- Telmer, K.H. et J. Veizer, 1999. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspective. *Chemical Geology* 159:61-86.
- Victor D.G., 1998. Strategies for cutting carbon. *Nature* 395:837-838.
- Weissenberger, S., E. Duchemin, S. Houel, R. Canuel et M. Lucotte, 1999. Greenhouse gas emissions and carbon cycle in boreal reservoirs. In: Rapport annuel des activités de recherche 1998, Chaire de recherche en Environnement Hydro-Québec – CRSNG – UQÀM, 136-152.
- Yang, C., K. Telmer et J. Veizer, 1996. Chemical dynamics of the St-Lawrence riverine system : $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:851-866.

CHAPITRE 1

SOURCES, CYCLE SAISONNIER ET FLUX DE CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE ET DISSOUS DANS LE FLEUVE SAINT-LAURENT: APPROCHE ISOTOPIQUE

SOURCES, SEASONAL CYCLING AND FLUXES OF PARTICULATE AND DISSOLVED ORGANIC CARBON IN THE ST. LAWRENCE RIVER: ISOTOPIC APPROACH

Article devant être soumis à la revue *Global Biogeochemical Cycles*.

J.-F. Hélie et C. Hillaire-Marcel

Université du Québec à Montréal – Centre GEOTOP-UQÀM -McGill,
C.P.8888 succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3P8.
courriel : d150200@er.uqam.ca

Abstract

We investigate sources, cycling and fluxes of both dissolved and particulate organic carbon in the St. Lawrence River from its source (the Great Lakes outlet) to its estuary, as well as in two of its tributaries. Special attention is given to seasonal patterns by using data collected on a bi-monthly basis from mid-1997 to late 2001. Concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ measurements of dissolved inorganic carbon (DIC), dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC) as well as elemental DOM- and POM-C:N ratios are used to calculate carbon fluxes and to discriminate aquatic vs. terrigenous sources. In the St. Lawrence River itself, POC is mainly of aquatic origin and is depleted in ^{13}C by roughly 13‰ vs. dissolved CO_2 . In the Ottawa River, St. Lawrence River's most important tributary, POM seems to be mainly terrigenous. In a small tributary of the St. Lawrence River, POM is aquatic in summer and terrigenous in winter. DOM seems to be terrigenous at all sampling sites with some influence of DOM derived from aquatically produced POC in summer in the St. Lawrence River at the outlet of the Great Lakes as well as one of its small tributaries. Flux calculations suggest that DOC is heavily degraded in the riverine portion of the St. Lawrence system in summer and fall. On a yearly basis, the DOC losses represent about 10% of DOC exports to the estuary. The St. Lawrence River annually exports 1.38×10^{12} g of DOC (2000-2001), 0.11×10^{12} g of POC (average for 1999 and 2000) and 5.4×10^{12} g of DIC into its estuary. Finally, carbon fluxes from the St. Lawrence River to its estuary can be estimated from water discharge rates.

1. Introduction

As reported in literature, world rivers annually carry between 30 and $1000 \cdot 10^{12}$ g of organic carbon to the ocean [Schlünz and Schneider, 2000]. Though recent studies indicate a narrower range of values from 300 to 500×10^{12} gC yr⁻¹, actual estimates for annual organic carbon discharges from rivers to the ocean are still poorly constrained. This is due to calculation methods that usually consist in extrapolating the total world river water discharge from annual organic carbon loads from large tropical rivers (e.g. the Amazon). The St. Lawrence, however, differs from such major rivers in its water source. The Great Lakes annually supply about 80% of the river's water discharge to its outflow at the estuary (St. Lawrence Centre – Environment Canada, unpublished data), and have a mean water retention time of more than one hundred years (L. Superior: 173 yrs; L. Michigan: 62 yrs; L. Huron: 21 yrs; L. Erie: 2.7 yrs; and L. Ontario: 7.5 yrs; Quinn [1992]). As a result, the river carries low concentrations of suspended particulate matter (SPM) but relatively high concentrations of dissolved substances [Rondeau *et al.*, 2000].

Previous organic carbon cycle assessments in the St. Lawrence River include work done by Barth *et al.* [1998] and Barth and Veizer [1999]. These studies focused on the sources of organic carbon in small ecosystems of the St. Lawrence River near Cornwall (see Figure 1, #3) at the Lake Ontario outlet, and therefore do not reflect a global organic carbon cycle in the St. Lawrence River. Work by Pocklington and Tan [1987] in the St. Lawrence River at Quebec City near its outlet suggests that particulate organic carbon (POC) is mainly aquatically produced within the river during the summer and has a prominent terrestrial source during spring and fall. They calculated a total organic carbon

(i.e. dissolved and particulate carbon) flux from the St. Lawrence River to the ocean of $1.83 \pm 0.50 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{yr}^{-1}$. They also claim that particulate organic carbon (POC) concentration is positively correlated to discharge rates. However, they did not provide a source for dissolved organic carbon (DOC), which is more abundant than POC, nor did they look into dissolved inorganic carbon (DIC) as a possible yearly source of POC and/or DOC in the St. Lawrence River, neither at degradation rates of DOC in the riverine system. In addition, in order to define $\delta^{13}\text{C}$ -POC signatures, any study should provide information about $\delta^{13}\text{C}$ -DIC signatures [Mook and Tan, 1991]. A more comprehensive analysis of all forms of carbon (DIC, DOC and POC) was therefore needed to assess the sources of organic carbon in the St. Lawrence River. This has been one of the objectives of the present study that also aims at providing data for both annual DOC and POC fluxes from the St. Lawrence River into its estuary. Finally, we intend to document the cycling of organic carbon (dissolved and particulate) in the St. Lawrence River and two of its tributaries, with special attention given to seasonal patterns. Sources and cycling of DIC in the St. Lawrence River have already been discussed by *Hélie et al.* [2002] using data from the same sampling sites and sampling interval as in the present study. We will thus focus here on the POC and DOC issues.

2. Material and methods

2.1. Sampling sites

The St. Lawrence system drains a large eastern Canada catchment and discharges into the northern Atlantic Ocean. Its watershed includes Precambrian rocks of the Canadian

Shield, metamorphic rocks of the Appalachians and sedimentary rocks (mostly Paleozoic carbonate) of the Great Lakes and the St. Lawrence Lowlands (Figure 1). Vegetation in the watershed is dominated by mixed forest and boreal forest assemblages, where C3 plants dominate. However, farming is very extensive in the lowlands, which could contain vegetation that uses the C4 photosynthetic pathway. With an area of 1,610,000 km², the watershed of the St. Lawrence-Great-Lakes system is the 3rd largest in North America and ranks 13th in the world [*St. Lawrence Centre*, 1996]. At Quebec City, the end of the riverine section of the St. Lawrence system, the river draws water from 1,153,000 km² (>70%) of the total watershed area. The 550-km riverine portion of the St. Lawrence system takes its source at the Lake Ontario outlet and discharges into its estuarine portion near Quebec City (Figure 1). This riverine portion is enlarged into three riverine lakes, the largest being Lake St. Pierre between Montreal and Quebec City (Figure 1, #4). Sampling has been performed at four sites, two on the St. Lawrence River and two on its tributaries. A pumping facility of the City of Montreal (Charles-J.-des-Baillets pumping station), is used as one of the four sampling sites. There, the water is collected in the central part of the South Channel of the St. Lawrence (Figure 1, station A), and represents essentially the outflow from Lake Ontario (Figure 1) [*St. Lawrence Centre*, 1996; *Hélie et al.*, 2002]. Therefore, this site is used to constrain inputs from the Great Lakes into the St. Lawrence River.

In a similar fashion, the second sampling site, located on the St. Lawrence River at Quebec City (Figure 1, station B), is used to define the output signal of the river into its estuarine portion. The fluvial section actually ends slightly upstream, near Portneuf (Figure

1, #2). However, at Portneuf, the water masses originating from major tributaries are still not completely mixed with those from the Great Lakes [*St. Lawrence Centre*, 1996; *Frenette et al.*, 1989]. The Quebec City site was therefore preferred. It also offers the advantage of easy sampling and in situ measurements due to the presence of a permanent pumping facility in the city of Levis, located on the southern bank of the river right across from Quebec City. Water collected at this pumping facility is representative of the well mixed water flowing in the St. Lawrence River near Quebec City (*Rondeau*, 1999). Because of potential tidal influence at this site, samples were taken two hours before low tides to ensure that they would not be mixed with brackish waters from the estuary and that sampled waters were representative of the St. Lawrence River at its outlet to the estuary (*Rondeau*, 1999).

The third sampling site is located on the Ottawa River at the location of a hydroelectric dam (Figure 1, station C) operated by Hydro-Québec. With its 149,000 km² watershed area [*Telmer and Veizer*, 1999], the Ottawa River is the largest tributary of the St. Lawrence. Its drainage basin is essentially composed of Precambrian gneisses, but Paleozoic carbonates are present near the mouth of the river.

The fourth sampling site is located in the city of Terrebonne (Figure 1, station D), on the Mascouche River, a small tributary of the St. Lawrence. This river was chosen because it drains a carbonate sub-basin of the Paleozoic platform of the St. Lawrence Lowlands [*Globensky*, 1987].

2.2. Sampling period

The sampling program was initiated in June 1997; however, sampling for characterization of particulate organic carbon (POC) began in July 1998 and for dissolved organic carbon (DOC), in July 2000. Here we present analytical results from the beginning of the sampling program until the end of October 2001. Each sampling site was visited every two weeks. *Schlesinger and Melack* [1981] insist that it is very important to closely observe the spring snowmelt event, when organic carbon fluxes can be larger than at any other time of the year. Therefore, during the spring snowmelt event, sampling sites were visited every week, except for the spring of 1998, to ensure a better record of organic carbon, chemical and outflow changes.

2.3. Sampling procedures

At the Montreal pumping station, samples were recovered directly at the pipe outlet for the water supply, which is untreated. At Quebec City, samples were collected from the well of the pumping facility in Levis, using an all Teflon™ pump. At the other two sites, 10 litre plastic containers were used to collect water directly from the central part of the river stream. Water samples for ^{13}C measurements of total dissolved inorganic carbon (DIC) were recovered in dark-coloured glass bottles capped with Polyseal™ cone-shaped caps and stabilized with a pinch of solid mercury chloride (HgCl_2) to prevent bacterial or algal activity. Bottles were filled completely (without any air left) to avoid exchanges with ambient air CO_2 , then stored at 4°C until further analysis. The 1998 samples were recovered in high-density polyethylene Nalgene™ bottles and stabilized with 10 to 15 drops of HgCl_2 .

– 0.1 M. SPM was recovered on pre-combusted, acidified and pre-weighed glassfiber filter with a pore size of 0.3 μm (Whatman EPM2000TM) for the analysis of ^{13}C of POC and SPM-C:N ratios. SPM retained on the filter was acidified with 0.3 M sulphuric acid to eliminate carbonates. Part of the filtrate was recovered in dark-coloured glass bottles for analysis of DOC concentration. Another part of the filtrate was recovered in 250 ml polyethylene cone-shaped centrifugation bottles and acidified with 12N hydrochloric acid (HCl) to eliminate DIC for the analysis of ^{13}C of DOC and C:N ratio of dissolved organic matter (DOM).

2.4. *In situ measurements*

Temperature ($^{\circ}\text{C}$) and pH were measured using a VWR 2000TM pH-meter. Replicate measurements of pH yielded a 1σ error of ± 0.03 pH unit. Alkalinity was measured using a Hach Digital TitratorTM and a VWR 2000TM pH-meter as described by *Hélie et al.* [2002]. Replicate measurements of alkalinities yielded a 1σ error of ± 0.005 meq L^{-1} . Conductivity was measured with a Hanna HI 8733TM conductimeter and reported in microsiemens cm^{-1} ($\mu\text{S cm}^{-1}$). Replicate measurements of specific conductivities yielded a 1σ error of ± 0.5 $\mu\text{S cm}^{-1}$. At Quebec City, temperature, pH and conductivity were measured with a HydrolabTM probe installed permanently in the well of the facility and calibrated during each visit.

2.5. *Laboratory measurements*

Isotopic analysis of the water samples were made in the stable isotope laboratory of the GEOTOP-UQAM-McGill Research Centre at the Université du Québec à Montréal.

Herein, we make use of $\delta^{13}\text{C}$ measurements and DIC, POC and DOC concentrations as well as elemental analysis of DOM and particulate organic matter (POM). [DOC] analysis were performed on a ShimadzuTM TOC-5000A and replicate measurements yielded a 1σ error of $\pm 0.05 \text{ mg L}^{-1}$. $\delta^{13}\text{C}$ -DIC measurements were determined following a procedure described by *Hélie et al.* [2002] for samples collected before September 1999. For samples collected after September 1999, 1 ml of sample water was inserted with a syringe through a septum in a 3 ml vial containing a few drops of phosphoric acid (H_3PO_4) and a helium atmosphere. Up to 50 samples were prepared and equilibrated for at least one hour in a rack heated at 40°C , after which they were analyzed by means of the technique described by *Bilodeau et al.* [2001]. Filters collected in the field were dried using desiccant under vacuum and weighed. Three aliquots of the sample were punched out and weighed in tin cups. Two were analyzed to obtain the weight percentage of carbon (%C) and nitrogen (%N) using an elemental analyzer (CEinstruments NC2500TM) to produce POM-C:N ratios (weight). The other was inserted in an elemental analyzer (CarloErba NA1500TM) coupled with a Micromass IsoprimeTM mass spectrometer in continuous flow mode (CF-IRMS) to provide ^{13}C -POC measurements. Samples collected in centrifugation bottles were freeze-dried completely. The remaining dried dissolved substances were analyzed to provide ^{13}C -DOC measurements using the same analytical technique as for POC. The unused portion of the freeze-dried substances were weighed in a tin cup and analyzed for %C and %N to provide C:N ratios for DOM in the same fashion as for POM. Replicate ^{13}C measurements from given samples yielded an overall analytical uncertainty of $\pm 0.1\%$ (1σ) using all methods,

and C:N ratios typically yield a $\pm 5\%$ (relative) uncertainty. All δ -values are reported in permil (‰) against V-PDB standard [Coplen, 1995].

2.6. Additional data and calculations

Discharge outflow values were supplied by the St. Lawrence Centre of Environment Canada. At Montreal, discharge rates were measured daily at the Lake St. François outlet (Figure 1, #5). At Quebec City, water discharge rates cannot be obtained directly due to tidal influence; water discharge rates were therefore calculated by adding, on a daily basis, the water discharge rates of all tributaries between Montreal and Quebec City to the water discharge rates at Montreal. Corrections were made to take into account the water transport time between Montreal and Quebec City [Rondeau *et al.*, 2000]. The water discharge rates of the Ottawa River, at Carillon, were provided by Hydro-Québec and measured directly at the dam. Water discharge rates are not available for the small Mascouche River.

Calculations of the DIC concentration and descriptions of the different species of DIC are provided by Hélie *et al.* [2002]. Uncertainty on DIC and $p\text{CO}_2$ calculations is estimated to be $\sim 1\%$ and 7% respectively when combining maximum vs. minimum values of temperature, pH and alkalinity. POC concentrations are obtained by multiplying the weight of sediment recovered on the filter to the %C provided by elemental analysis and dividing by the amount of filtered water. Uncertainty on POC calculations is estimated to be $\sim 5\%$ when combining maximum vs. minimum values of %C in the above calculation. Annual DOC and POC fluxes were calculated by interpolating bi-monthly flux data into daily

fluxes using the computer program KaleidagraphTM. Bi-monthly data were obtained by multiplying discharge rates and concentrations.

3. Results

3.1. Physico-chemical parameters

In situ and laboratory measurements as well as the parameters calculated for all four sampling sites are provided in background data (appendix 1- *annexe 1*). Water discharge rates of the St. Lawrence River at Montreal vary from 6,400 to 12,000 m³ s⁻¹ and average 7920 m³ s⁻¹ for the period from 1998 to 2001. At Quebec City, discharge rates vary from 7,780 to 20,590 m³ s⁻¹ and average 11,166 m³ s⁻¹ for the same period. At the Ottawa River outlet, discharge rates are much more variable, with values ranging from 575 to 7,200 m³ s⁻¹ and an average of 1715 m³ s⁻¹. Here, discharge rates during the spring snowmelt event can be up to 10-fold higher than during low water periods. In the Great Lakes–St. Lawrence region, the summer and spring of 2001 were respectively the driest and the 8th driest since 1948 [Anon., 2002]. Precipitations for that summer were anomalous, more than 25% below normal mean summer precipitations, a fact that was reflected in the discharge rates of the St. Lawrence River. Conversely, the summer of 2000 lists among the 10 wettest for the same period.

At all four sampling sites, water temperature values vary from 0 to 25°C, with a mean annual value of 10.3°C. pH values are higher in the St. Lawrence River at the Montreal site, where they average 8.25, and lower at Quebec City, where they average 7.83. The Ottawa

River shows the lowest values with a pH that averages 7.29. In the Mascouche River, pH values average 7.89, with higher values in summer and lower values in winter.

Measurements of specific conductivity (SC), alkalinity and DIC concentration show higher values in the Mascouche River, a tributary draining a carbonate sub-basin, than in the Ottawa River, a tributary draining a sub-basin formed mostly of migmatite. The St. Lawrence River, which is a mixture of waters from the Great Lakes and tributaries, shows SC, alkalinity and [DIC] values intermediate between those of the sampled tributaries. Higher SC, alkalinity and [DIC] values are measured at the Montreal sampling station, where water originates from the Great Lakes, than at Quebec City, where water is a mixture of the Great Lakes and the tributaries. SC, alkalinity and [DIC] are generally at minimum values during the spring snowmelt event at all sampling stations except the Ottawa River site, where maximum values are recorded during that period. Partial CO₂ pressure (pCO₂) is close to equilibrium with atmospheric CO₂ at the Montreal station (Figure 2). However, it is twice as high at Quebec City, where waters include inputs from tributaries with higher pCO₂ values than those of the St. Lawrence River. All sampling sites register higher pCO₂ values in winter than in summer.

3.2. Organic carbon: concentrations and elemental composition

Particulate organic carbon concentrations ([POC]) in the St. Lawrence River are higher at Quebec City (average=279 µg L⁻¹) than upstream at Montreal (average=78 µg L⁻¹; Figure 3). In the Mascouche River, [POC] are much higher (average=569 µg L⁻¹) than in the Ottawa River (average=182 µg L⁻¹). Generally, maximum [POC] are measured during

the spring snowmelt event and in late fall. A series of samples, from December 2000 to May 2001, was lost resulting in lack of [POC] and POM-C:N data for that time interval at all sampling sites. Dissolved organic carbon content ([DOC]) in the St. Lawrence and its tributaries is one order of magnitude higher than POC content. In the St. Lawrence River, [DOC] values, like [POC] values, are higher at Quebec City (average=3.85 mg L⁻¹) than upstream at Montreal (average=3.2 mg L⁻¹; Figure 4). DOC concentrations average 9.29 mg L⁻¹ in the Mascouche River and 6.30 mg L⁻¹ in the Ottawa River. [DOC] values vary throughout the year at all sampling sites, and are low in the summer and high in the spring. POM-C:N ratios in the St. Lawrence River are similar at Montreal and Quebec City in 1998 and 1999 (Figure 5). At Quebec City, POM-C:N values begin to rise in mid 1999 and remain slightly higher than at Montreal throughout 2000 and 2001 (Figure 5). The Ottawa River shows POM-C:N ratios similar to those measured in the St. Lawrence River at Montreal. However, in the Ottawa River, POM-C:N values show a strong seasonal cycle where winter values are high and summer ones are low. No seasonal cycle is observed in the St. Lawrence and Mascouche rivers.

DOM-C:N ratios in the St. Lawrence River average 10.6 and are lower than POM-C:N ratios for the year 2000 (Figure 6). In the Ottawa River, DOM-C:N ratios average 15 and climb as high as 24, much higher than the POC values there as well as the DOM-C:N ratios in the St. Lawrence River. In the Mascouche River, DOM-C:N ratios average 7.4 and are lower than POM-C:N ratios. Some abnormally low DOM-C:N values were measured in the St. Lawrence and Mascouche rivers (<4). Such low C:N ratios can only be found in proteins and bacterial cells [Rostad and Daniel, 1997] which would have to account for all

DOM measured in these samples. This is very unlikely. However, high nitrate and nitrite concentrations are measured in the St. Lawrence River. A comparison of nitrate and nitrite concentrations, measured on a weekly to bi-weekly basis from 1995 to 2000 (B. Rondeau, personal communication), to the total nitrogen concentration measured here in dissolved samples suggest that more than half the nitrogen used to calculate DOM-C:N ratios is of inorganic origin. Here, DOM samples were collected, filtered, acidified and totally dried using freeze-drying techniques. As a result, dissolved inorganic nitrogen (DIN e.g. nitrate and nitrite) present in sampled waters are included in total nitrogen measurements and contribute to artificially lower DOM-C:N ratios. Since the St. Lawrence and Mascouche rivers flow in intensively farmed terrains, and the Ottawa River flows mainly in forested terrains, DIN are likely to affect DOM-C:N ratios in the St. Lawrence and Mascouche rivers samples more than in the Ottawa River. In fact, since nitrate and nitrite concentrations were measured in the St. Lawrence River at Quebec City, a rough correction can be applied (Figure 6). After such a correction, DOM-C:N ratios at Quebec City would average 24. The same can be expected for Montreal samples since nitrate concentrations should not be different in Montreal than at Quebec City [Yang *et al.*, 1996]. Dissolved inorganic nitrogen (DIN) content is likely to be higher in the Mascouche River since it flows exclusively in intensively farmed terrains. As a result, DOM-C:N ratios are also likely to be largely under-estimated in the Mascouche River samples.

3.3. Isotopic measurements

In the St. Lawrence River, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ (dissolved) values vary from -19.54 to -7.86‰ at Quebec City and from -15.66 to -7.49‰ at Montreal (Figure 7). Here, low values are measured during winter as well as the spring snowmelt event and high values are measured at the end of the summer and in early fall. In the Ottawa River, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ values vary from -23.28 to -13.60‰, showing no clear seasonal patterns. In the Mascouche River, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ values vary from -26.52 to -16.60‰, with lower values in winter. In the St. Lawrence River, $\delta^{13}\text{C-POC}$ values average -24.88‰ at Quebec City and -24.61‰ upstream at Montreal. In the tributaries, $\delta^{13}\text{C-POC}$ values are lower than in the St. Lawrence River, averaging -29.16‰ in the Ottawa River and -28.78‰ in the Mascouche River. As with $\delta^{13}\text{C-CO}_2$, $\delta^{13}\text{C-POC}$ values are low in the St. Lawrence River during the spring snowmelt event and high at the end of the summer. In fact, seasonal variations in $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ are similar to those of $\delta^{13}\text{C-POC}$ (Figure 7). In the Ottawa River, $\delta^{13}\text{C-POC}$ values do not show any seasonal trend. In the Mascouche River, high $\delta^{13}\text{C-POC}$ values correspond to low $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ values and vice versa.

In the St. Lawrence River, $\delta^{13}\text{C-DOC}$ values average -26.49‰ at Quebec City and -26.25‰ at Montreal (Figure 8). In the Ottawa River, they average -26.80‰ and in the Mascouche River, -27.56‰. In the St. Lawrence River at Montreal, low $\delta^{13}\text{C-DOC}$ values are measured during the spring snowmelt event and high values are measured in summer. At Quebec City as well as in the Ottawa River, no seasonal trend for $\delta^{13}\text{C-DOC}$ was observed. In the Mascouche River, low values are measured in summer and high values are

measured in winter. Overall, $\delta^{13}\text{C}$ -DOC seasonal variations are insignificant compared to $\delta^{13}\text{C}$ -POC variations.

4. Discussion

4.1. Organic carbon geochemistry in the St. Lawrence River

[POC] variability is reduced throughout the year, in the St. Lawrence River, at Montreal due to the long residence time of water in the Great Lakes. Particulate matter is trapped in sediments or recycled in the water column and seasonal variations are buffered. Nevertheless, slight increases in [POC] are observed at the end of fall, and occasionally just before the spring snowmelt event (Figure 3A). At Quebec City, [POC] also rises during fall and the spring snowmelt event. These [POC] peaks could be due to enhanced productivity measured at the same periods in the St. Lawrence River [*St. Lawrence Centre*, 1996]. These blooms are likely due to additional nutrients added to the river by increased runoff at the end of fall and during the spring snowmelt event. [POC] values in the Mascouche River are highly variable throughout the year. In the summer and early fall, they average 300 to 400 $\mu\text{gC L}^{-1}$ and can increase 3- to 5-fold in late fall as well as during the spring snowmelt event (Figure 3B). The higher [POC] values are likely to be due to the breakdown of aquatic plants just before snowfall and to topsoils being washed out at the beginning of spring thawing. They could also be due to enhanced primary productivity induced by higher runoff as described for the St. Lawrence River. In the Ottawa River, [POC] values are lower and show smaller variations than in the Mascouche River, probably because of the

abundance of dams along the river. Higher [POC] values are also measured during the spring snowmelt event, probably due to processes as described for the Mascouche River (Figure 3B). Nevertheless, a direct correlation exists between water discharge rates and [POC] in the St. Lawrence River at Quebec City (Figure 9A), as already observed by *Pocklington and Tan* [1987]. However, if these authors described this direct correlation as strong, we can only describe it as slight (St. Lawrence River at Quebec City $R^2=0.29$; Figure 9A).

Higher [DOC] values in the Mascouche River than in the Ottawa and St. Lawrence rivers suggest major inputs from thick organic soils used mainly for farming in the small catchment basin. Spring thawing intensively leaches DOC from soils, which is reflected in the peak DOC concentrations measured during the spring snowmelt event. Low DOC contents in summer (Figure 4) could be the result of lesser runoff water leaching of DOC from soils. In the Ottawa River, variations are similar to those of the Mascouche River, though smaller. The lowest [DOC] values are found in the St. Lawrence River at Montreal, again due to low DOC contents in the Great Lakes. Seasonal variations in [DOC] are reduced, again, due to the "buffering" capacity of the Great Lakes. At Quebec City, [DOC] and their seasonal variations are slightly higher than at Montreal, due to DOC inputs from tributaries. As for [POC], there is a slight direct correlation between [DOC] values and water discharge rates in the St. Lawrence River at Quebec City (Figure 9B).

As already observed by *Hélie et al.* [2002], [DIC] in the St. Lawrence River are relatively invariant throughout the year which translates into a poor relationship with water discharge rates at Quebec City (Figure 9C). Histograms of carbon concentrations are given

for each of the measured carbon forms (POC, DOC and DIC) in Figure 9. The relatively narrow modes of concentrations for each carbon form could explain the poor relationship between carbon concentration and water discharge rates in the St. Lawrence River at Quebec City.

4.2. Isotopic and elemental constraints on organic carbon sources in the St. Lawrence River

In natural fresh waters, particulate organic carbon originates mainly from 2 sources: terrestrially and aquatically photosynthesized organic matter (OM). They can, in theory, be distinguished based on the ratio of organic carbon to nitrogen (C:N ratio). Terrestrially derived OM has C:N ratios over 20, whereas aquatic organisms produce OM with C:N between 4 and 10 [Meyers, 1994]. However, bacteria are known to lower C:N ratios of OM in soils by mineralizing nitrogen and respiring carbon into CO₂ [Amelung *et al.*, 1998; Guggenberger *et al.*, 1994; Oades, 1989; Sollins *et al.*, 1984]. Thus, the smaller the grain size, the smaller the C:N ratio of OM [Amelung *et al.*, 1998; Guggenberger *et al.*, 1994; Catroux *et Schnitzer*, 1987]. Measurements of C:N ratios in clay size sediment of soils often yield values around 10 [Amelung *et al.*, 1998; Guggenberger *et al.*, 1994; Catroux *et Schnitzer*, 1987]. Hence, terrestrially derived OM loses part of its high C:N imprint when degraded by bacteria. Nevertheless, relatively high C:N ratios have been measured in the St. Lawrence Lowlands' loose Podzolic B horizons (C:N between 23 and 28; Pagé and Guillet [1991]) and in soils of the Canadian Shield in Ontario (C:N between 12 and 33; Koch and Kay [1987]). In addition, vascular aquatic plants (macrophytes) show C:N ratios

ranging from 10 to 30 [Kendall *et al.*, 2001]. It is therefore very difficult, in reality, to distinguish terrestrial from aquatic OM solely on the basis of C:N ratio measurements.

The carbon isotopic composition of OM can also be used to discriminate OM sources, but here again, this method cannot always provide unequivocal signatures. Plants use 2 major pathways to convert CO₂ and water into organic matter with distinct isotopic separation factors: the Calvin and Hatch-Slack cycles [e.g., Meyers and Ishiwatari, 1993]. Most plants in the study region follow the Calvin cycle, thus resulting in strongly ¹³C depleted OM (~-27‰; Deines [1980]). However, corn, abundant in agricultural sectors of the St. Lawrence Lowlands, follows the Hatch-Slack cycle [Bender, 1971] and can therefore occasionally yield terrigenous OM with higher δ¹³C values (~-13‰; Deines [1980]). Similarly, sparse occurrences of aquatic plants following the Hatch-Slack cycle have been reported in the St. Lawrence system (e.g., *Spartina* sp.; Rousseau [1974]). However, their distribution appears to be restricted to marshy areas, particularly in the estuarine section, and should not represent a major component of the carbon cycle here. If terrestrial plants use air CO₂, which has a mean δ¹³C value of -8‰ [anon., 2001], aquatic plants use dissolved CO₂, which has more variable δ¹³C values. They range from -7.49 to -26.52‰ in the area (appendix 1). Therefore, the isotopic composition of OM will strongly depend upon that of its source of inorganic carbon. If terrestrial OM generally depicts lower δ¹³C values than aquatic OM, anomalies may be encountered due to the large array of δ¹³C values found in dissolved CO₂. In addition, it has been shown that aquatic photosynthetic organisms produce ¹³C-depleted OM with a fractionation of about 25‰ from ambient dissolved CO₂- δ¹³C values in waters of high CO₂ content [Rau *et al.*, 1996]. Therefore, the

use of ^{13}C -OM signatures to identify aquatic vs. terrestrial production is largely site specific. However, in most cases it provided a relatively sensitive indicator of their ratio in riverine OM fluxes [e.g. *Rau, 1978; Barth, 1998*].

4.2.1. Particulate organic carbon

In the St. Lawrence River at both Montreal and Quebec City, $\delta^{13}\text{C}$ -POC values are high during summer, rising to around -22‰. These summer $\delta^{13}\text{C}$ -POC fall within reported values of marine plankton [*Prahl et al., 1980; Tan and Strain, 1983*]. In winter, $\delta^{13}\text{C}$ -POC values drop to around -27‰ at both sites, and match the mean carbon isotopic composition of terrestrial OM following the Calvin cycle. Thus, it appears that OM in the St. Lawrence River is mainly aquatic in summer and terrigenous in the late fall, winter and early spring. This seasonal pattern of POC sources in the St. Lawrence River was already observed by *Pocklington and Tan [1987]*. However, interestingly, as shown by the present dataset, seasonal trends in $\delta^{13}\text{C}$ -POC values of the St. Lawrence River at both Montreal and Quebec City match those of $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 ; Figure 10). In fact, a direct linear relationship is generally observed between $\delta^{13}\text{C}$ -POC and $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 values in the St. Lawrence River at both Montreal and Quebec City (Figure 11). Both sampling sites in 1999 and 2000 depict strong correlation coefficients between these values. In 1998, sampling of $\delta^{13}\text{C}$ -POC started only in August resulting in a lack of data that does not permit us to document their relationship during this year.

Nevertheless, two possible explanations can be given for the direct relationship between $\delta^{13}\text{C}$ values of POC and dissolved CO_2 : 1) POC is mainly autotrophically

produced in situ all year round from dissolved CO₂; or 2) terrestrially derived OM is degraded in the river and dissolved CO₂ inherits its low ¹³C signature. However, [POC] is close to two orders of magnitude lower than [DIC] in the river. Its total degradation would result here in a negligible <1‰ isotopic shift. POC is most likely to be mostly aquatic in origin all year long. As a matter of fact, bi-monthly measurements of Chlorophyll-a, performed in the St. Lawrence River at Quebec City by the St. Lawrence Centre of Environment Canada, confirm that autotrophic organisms are active all year long, even though they are less active during winter (B. Rondeau personal communication). Here, POM-C:N ratios average 9.0 and 10.3 at Montreal and Quebec City respectively. These values could reflect a mixture of phytoplankton (C:N ~ 6.6 – Redfield ratio) and macrophytes (C:N = 10 to 30). Higher POM-C:N ratios measured at Quebec City could reflect higher proportions of macrophyte debris rather than terrestrial debris. Because tributary POC is depleted in ¹³C compared to the St. Lawrence River (-29.16‰ for Ottawa R. and -28.78‰ for Mascouche R. compared to -24.75‰ for the St. Lawrence R.), a strong input of tributary POC would result in a depletion in ¹³C of POC in the St. Lawrence at Quebec City compared to upstream at Montreal. This depletion is not observed. In fact, winter δ¹³C-POC values at Quebec City are slightly enriched in ¹³C compared to Montreal values. As a result, POM in the St. Lawrence River at Quebec City does not appear to be significantly influenced by tributary POM and it seems that POM from tributaries is either very rapidly and completely degraded in the St. Lawrence River before reaching the estuary or trapped in sediments of Lake S. Pierre or both.

Assuming that POM would be mainly aquatically produced from DIC, we can estimate isotopic separation factors (ϵ) between $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ and $\delta^{13}\text{C}$ of the autotrophically produced OM or POC ($\epsilon(\text{POC-CO}_2)$) in the St. Lawrence River by subtracting $\delta^{13}\text{C-POC}$ from the corresponding $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ at both Montreal and Quebec City (Figure 12). Results show that OM of riverine primary production is depleted in ^{13}C of about 14‰ vs. dissolved CO_2 during the warm season and by about 12‰ during the cold season, except in 2000, when the separation factor was slightly lower. *Tan and Strain* [1983] reported a separation factor value of 22‰ between total DIC and photosynthetically produced OM (vertical plankton tow samples) during summer in the St. Lawrence Estuary. When converted into a separation factor between dissolved CO_2 and photosynthetically produced OM, the data from *Tan and Strain* [1983] yield $\epsilon(\text{CO}_2\text{-OM})$ of 14‰ in summer, the same as reported here.

In the Ottawa River, $\delta^{13}\text{C-POC}$ values are the lowest observed, averaging -29.16‰, and do not show any clear seasonal trend. Here, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ data also fail to show any seasonal trend, and no correlation exists between $\delta^{13}\text{C}$ of POC and CO_2 . In this river, separation factors average 10‰, slightly lower than in the St. Lawrence River which could indicate that POM is mainly aquatically produced with some influence of terrestrial OM that would lower the ϵ value. However, in this tributary, DIC originates mainly from the degradation and oxidation of OM either from soils or within the river [*Hélie et al.*, 2002]. The low $^{13}\text{C-DIC}$ signature of OM oxidation is then moderately lost by enrichment from partial equilibrium with atmospheric CO_2 [*Hélie et al.*, 2002]. As a result, ϵ values could reflect this partial equilibrium with atmospheric CO_2 , and POM in the Ottawa River would

be mainly terrestrial in origin all year round. In addition, winter POM-C:N values match those of the lowest soil C:N ratios measured on the Precambrian Shield (~ 12 ; *Koch and Kay [1987]*) strongly suggesting that POM is terrestrial in origin. The lower POM-C:N ratios measured in summer could either reflect a higher proportion of aquatically produced OM or more intense degradation of terrestrially produced OM by bacteria. Consequently, in the Ottawa River, the balance of evidence seems to suggest that POM is mainly terrestrial in origin.

In the Mascouche River during the cold season, $\delta^{13}\text{C}$ -POC values are close to $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 values, at about -26‰ (Figure 7D), suggesting: i) that CO_2 in the river is derived from the oxidation of organic matter in surrounding soils and/or in the river itself, and ii) that winter-OM is essentially terrigenous. Conversely, during the warm season, POC is depleted in ^{13}C by 10 to 13‰ vs. dissolved CO_2 , suggesting that dissolved CO_2 present in the river is used by phytoplankton to produce most of the summer POC. Consequently, in summer, soil POM delivery to the river seems insignificant compared to POM produced within the river itself. POM-C:N values in samples are much variable showing large variations from one sample to the next (C:N ranging from 6 to 27) but without any seasonal trend. Low overall summer POM-C:N ratios are consistent with the prominence of aquatically produced POM, and high summer ratios could be due to high proportions of macrophyte debris which are very abundant in this small tributary. On the contrary, high winter POM-C:N ratios are consistent with prominent terrestrial inputs of soil POM and low winter ratios are likely to be the result of microbial activity that tend to lower C:N values as discussed previously [e.g. *Amelung et al.*, 1998; *Guggenberger et al.*, 1994; *Oades*, 1989; *Sollins et al.*, 1984].

As a result, POM-C:N ratios in the Mascouche River are consistent with sources indicated by isotopic signatures but cannot provide unequivocal indication about the relative contribution of these sources.

4.2.2. *Dissolved organic carbon*

The isotopic composition of DOC at all sampling sites varies little, remaining within a $\sim 2\text{‰}$ range. This suggests that $\delta^{13}\text{C}$ -DOC is "buffered" and that DOC probably has a longer residence time in the system than POC. It also suggests that the source of DOM is similar at all sampling sites. In the Ottawa River, $\delta^{13}\text{C}$ -DOC does not vary at all during the year, with values averaging $-26.8 \pm 0.2\text{‰}$, which is the average for terrestrial photosynthesized organic matter produced with the Calvin cycle. The standard deviation on this average is identical to the analytical uncertainty. This suggests that in the Ottawa River, DOC originates essentially from soils where $\delta^{13}\text{C}$ -DOC values are stable. In addition, annual DOM-C:N ratios average 15 with values as high as 24, confirming that DOC is derived from terrestrial OM. C:N values lower than 20 suggest intense microbial activity in soils. Nevertheless, these transformations do not completely erase the terrestrial imprint of DOM-C:N ratios. In the Mascouche River, $\delta^{13}\text{C}$ -DOC values are slightly lower during the warm season than during winter (Figure 8). Here, winter $\delta^{13}\text{C}$ -DOC values fall within the range of values in the Ottawa River, suggesting that DOC, like POC, originates mainly from soils. However, in summer, it appears that DOC derived from the degradation of low $\delta^{13}\text{C}$ aquatically produced POC mixes with terrestrially derived DOC. DOM-C:N ratios in this river are quite low. However, one should bear in mind that this area is intensively farmed and that

nitrate are present in the dissolved phase, which artificially lowers DOM-C:N ratios as discussed above. As a result, DOM-C:N ratios alone cannot be used to either confirm nor exclude DOM sources.

In the St. Lawrence River at Montreal, winter $\delta^{13}\text{C}$ -DOC values match those measured in the Ottawa River suggesting once again that winter DOC is terrestrial in origin. On the other hand, ^{13}C enriched summer values suggest that summer DOC derived from degraded ^{13}C enriched POC (aquatically produced) mixes with terrestrially derived DOC. High DOM-C:N ratios corrected for the presence of dissolved inorganic nitrogen (DIN) also suggest that DOM is mostly terrestrial in origin. Hence, surprisingly, all data suggest that in the St. Lawrence River at Montreal, DOM is mostly of terrestrial origin with some influence of aquatically produced OM in summer. Downstream, at Quebec City, $\delta^{13}\text{C}$ -DOC values do not show any significant seasonal variation and are sometimes similar to those measured upstream at Montreal and sometimes to those measured in the Ottawa River. Corrected C:N ratios (by removal of the influence of dissolved inorganic nitrogen - DIN), average 24 with maxima reaching 40 and nearly 60 (Figure 6), confirming that DOM in the St. Lawrence River at its outlet is mainly of terrestrial origin with a small influence of aquatically produced DOM (since $\delta^{13}\text{C}$ -DOC values are sometimes slightly enriched in ^{13}C towards $\delta^{13}\text{C}$ -POC values). Hence it seems that at all sampling sites, DOM is mostly of terrestrial origin even in the St. Lawrence River where water originates mainly from the Great Lakes and POM is mainly aquatically produced.

4.3. Carbon fluxes in the St. Lawrence River

Daily POC, DOC and DIC fluxes were interpolated from bi-monthly data using a computer program (KaleidagraphTM) in the St. Lawrence River at both Montreal and Quebec City as well as in the Ottawa River at its Carillon outlet. The results are presented in Table 1. POC fluxes could not be calculated for 2000-2001 because too many samples were lost. As a result, TOC (DOC + POC) fluxes could not be calculated and compared to those of *Pocklington and Tan* [1987]. Nevertheless, as already observed by *Pocklington and Tan* [1987], at all sampling sites, DOC fluxes are about 10 times higher than POC fluxes despite the fact that POC and DOC data come from different sampling years. In the St. Lawrence River, at Quebec City, POC fluxes are high in the spring and late fall, and low in winter and the end of summer (Figure 13), as are POC concentrations. Maximal seasonal fluxes are variable from one year to the next as shown by the 6 and 4 fold increases in respectively fall and spring POC fluxes from 1999 to 2000. It is therefore important to consider more than one year if one wants to assess POC discharge from the St. Lawrence River to its estuary. Here, POC from the Great Lakes (Montreal) and the Ottawa River may account for nearly 100% of the total POC discharge into the estuary during low water periods in winter and late summer, and as little as 10% in the spring and late fall high water periods. From isotopic and elemental data, we know that POC at Quebec City is aquatically produced all year round. Therefore, during these high water periods, in spring and late fall, POC from Lake St. Pierre, halfway between Montreal and Quebec City on the St. Lawrence River, could be washed out to the estuary and possibly account for the seasonal excess of POC at Quebec City.

DOC fluxes at Quebec City are high during the spring snowmelt event and low during other periods of the year (Figure 14). Here, daily DOC fluxes from the Great Lakes (Montreal) added to those of the Ottawa River exceed the export to the estuary by up to 1.1 times. Despite the fact that other tributaries add DOC to the St. Lawrence, DOC exports downstream Montreal are already much larger than the total export at Quebec City. One may thus conclude that part of DOC must be degraded and converted into CO₂ in the St. Lawrence River before reaching Quebec City, at least during summer and fall. This degradation must occur at very fast rates, since water from the Great Lakes takes only a few days to reach the estuary (2-3 day from Cornwall to Portneuf; *Frenette and Verette [1976]*). On the contrary, during winter, fluxes of DOC from the Great Lakes added to those of the Ottawa River account for less than 0.6 times the flux at Quebec City, suggesting a lesser DOC degradation during this season likely due to water temperatures near the freezing point.

The actual loss of DOC between Montreal and Quebec City, on an annual basis, can be estimated as follows:

$$\text{DOC loss} = \text{measured } F_{\text{DOC} - \text{Mtl}} + F_{\text{DOC} - \text{trib.}} - \text{measured } F_{\text{DOC} - \text{Qu}} \quad (1)$$

Where $F_{\text{DOC} - \text{Mtl}}$ is the measured flux of DOC in the St. Lawrence River at Montreal, $F_{\text{DOC} - \text{trib.}}$ is the flux of DOC of all tributaries between Montreal and Quebec City and $F_{\text{DOC} - \text{Qu}}$ is the measured flux of DOC in the St. Lawrence River at Quebec City. Since DOC fluxes from all tributaries are unknown, they will have to be approximated by multiplying the water discharge (Q_{trib}) of all tributaries between Montreal and Quebec City to their average DOC concentration. Water discharge from tributaries can be calculated by

subtracting those of the St. Lawrence River at Quebec City to those at Montreal. The average DOC concentration of tributaries can be estimated as follows:

$$[\text{DOC}]_{\text{trib}} = \frac{(\text{measured } F_{\text{DOC-Qu}} - \text{measured } F_{\text{DOC-Mtl}})}{Q_{\text{trib}}} \cong 7 \text{ mgC L}^{-1} \quad (2)$$

Using winter data when bacterial activity is assumed minimal, thus a conservative behavior of [DOC]. However, [DOC] are slightly higher in summer than in winter and some bacterial activity may occur in winter. Therefore, losses of DOC estimated from the above calculations represent minimum values. We estimate a $\pm 15\%$ uncertainty for [DOC] estimates in tributaries, in equation 2 (15% is the standard deviation of DOC concentrations in the St. Lawrence River at Montreal). Nevertheless, nearly a quarter of DOC entering the St. Lawrence River upstream Quebec City in summer and fall is apparently degraded and oxidized into CO_2 (Figure 15). As discussed previously, bacterial activity is likely to be minimal during winter. As a result, DOC entering the St. Lawrence River is probably entirely exported to the estuary in winter. In the light of these calculations, approximately $1.3 \pm 0.4 \times 10^{11}$ g of DOC (or $4.8 \pm 1 \times 10^5$ t of CO_2) from the St. Lawrence River is converted to CO_2 yearly. DOC oxidized in the St. Lawrence River represents yearly nearly 10% of the river's total DOC export to its estuary.

From Figure 9, it can be seen that [DIC] and [DOC] show a strong single modal distribution, but with a light negative [DIC] and positive [DOC] trend when plotted against outflow rates. [POC] shows a negative exponential distribution (Figure 9A) and a weak relationship with outflow rates. This is expected since we have shown that POM is mainly aquatically produced in this river and riverine autotrophic production is unlikely to be water

discharge dependent. As a consequence of these distributions of [DIC], [DOC] and [POC], their fluxes are proportional to water discharge rates, as illustrated by figure 16. The best fit equations linking instantaneous water discharge rates and carbon fluxes are as follows:

$$\text{POC flux} = [(1.4 \pm 0.2) \times Q] - [(1.2 \pm 0.2) \times 10^4] \quad (r^2 = 0.45, n = 51) \quad (3)$$

$$\text{DOC flux} = [(7.6 \pm 0.7) \times Q] - [(3.7 \pm 0.9) \times 10^4] \quad (r^2 = 0.82, n = 25) \quad (4)$$

$$\text{DIC flux} = (16.0 \pm 0.2) \times Q \quad (r^2 = 0.73, n = 87) \quad (5)$$

where n is the number of data points used to construct the relationship, Q is the instantaneous water discharge rate of the St. Lawrence River at Quebec City in $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ and fluxes are given in gC s^{-1} .

Both equations (3) and (4) show a negative Y-intercept that suggest negligible [POC] and [DOC] export to the estuary during low water discharge intervals. Due to the weak correlation observed, equation (3) can only provide a rough estimate of POC fluxes from water discharge rates at Quebec City. On the contrary, instantaneous fluxes of DOC and DIC seem to be better predicted from equations (4) and (5) respectively, and water discharge rates at Quebec City. However, one must use caution when using equation (4) to predict DOC discharge from the St. Lawrence River to its estuary. Data used to construct this relationship cover approximately 12 months which may or may not be representative of mean annual DOC discharge to the St. Lawrence River Estuary. Conversely, we are quite confident in using equation (5) to predict DIC discharge from the St. Lawrence River to its estuary since data used here cover four years with contrasted hydrological characteristics. For example, the summer of 2001 was the driest in the region in the last 50 years whereas the summer of 2000 was one of the 10 wettest for the same period [Anon., 2002]. In

addition, during the spring freshet of 1998 some of the highest instantaneous water discharge rates were recorded for the St. Lawrence River since 1932 (unpublished data, Environment Canada). As DIC and DOC fluxes differ by 1.5 and 1 order of magnitude respectively compared to POC fluxes (table 1), water discharge rates may provide a reasonable estimate for total carbon export into the estuary using equations (3) and (4). Since carbon concentrations seem to be relatively invariant throughout the year, fluxes can also be estimated from annual mean carbon concentrations and daily discharge rates at Quebec City. Annual fluxes calculated using this simple method are practically identical to fluxes interpolated between sampling days (Table 1), but with slightly larger errors (from 6 to 20% of the total flux).

5. Conclusion

Previous work on sources of organic carbon in the St. Lawrence River focused on the particulate phase. We now know that the St. Lawrence River exports 10 times more DOC than POC to its estuary. It is therefore important that sources of both POC and DOC be examined. DOC and POC sources are distinct in the St. Lawrence River, POC being mainly aquatic all year round, and DOC being mainly terrigenous in origin with some influence of DOC derived from aquatically produced POC, in summer. Furthermore, DOC appears to be partly degraded and converted into CO_2 in the St. Lawrence River between Montreal and Quebec City. This process would contribute significantly to the observation that pCO_2 exceeds equilibrium with atmospheric CO_2 at Quebec City [Hélie *et al.*, 2002]. On a yearly basis, the DOC loss represents nearly 10% of the total DOC export to the estuary. In

summer and fall, up to 25% of DOC entering the St. Lawrence River seems to be oxidized. In the Mascouche River, POC is aquatically produced during the warm season and terrigenous during the cold season. In contrast, DOC is mainly terrigenous with some influence of DOC derived from aquatically produced POC in summer. In the Ottawa River, both POC and DOC seem to be of terrestrial origin and aquatically produced OM appears to play a minor role even in summer. Elemental analysis (C:N ratios) and isotopic composition of organic carbon taken separately failed to differentiate terrigenous and aquatic sources in these aquatic systems. However, when combined and compared with isotopic compositions of dissolved inorganic carbon, they proved to be very useful source proxies for organic matter.

Finally, this work provides equations that allow first order estimates annual carbon fluxes to the St. Lawrence Estuary based on hydrological parameters. However, these equations have to be used with caution as only DIC discharge rates integrate extreme hydrological characteristics and that POC discharge rates seem to be only slightly dependent upon hydrological parameters. Nevertheless, the St. Lawrence River exported yearly between 0.10 and 0.13×10^{12} g of POC, about 1.38×10^{12} g of DOC and between 5.24 and 5.54×10^{12} g of DIC to its estuary during the sampled years.

Acknowledgements

This study was made possible by funding of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and the technical support of the St. Lawrence Centre of Environment Canada. We thank the technical personnel of the Stable Isotopes lab at the GEOTOP-UQÀM-McGill Research Centre. We also thank B. Rondeau from the St. Lawrence Centre of Environment Canada for consultations.

References

- Amelung, W., W. Zech, X. Zhang, R. F. Follett, H. Thiessen, E. Knox, and K.-W. Flach, Carbon, Nitrogen, and Sulfure Pools in Particule-Size Fractions as Influenced by Climate, *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 62, 172-181, 1998.
- Anonymous, Climate Trends and Variations Bulletin of the Meteorological Service of Canada (MSC) of Environment Canada,
[Http://www.msc.ec.gc.ca/ccrm/bulletin/national_e.cfm](http://www.msc.ec.gc.ca/ccrm/bulletin/national_e.cfm), 2002.
- Anonymous, Stable Isotopic Composition of Atmospheric Carbon Dioxide (^{13}C and ^{18}O), University of Colorado, Institute of Arctic and Alpine Research NOAA, Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, Carbon Cycle Group,
<ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/>, 2001.
- Barth, J. A. C., Controls of Near-Shore Ecosystems on the Biogeochemistry in the Upper St. Lawrence River near Cornwall (Omtario), Canada, PhD thesis University of Ottawa, 159pp.
- Barth, J. A. C., J. Veizer, and B. Mayer, Origin of particulate organic carbon in the upper St. Lawrence: isotopic constraint, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 162, 111-121, 1998.
- Barth, J. A. C. and J. Veizer, Carbon cycle in the St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations, *Chem. Geol.*, 159, 107-128, 1999.
- Bender, M. M., Variations in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of plants in relation to pathways of photosynthetic carbon dioxide fixation, *Phytochem.*, 10, 1239-1244, 1971.

- Bilodeau, G., C. Hillaire-Marcel, J.-F. Hélie, F. Fourel, L. Varfalvy, and S. Dudd,
Monitoring of atmospheric $^{13}\text{CO}_2$ over a hydroelectric reservoir in Quebec's boreal
region with a MultiFlowTM IRMS system, Application Brief 32 Micromass:
[Http://www.micromass.co.uk](http://www.micromass.co.uk), 2001.
- Catroux, G., M. and M. Schnitzer, Chemical, Spectroscopic, and Biological Characteristics
of Organic Matter in Particle Size Fractions Separated from an Aquoll, *Soil Sci. Soc.
Am. J.*, 51, 1200-1207, 1987.
- Coplen, T.B., Discontinuance of SMOW and PDB, *Nature*, 375, 285, 1995.
- Deines, P., The isotopic composition of reduced organic carbon. In *Handbook of
Environmental Isotope Geochemistry Vol. 1, The Terrestrial Environment, Part A*.
Elsevier Scientific Publishing Company: New York: 329-407, 1980.
- Frenette, M. and J.-L. Verette, Environnement physique et dynamique du fleuve Saint-
Laurent, *Revue de l'ingénieur*, 1, 13-24, 1976.
- Frenette, M., C. Barbeau, and J.-L. Verrette, Aspects quantitatifs, dynamiques et qualitatifs
des sédiments du Saint-Laurent, Projet de mise en valeur du Saint-Laurent.
Hydrotech Inc., Consultants for Environment Canada and the Government of
Quebec, 1989.
- Globensky, Y., Géologie des Basses-Terres du Saint-Laurent. Gouvernement du Québec,
Ministère de l'Énergie et des Ressources, Direction générale de l'Exploration
géologique et minérale. Rapport MM85-02, 1987.

- Guggenberger, G., B. T. Christensen, and W. Zech, Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignine and carbohydrate signature, *European Journal of Soil Sciences*, 45, 449-458, 1994.
- Hélie, J.-F., C. Hillaire-Marcel, and B. Rondeau, Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River – isotopic and chemical constraint, *Chem. Geol.*, 186, 117-138, 2002.
- Kendall, C.S. R. Silva and V. J. Kelly, Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river system across the United States, *Hydrol. proces.*, 15, 1301-1346, 2001.
- Koch, J. T. and B. D. Kay, Transportability of iodine in some organic soil materials from the Precambrian Shield of Ontario, *Can. J. Soil Sci.*, 67, 353-366, 1987.
- Meyers, P.A., Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter, *Chem. Geol.*, 114, 289-302, 1994.
- Meyers, P.A. and R. Ishiwatari, The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments, p 185-209, In *Organic Geochemistry*, edited by M.H. Engel and S.A. Macko, Plenum Press: New York, 185-211, 1993.
- Mook, W. G. and F. C. Tan, Stable carbon isotopes in river and estuaries, In SCOPE 42 – Biogeochemistry of major world rivers. J. Wiley, Chichester ; Toronto. 356 pp.
- Oades, J.M., An introduction to organic matter in mineral soils In *Minerals in Soil Environments*, Deuxième édition. J. B. Dixon et S. B. Weed. Madison éditeurs, Soil Science Society of America Book series: 1, 89-159, 1989.

- Pagé, F. and B. Guillet, Formation of loose and cemented B horizons in Podzolic soils: evaluation of biological actions from micromorphological features, C/N values and ^{14}C datings, *Can. J. Soil Sci.*, 71, 485-494, 1991.
- Pocklington, R. and F. C. Tan, Seasonal and annual variations in the organic matter contributed by the St. Lawrence River to the Gulf of St. Lawrence, *Geoch. Cosm. A.*, 51, 2579-2586, 1987.
- Prahl, F. G., J. T. Bennett, and R. Carpenter, The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington, *Geoch. Cosm. A.*, 44, 1967-1976, 1980.
- Quinn, F. H., Hydraulic residence times for the Laurentian Great Lakes, *J. Great Lakes Res.*, 18, 22-28, 1992.
- Rau, G. H., U. Riebesell, and D. Wolf-Gladrow, A model of photosynthetic ^{13}C fractionation by marine phytoplankton based on diffusive molecular CO_2 uptake, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 133, 275-285, 1996.
- Rau, G., Carbon-13 Depletion in a Subalpine Lake: Carbon Flow Implications, *Science*, 201, 901-902, 1978.
- Rondeau, B., D. Cossa, P. Gagnon, and L. Bilodeau, Budget and sources of suspended sediment transported in the St. Lawrence River, Canada, *Hydrological Processes*, 14, 21-36, 2000.
- Rondeau, B., Validation d'une station de référence pour le suivi de la qualité des eaux dans le Saint-Laurent à Québec. Environnement Canada - Région du Québec,

- Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-175, 1999.
- Rostad, C. E. and S. Daniel, Organic Carbon and Nitrogen Content Associated with Colloids and Suspended Particulates from the Mississippi River and Some of Its Tributaries, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3218-3225, 1997.
- Rousseau, C., Géographie floristique du Québec/Labrador. Distribution des principales espèces vasculaires, Les Presses de l'Université Laval, 1974.
- Schlesinger, W. H. and J. M. Melack, Transport of organic carbon in the world's rivers, *Tellus*, 33, 172-87, 1981.
- Schlünz, B. and R. R. Schneider, Transport of organic carbon to the oceans by rivers: re-estimating flux and burial rates. *International Journal of Earth Sciences*, 88, 599-606, 2000.
- Sollins, P., G. Spycher, and C. A. Glassman, Net nitrogen mineralization from light- and heavy-fraction forest soil organic matter, *Soil Biol. and Biochem.*, 16, 31-37, 1984.
- St. Lawrence Centre, State of the Environment Report on the St. Lawrence River, The St. Lawrence Ecosystem Vol. 1, Éditions MultiMondes, 1996.
- Tan, F. C. and P. M. Strain, Sources, sinks and distribution of organic carbon in the St. Lawrence Estuary, Canada, *Geoch. Cosm. A.*, 47, 125-132, 1983.
- Telmer, K. H. and J. Veizer, Carbon fluxes, pCO₂ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspective, *Chem. Geol.*, 159, 61-86, 1999.

Yang, C., K. Telmer and J. Viezer, Chemical dynamics of the St-Lawrence riverine

system : δD_{H_2O} , $\delta^{18}O_{H_2O}$, $\delta^{13}C_{DIC}$, $\delta^{34}S_{sulfate}$, and dissolved $^{87}Sr/^{86}Sr$, *Geoch. Cosm. A.*,
60, 851-866, 1996.

Table

Table 1. Annual water discharge and fluxes of POC, DOC and DIC in the St. Lawrence River at Montreal and Quebec City as well as in the Ottawa River. DOC fluxes could be calculated for a whole year only between 12 April 2000 to 12 April 2001.

		POC flux ($\cdot 10^{12} \text{gC} \cdot \text{yr}^{-1}$)	DOC flux ($\cdot 10^{12} \text{gC} \cdot \text{yr}^{-1}$)	DIC flux ($\cdot 10^{12} \text{gC} \cdot \text{yr}^{-1}$)	Water disch. ($\cdot 10^6 \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
1998	St.L. (Montreal)	-	-	4.74	2.98
	St.L. (Quebec C.)	-	-	6.68	4.39
	Ottawa R.	-	-	0.34	0.56
1999	St.L. (Montreal)	0.02	-	4.36	2.50
	St.L. (Quebec C.)	0.10	-	5.24	3.86
	Ottawa R.	0.01	-	0.43	0.68
2000	St.L. (Montreal)	0.02	-	4.76	2.87
	St.L. (Quebec C.)	0.13	-	5.54	4.09
	Ottawa R.	0.01	-	0.35	0.66
2000	St.L. (Montreal)	-	0.82	4.76	2.82
-	St.L. (Quebec C.)	-	1.38	5.51	3.94
2001	Ottawa R.	-	0.31	0.40	0.59
	error	$\pm 5\%$	$\pm 3\%$	$< \pm 0.2\%$	-

Figure captions

FIGURE 1. The watershed area of the Great-Lakes – St. Lawrence system with the Ottawa River (1). The striped rectangle is blown up in the bottom section and represents the study area with Portneuf (2), Cornwall (3), Lake St. Pierre (4), Lake St. Francois (5) and the 4 sampling stations: A is the Montreal sampling station; B is the Quebec City sampling station; C is the Ottawa River Sampling station; and D is the Mascouche River sampling station.

FIGURE 2. Seasonal variations in partial pressures of CO₂ (pCO₂). A) Variations in the St. Lawrence River, at Montreal and at Quebec City. B) Variations in the two tributaries, the Ottawa River and the Mascouche River. Dotted lines represent equilibrium with atmospheric CO₂ (370 µatm).

FIGURE 3. Seasonal variations in concentrations of particulate organic carbon. A) Variations in the St. Lawrence River, at Montreal and at Quebec City. B) Variations in the two tributaries, the Ottawa River and the Mascouche River.

FIGURE 4. Seasonal variations in concentrations of dissolved organic carbon at all sampling sites.

FIGURE 5. Seasonal variations in particulate organic matter C:N ratios. A) Variations in the St. Lawrence River, at Montreal and at Quebec City. B) Variations in the two tributaries, the Ottawa River and the Mascouche River.

FIGURE 6. Seasonal variations in dissolved organic matter C:N ratios at all sampling sites. The right-hand graph shows the importance of the corrections calculated for the Quebec City samples to take into account the presence of dissolved inorganic nitrogen in samples (see text).

FIGURE 7. Seasonal variations in $\delta^{13}\text{C}$ -CO₂ (dissolved) and $\delta^{13}\text{C}$ -POC. A) St. Lawrence River at Montreal; B) St. Lawrence River at Quebec City; C) Ottawa River; and D) Mascouche River.

FIGURE 8. Seasonal variations in $\delta^{13}\text{C}$ -DOC at all sampling sites.

FIGURE 9. Relationships between water discharge rates in the St. Lawrence River at Quebec City and the concentration of (A) particulate organic carbon concentrations, (B) dissolved organic carbon and (C) dissolved inorganic carbon. For each carbon form, a concentration histogram is also given.

FIGURE 10. Seasonal variations in $\delta^{13}\text{C}$ of particulate organic carbon and dissolved CO_2 in the St. Lawrence River at Montreal (A) and at Quebec City (B). For isotopic composition, a scale for CO_2 is on the left y-axis and a scale for POC is on the right y-axis.

FIGURE 11. Direct correlations between $\delta^{13}\text{C}$ -POC and $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 in the St. Lawrence River at Montreal (A) and Quebec City (B). The solid line is the regression fit for all data.

FIGURE 12. Separation factor (ϵ) between dissolved CO_2 and particulate organic carbon in the St. Lawrence River. A) Calculated from data at Montreal; and B) Calculated from data at Quebec City.

FIGURE 13. Seasonal variations in daily POC fluxes in the St. Lawrence River at Montreal and Quebec City as well as in the Ottawa River. Daily fluxes were calculated by interpolation of bi-monthly data.

FIGURE 14. Seasonal variations in daily DOC fluxes in the St. Lawrence River at Quebec City and at Montreal as well as in the Ottawa River. Daily fluxes were obtained by interpolation of bi-monthly data.

FIGURE 15. Seasonal variations in daily DOC loss in the St. Lawrence River between Montreal and Quebec City (from April 2000 to March 2001). The upper right hand graph

shows daily DOC losses as a percentage of the total DOC entering the St. Lawrence River system ($F_{\text{DOC-Mtl}} + F_{\text{DOC-trib}}$). Grey curves represent maximum and minimum DOC losses.

FIGURE 16. Relationships between the instantaneous water discharge rate in the St. Lawrence River at Quebec City and instantaneous fluxes of particulate organic carbon (A), dissolved organic carbon (B) as well as dissolved inorganic (C).

Figure 1

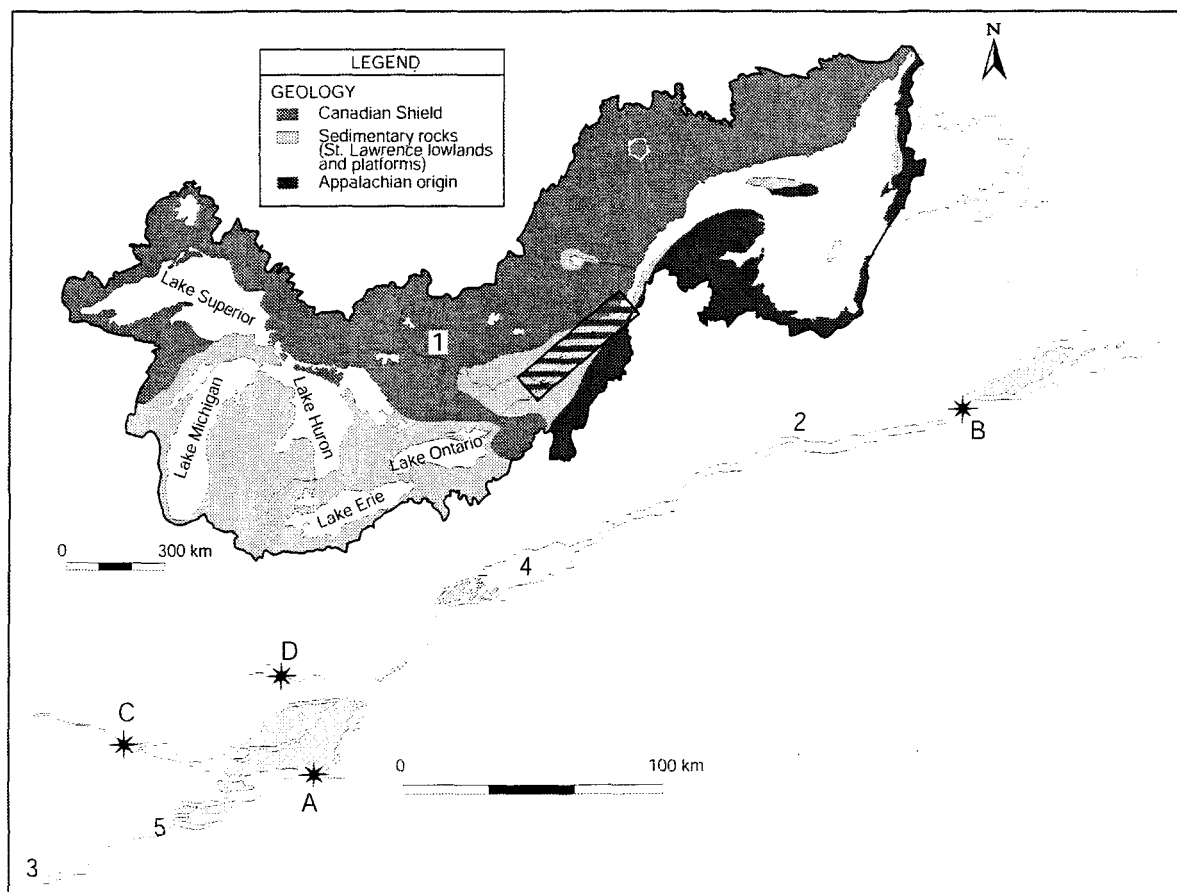


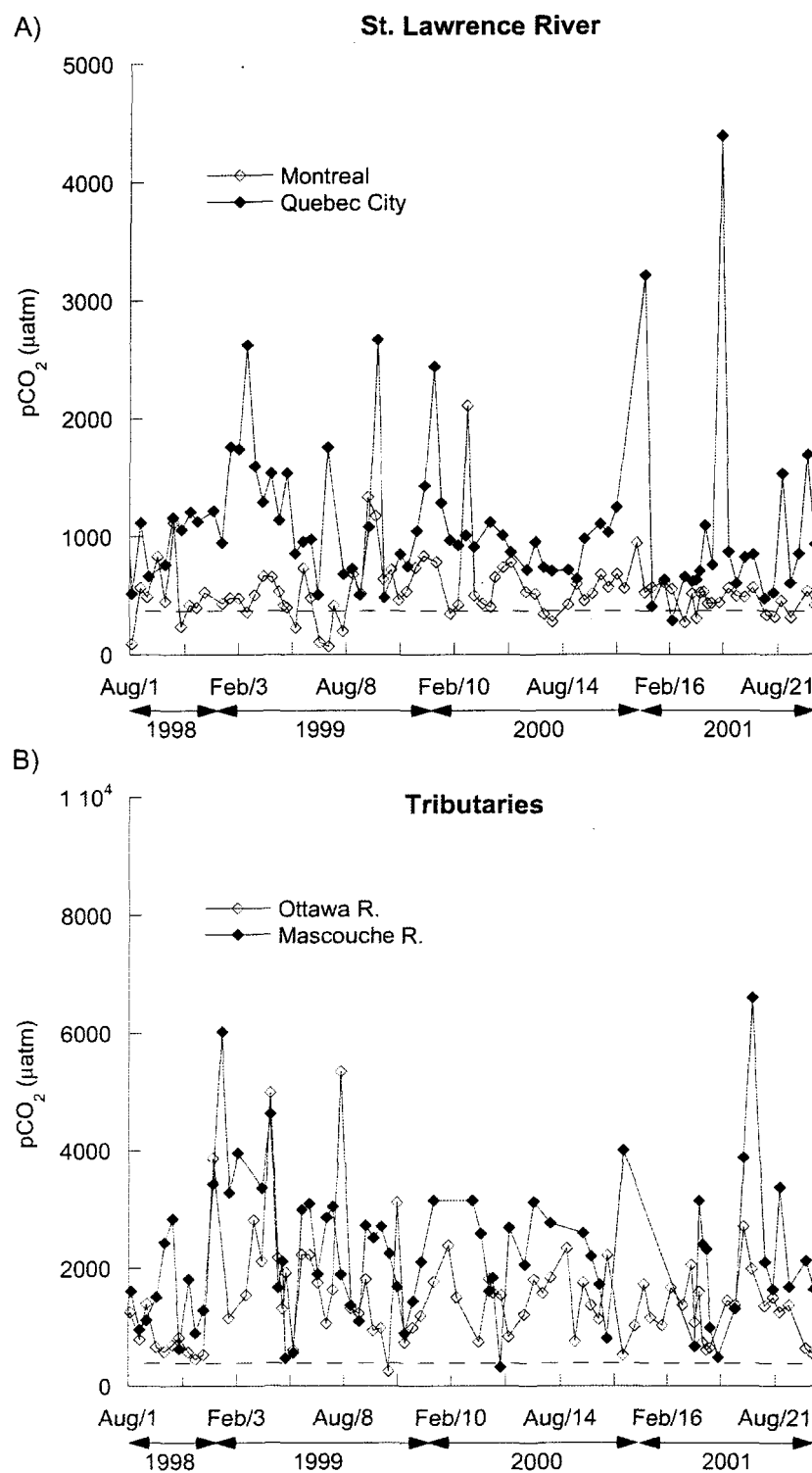
Figure 2

Figure 3

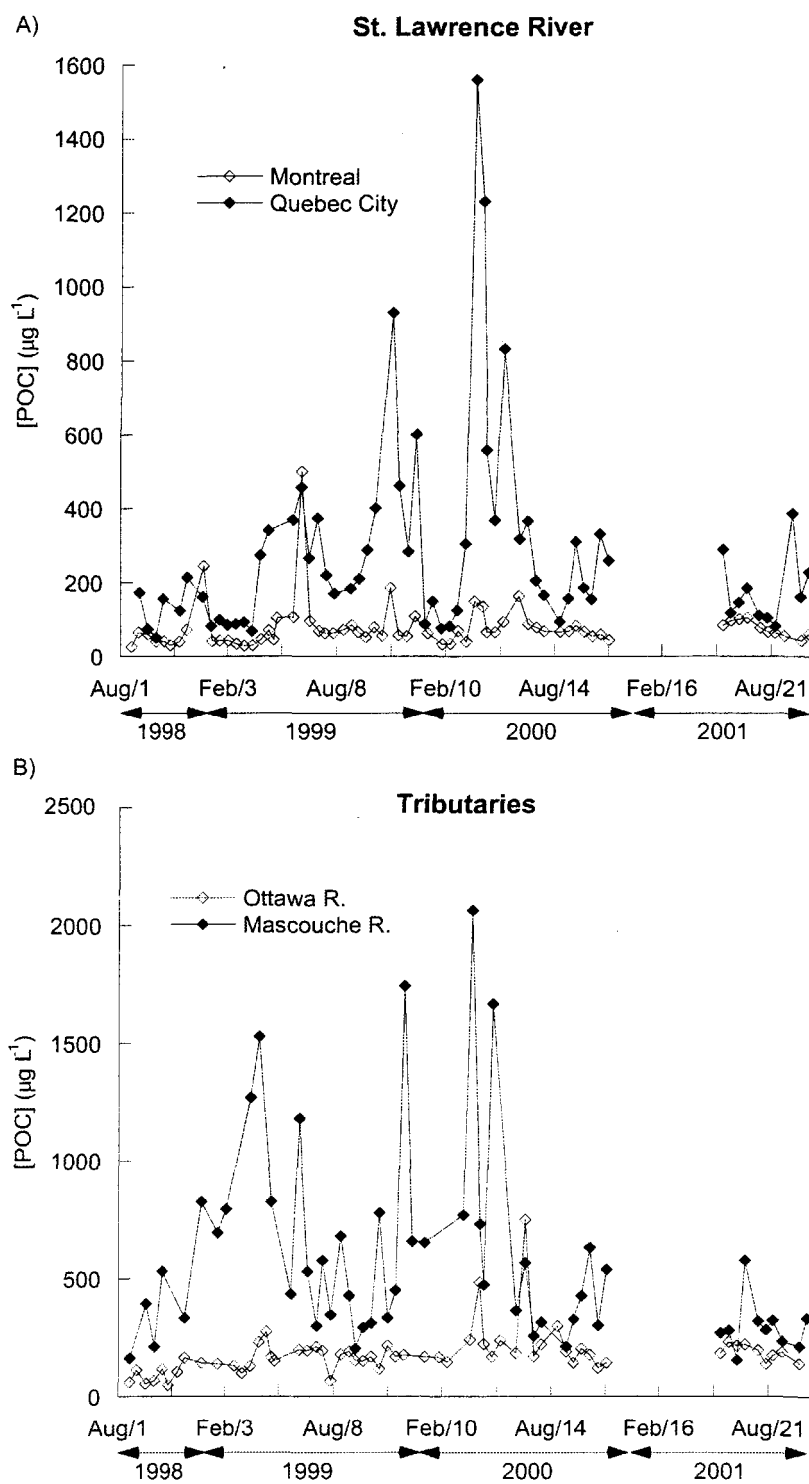


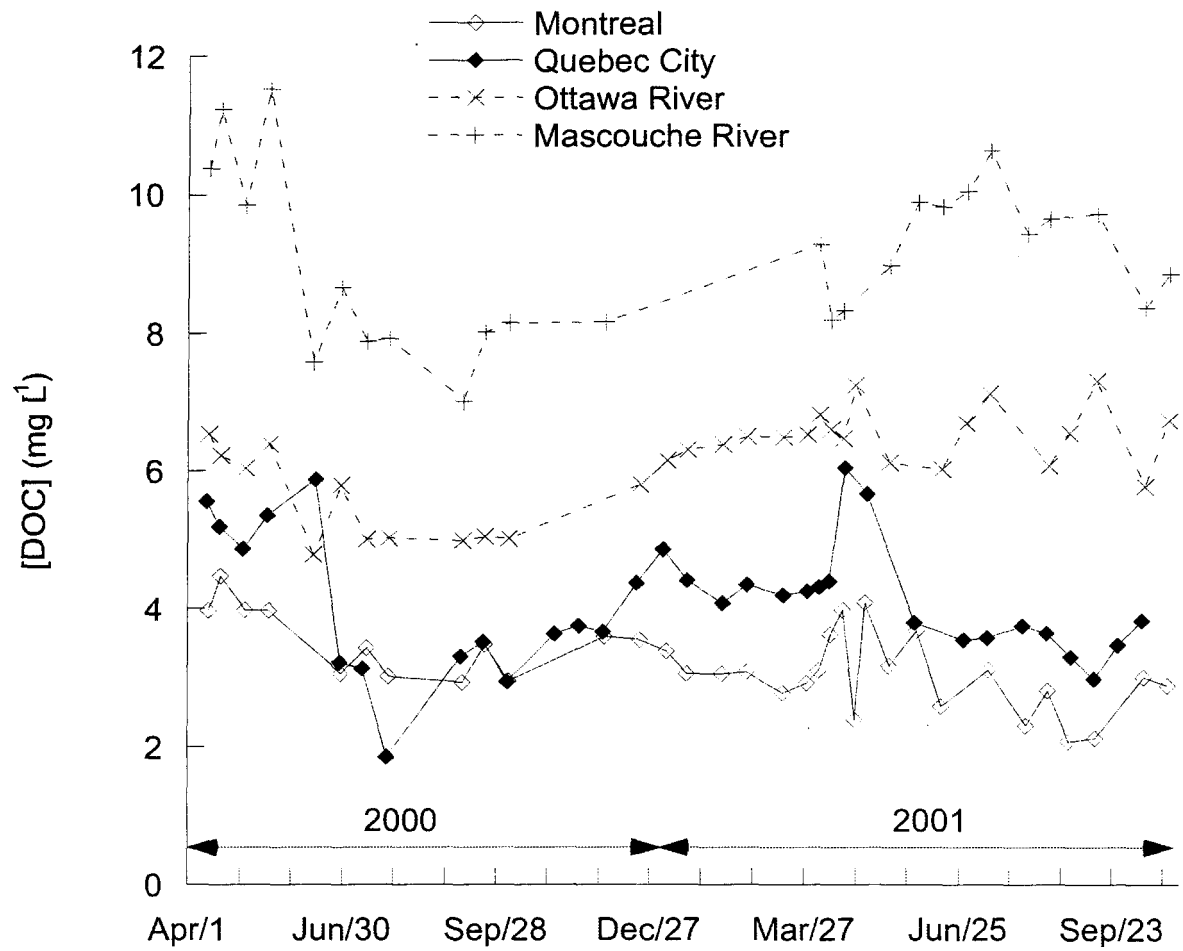
Figure 4

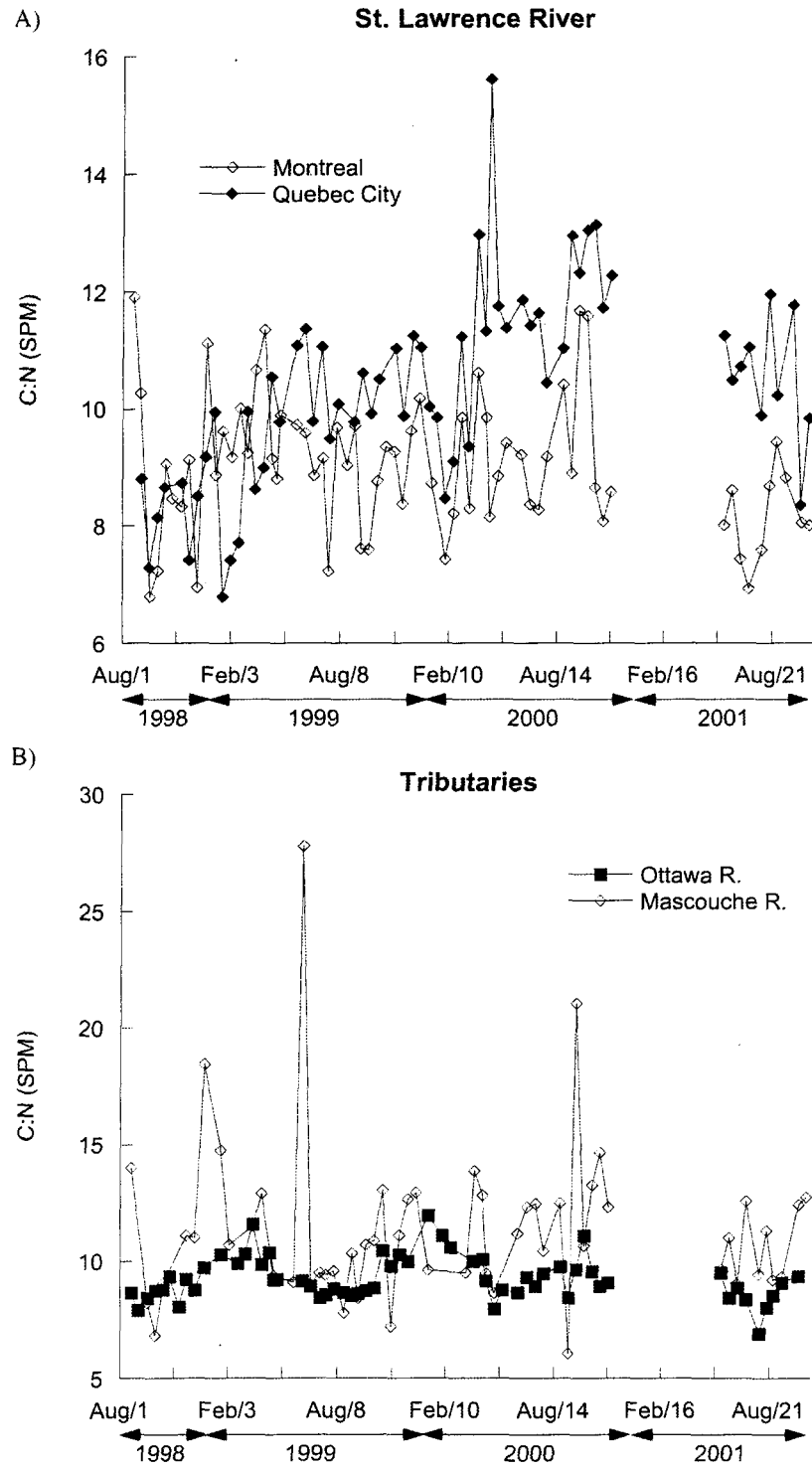
Figure 5

Figure 6

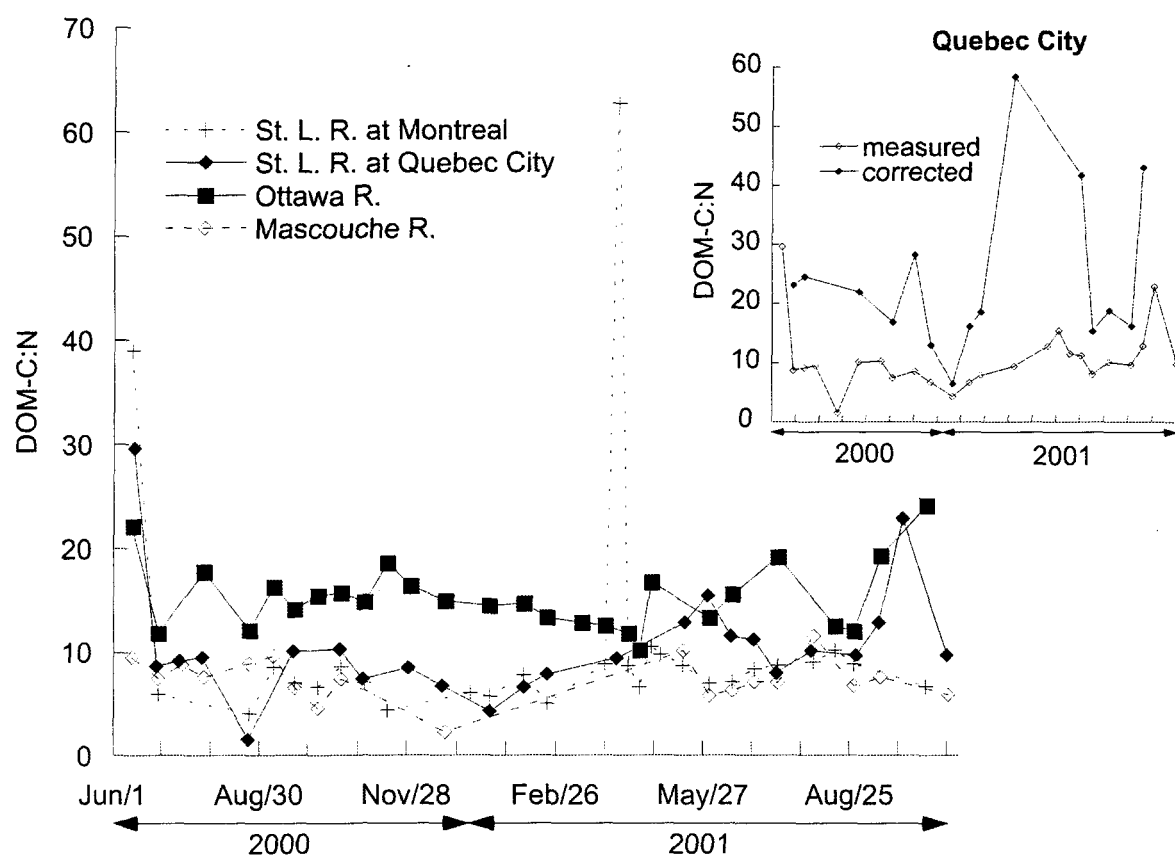


Figure 7

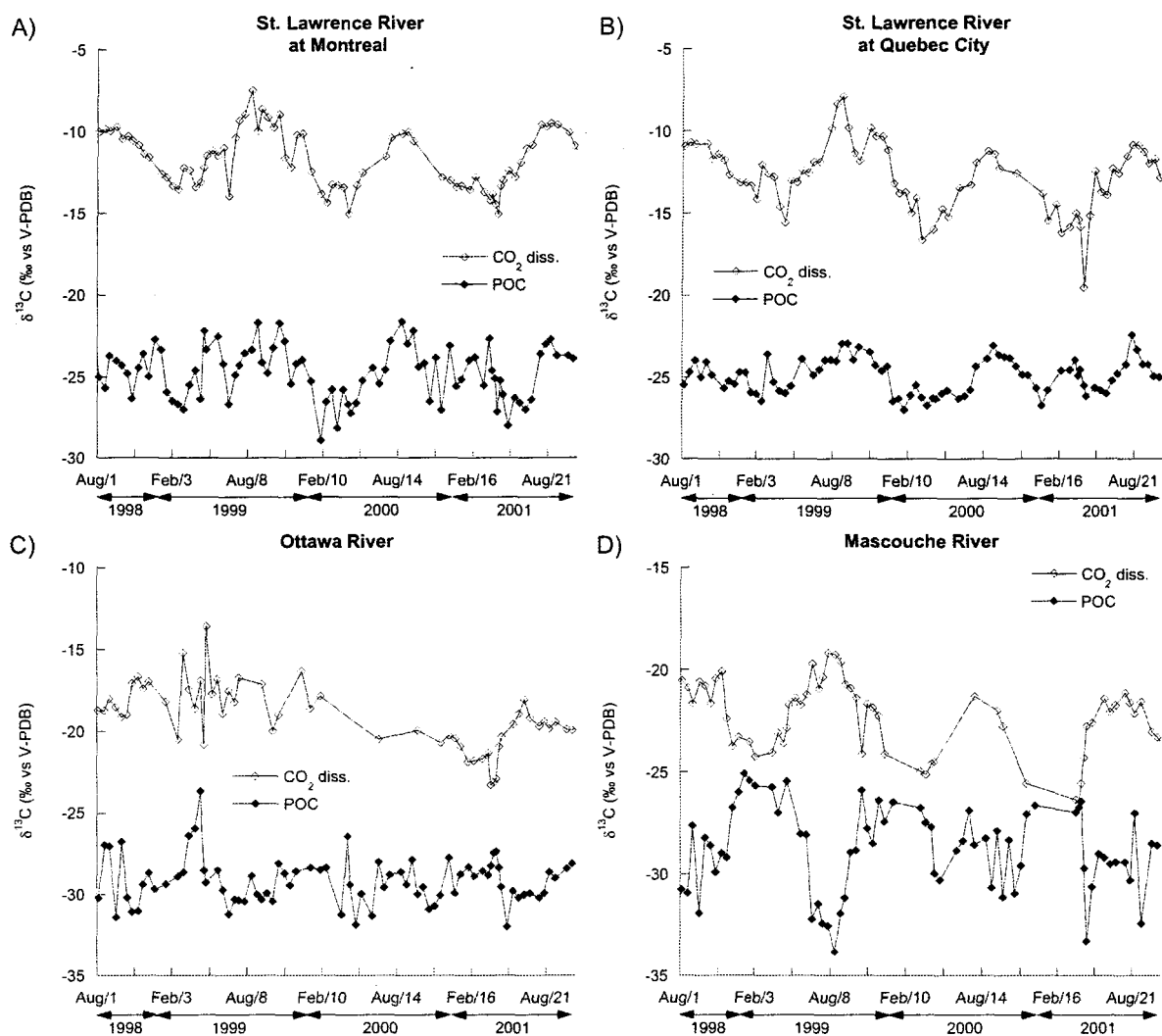


Figure 8

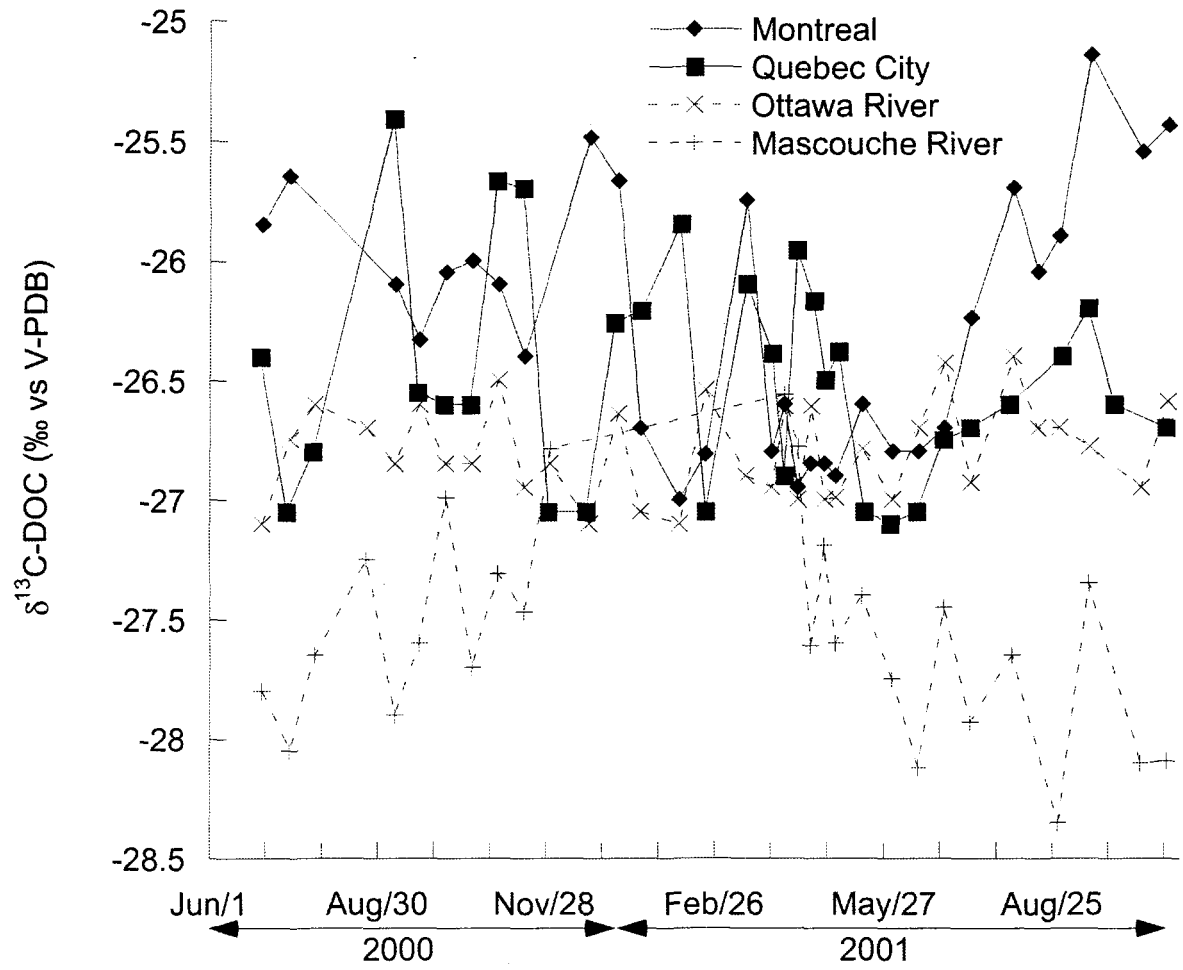


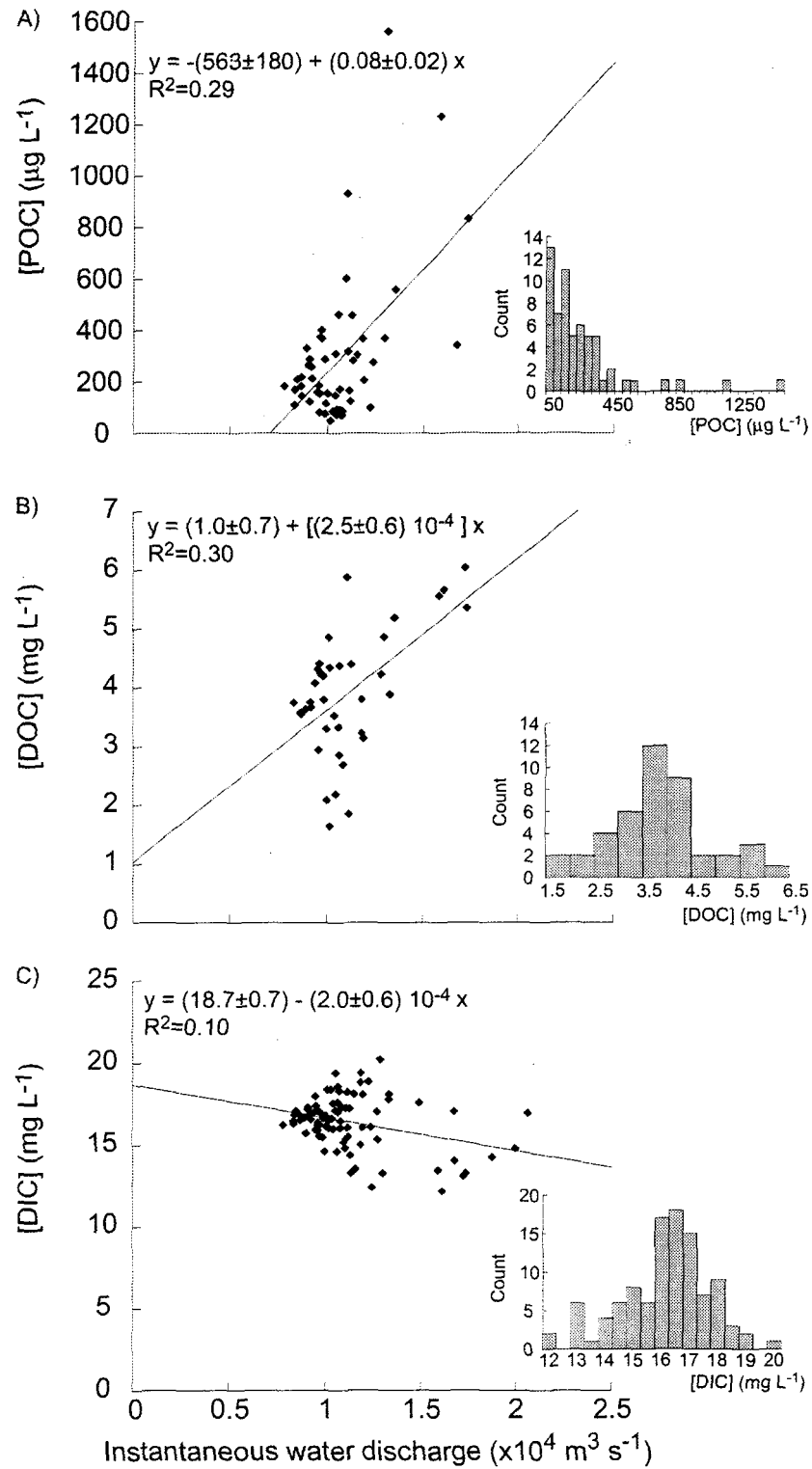
Figure 9

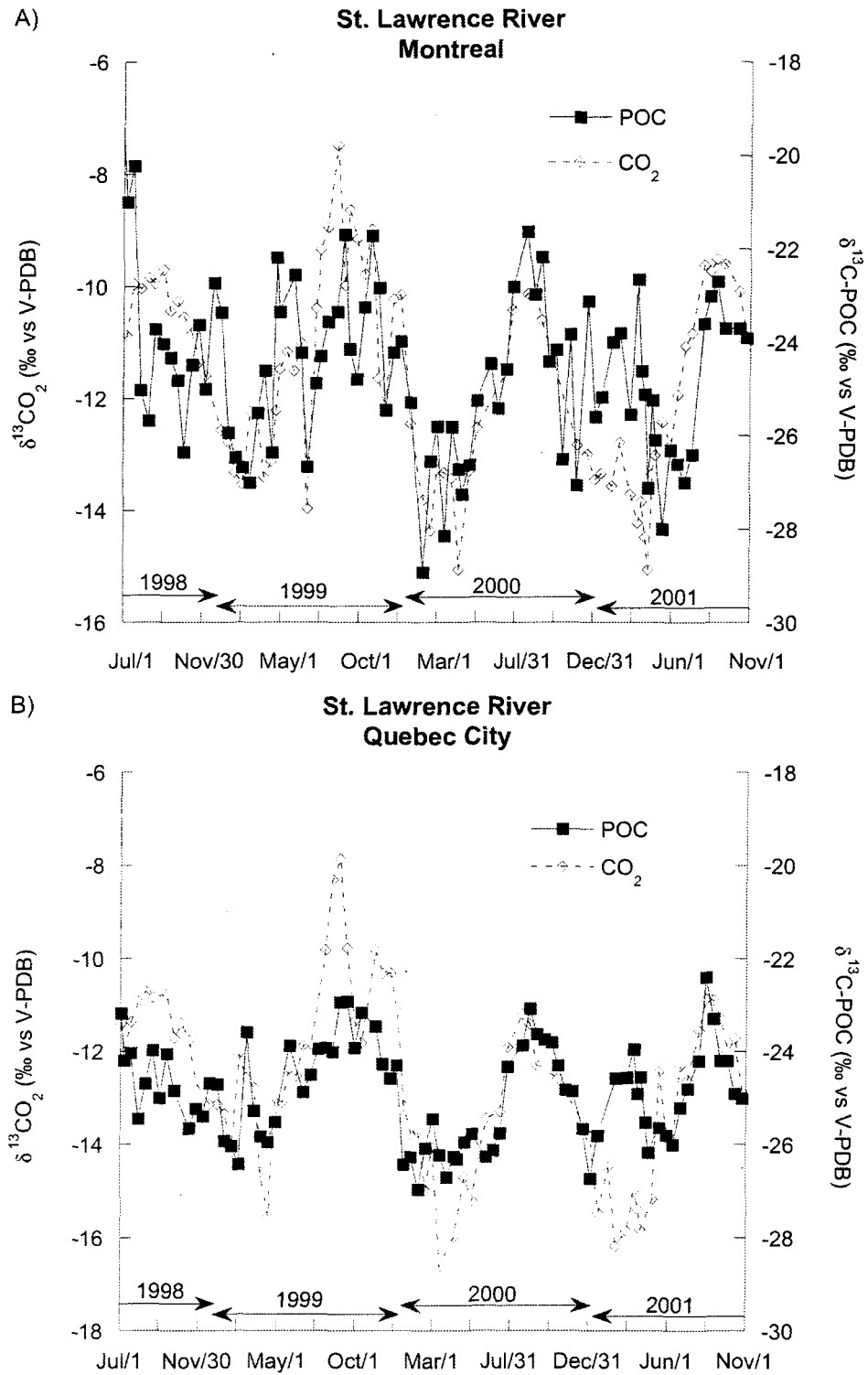
Figure 10

Figure 11

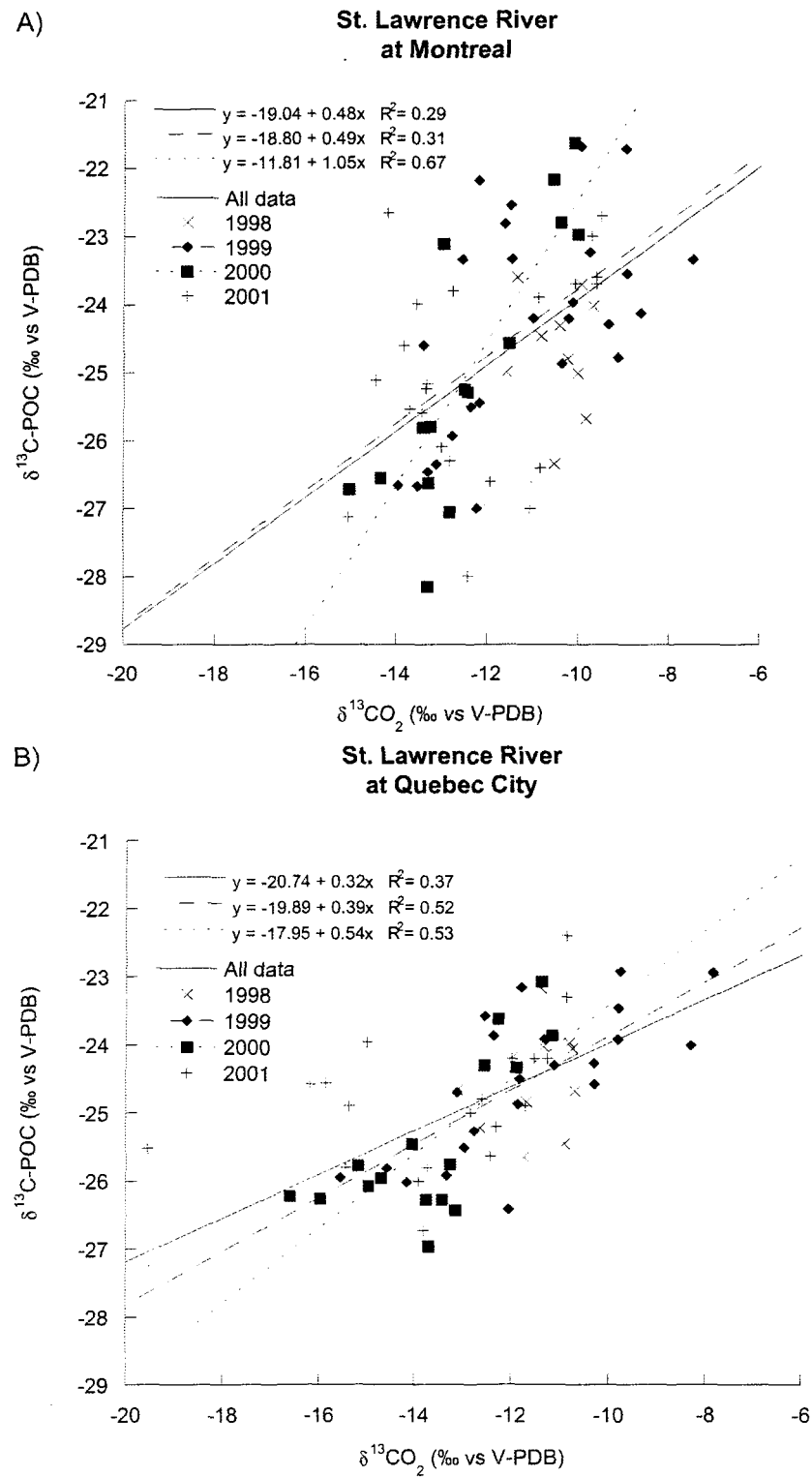


Figure 12

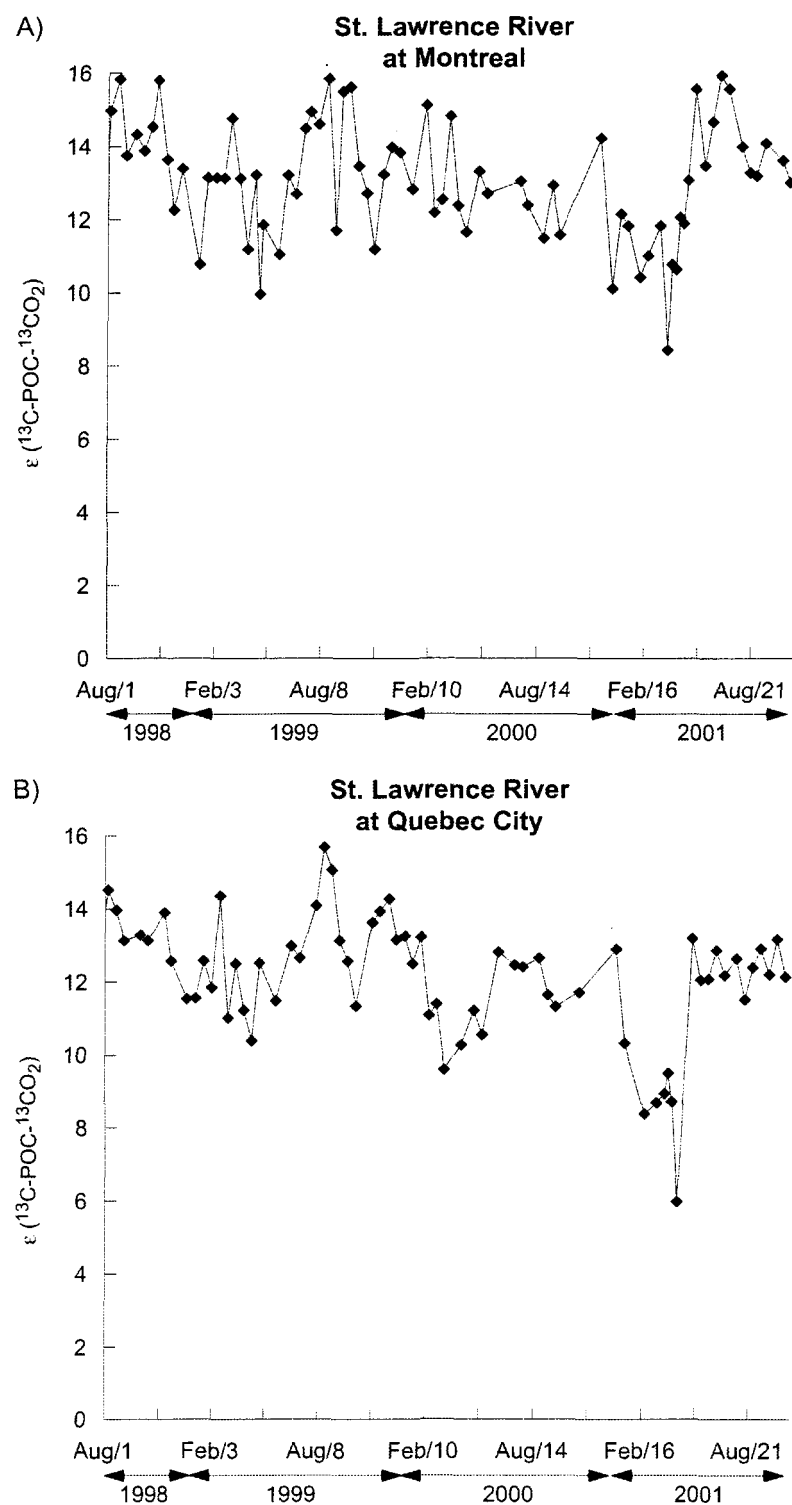


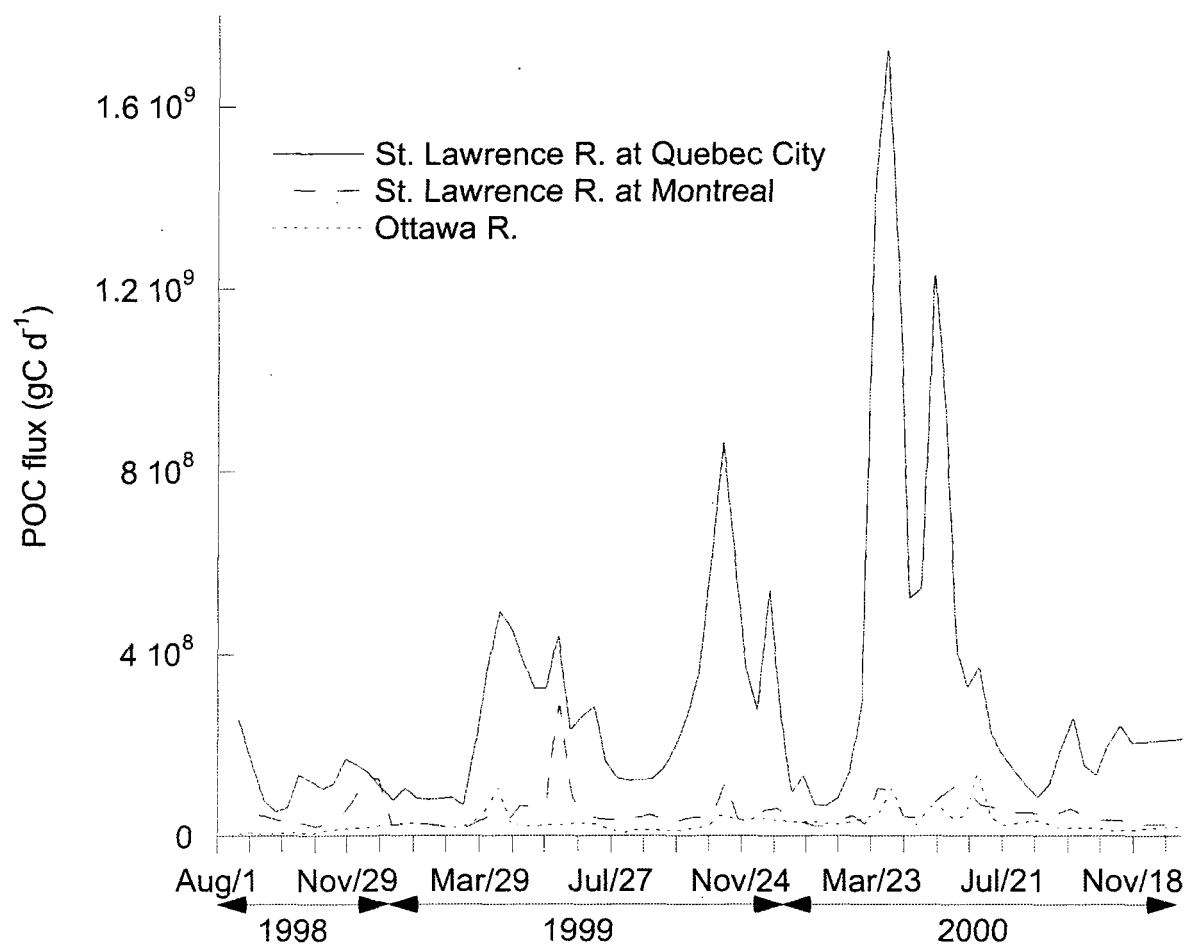
Figure 13

Figure 14

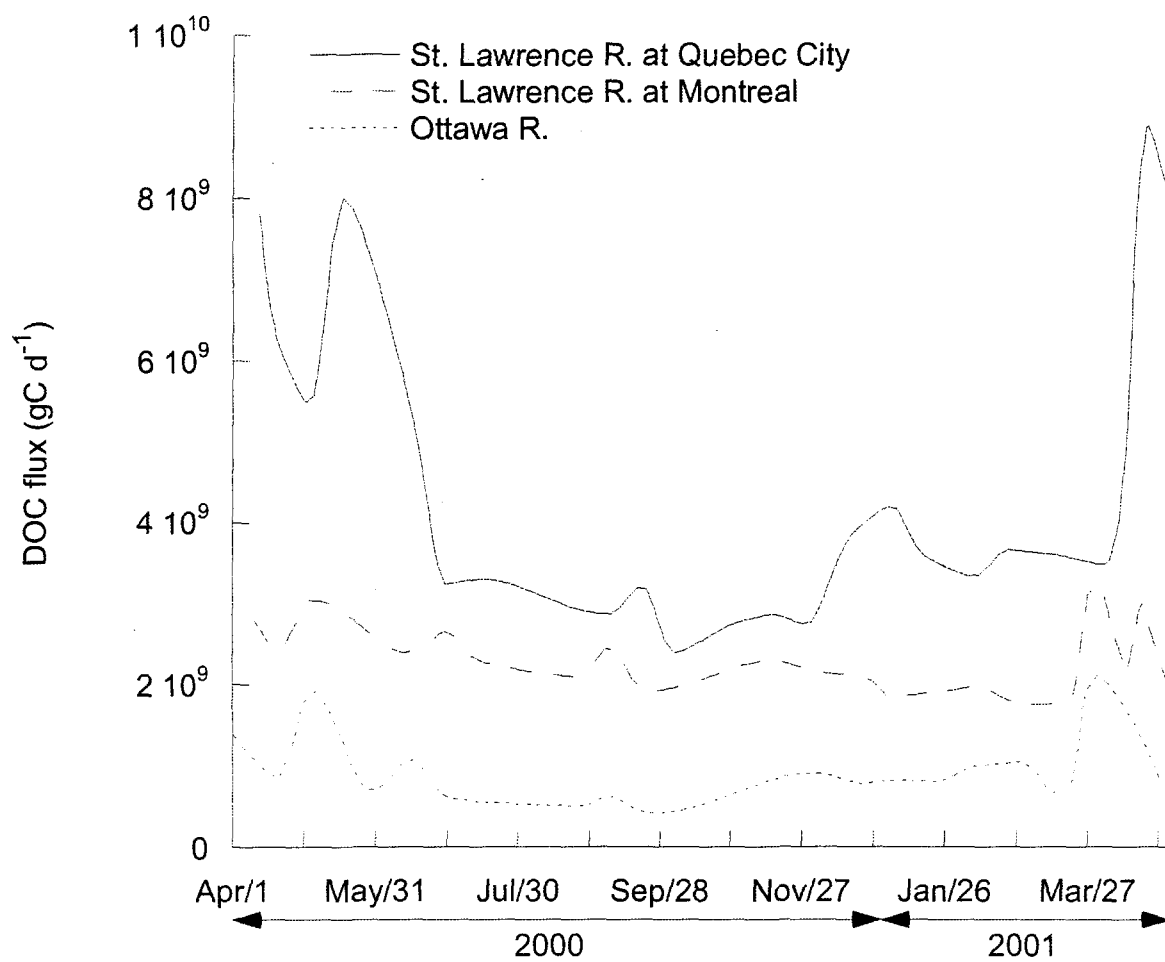


Figure 15

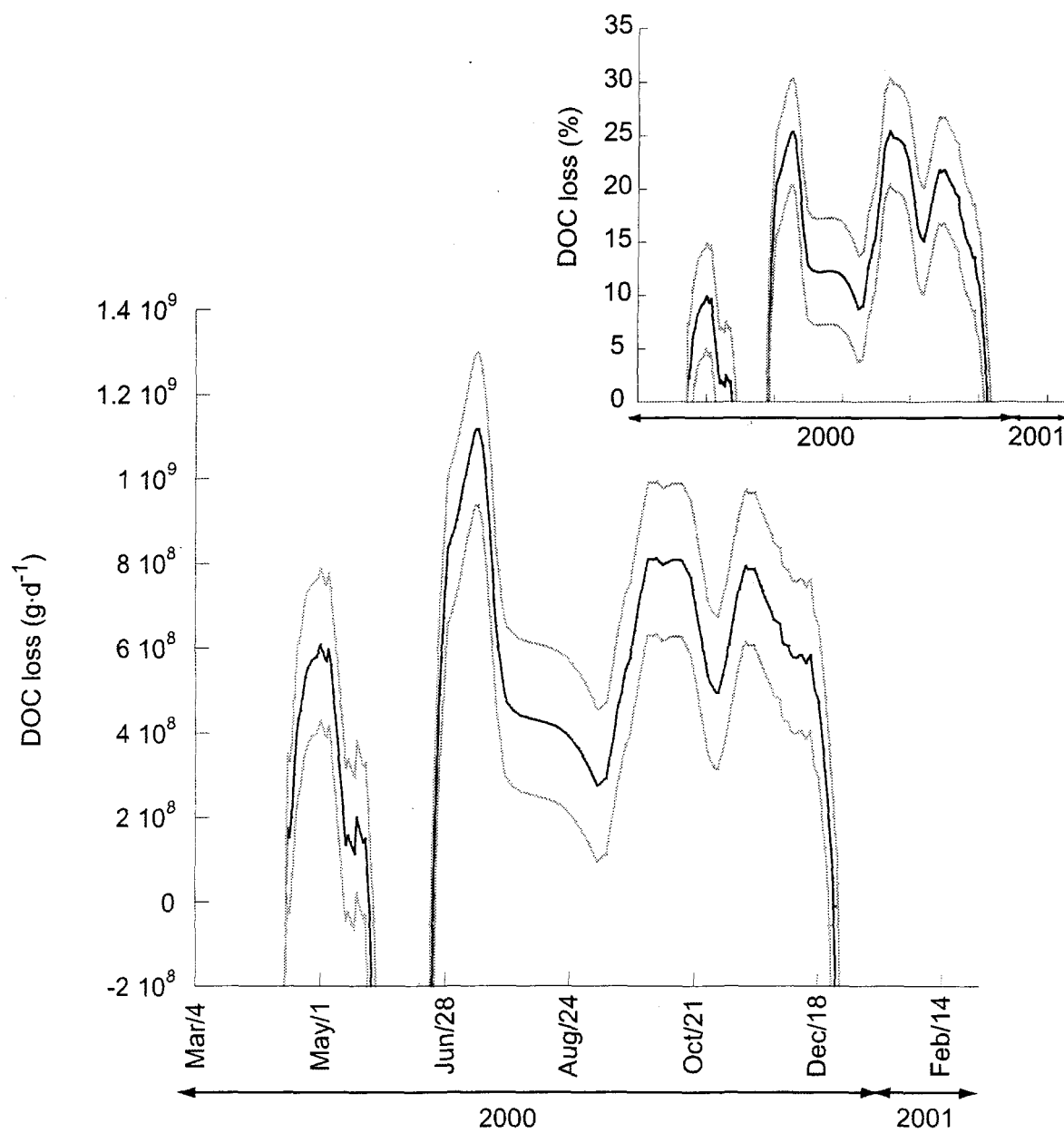
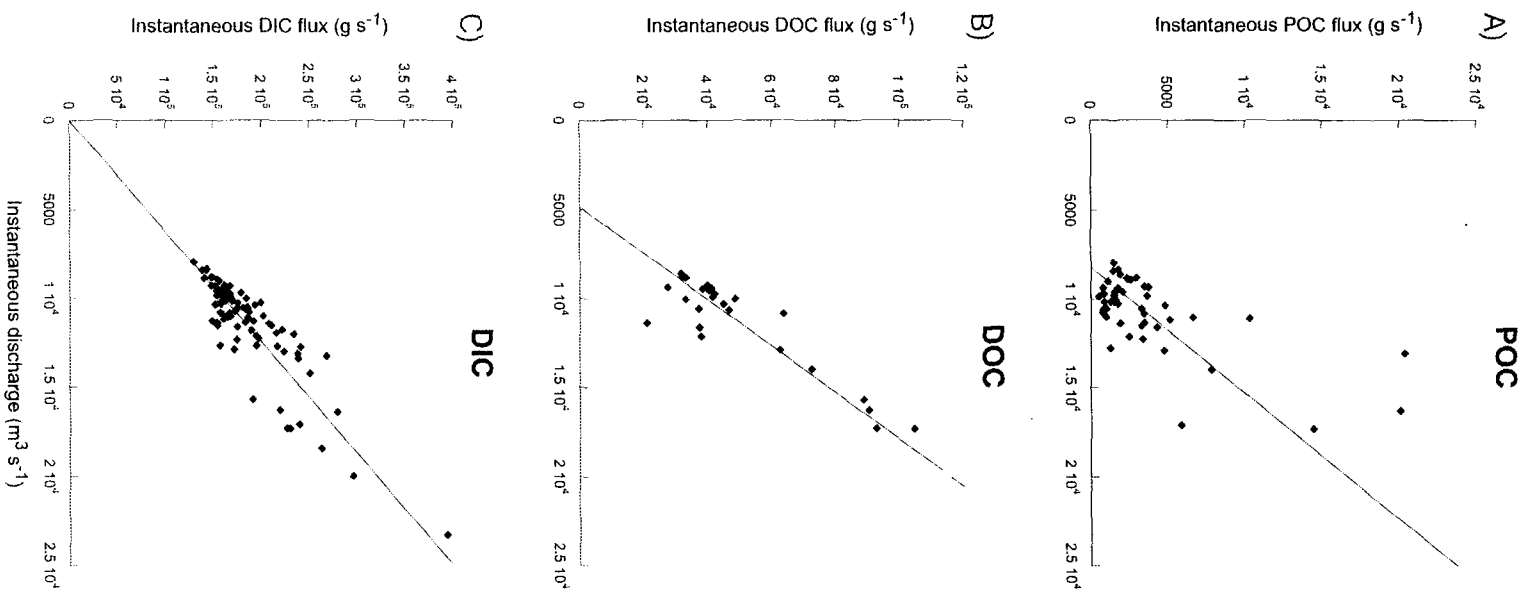


Figure 16



CHAPITRE 2

SOURCES ET CYCLE SAISONNIER DU CARBONE ORGANIQUE ET INORGANIQUE DISSOUS DANS LE RÉSERVOIR HYDROÉLECTRIQUE ROBERT- BOURASSA AU MOYEN NORD QUÉBÉCOIS - APPROCHE ISOTOPIQUE -

Article devant être soumis à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

J.-F. Hélié et C. Hillaire-Marcel

Université du Québec à Montréal – Centre GEOTOP-UQÀM -McGill,
C.P.8888 succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3P8.
courriel : d150200@er.uqam.ca

Résumé

On considère traditionnellement l'hydroélectricité comme une source d'énergie "propre", renouvelable et n'émettant pas de carbone. Toutefois, on sait maintenant que les réservoirs hydroélectriques des hautes latitudes peuvent émettre une certaine quantité de GES principalement sous forme de CO₂. On ne connaît cependant pas exactement les sources de ce dernier. Ainsi, le principal objectif de la présente étude est-il de préciser les sources du CO₂ émis à la surface du réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa (Moyen Nord du Québec). On s'intéresse aussi au cycle du carbone et à ses variations saisonnières. À cette fin, on a utilisé une méthodologie jumelant des approches isotopique et élémentaire. Les résultats démontrent que le CO₂ émis à la surface du réservoir est essentiellement issu de la dégradation et de l'oxydation de la matière organique dissoute (MOD) dans la colonne d'eau du réservoir. Cette MOD provient principalement du bassin de drainage du réservoir et est relativement "jeune". L'activité photosynthétique ne semble pas ici influencer de façon importante les signatures isotopiques du carbone inorganique et organique dissous. Ainsi, les mesures effectuées de jour sur l'ensemble du réservoir devraient être représentatives des signatures isotopiques du carbone au cours de l'ensemble de la journée. Les résultats de cet échantillonnage suggèrent que la production de CO₂ est faible sur la moitié de la surface du réservoir et forte pour l'autre moitié. L'hiver, la dégradation de la MOD paraît très réduite puis, au printemps, la MOD fraîche accumulée au cours de l'hiver semble fortement dégradée lors de la débâcle. Finalement, on retiendra qu'en été, le réservoir s'apparente aussi bien isotopiquement que physico-chimiquement à un lac profond du Moyen Nord québécois.

1. Introduction

La $p\text{CO}_2$ atmosphérique globale est passée de 280 ppmv à 367 ppmv depuis l'ère préindustrielle à aujourd'hui (1999) et cette augmentation est grandement attribuable à l'utilisation de combustibles fossiles comme source d'énergie (Farquhar *et al.*, 2001). Cet ajout de CO_2 a pour effet d'augmenter le potentiel d'effet de serre de l'atmosphère et ainsi de contribuer au réchauffement de la planète (IPCC, 2001). Dans cet optique, beaucoup d'efforts sont déployés afin de trouver des sources d'énergie dites "propres". C'est-à-dire, de l'énergie qui ne produise pas de gaz à effet de serre (GES). Traditionnellement, on considère l'hydroélectricité comme une source d'énergie "propre", renouvelable et n'émettant pas de carbone (*carbon-free* - *e.g.* Blok *et al.*, 2001, Victor, 1998 et Hoofert *et al.*, 1998). Toutefois, on sait maintenant que les réservoirs hydroélectriques peuvent émettre une certaine quantité de GES (Rosa et dos Santos, 2000). En effet, la production d'hydroélectricité implique l'inondation de terrains forestiers ainsi que des tourbières, et donc d'une quantité non négligeable de biomasse. D'une part, cette biomasse participait avant l'inondation aux échanges de carbone avec l'atmosphère, d'autre part, suite à l'inondation, elle peut subir une dégradation et s'oxyder tout au long de la durée de vie du réservoir (Rudd *et al.*, 1994). Ainsi, les premières estimations de production de gaz à effets de serre (GES) à partir de réservoirs hydroélectriques étaient-elles calculées à l'aide d'estimations de quantité de biomasse inondée que l'on supposait totalement dégradée sur une période de 100 ans (Rudd *et al.*, 1994). De cette façon, les auteurs montraient que la quantité de GES produite par la production d'énergie hydroélectrique était comparable à celle produite par certains combustibles fossiles. Afin de vérifier cette hypothèse fort

controversée, des mesures d'émissions de GES à la surface de réservoirs hydroélectriques ont été effectuées. On traitera le problème des mesures de flux de GES dans le prochain chapitre (chapitre 3).

Selon l'hypothèse de Rudd et collaborateurs (1994), les GES émis à la surface de réservoirs hydroélectriques seraient issus de la dégradation de la matière organique (MO) inondée incluant celle contenue dans les sols. Or, des plongeurs rapportent la présence d'aiguilles intactes sur les branches de conifères dans un réservoir boréal âgé de 80 ans (Barrette, 2000). De plus, des mesures de flux benthiques de CO_2 et de CH_4 effectuées dans deux réservoirs hydroélectriques boréaux (Robert-Bourassa et LA-1) dans le Moyen Nord québécois indiquent que ces flux benthiques ne peuvent expliquer la totalité des flux mesurés à l'interface eau-air (Duchemin, 2000 et Houel, 2003). Ainsi, a-t-on avancé l'hypothèse que, dans les réservoirs boréaux une part importante des émissions de GES à l'interface eau-air proviendrait de la dégradation de la MO provenant du drainage du bassin versant en transit dans le réservoir (Weissenberger *et al.*, 1999). Toutefois, au meilleur des connaissances actuelles, il n'existe aucune certitude quant aux sources de GES émis par les réservoirs hydroélectriques boréaux.

Les principaux GES émis à la surface des réservoirs sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'oxyde d'azote (N_2O). Dans les réservoirs boréaux, les émissions de N_2O sont négligeables par rapport aux deux autres GES (Huttunen *et al.*, 2002) et on retrouve de 50 à 825 fois moins de moles de CH_4 que de CO_2 (Duchemin *et al.*, 1995). Bien qu'à l'échelle d'une centaine d'années le potentiel de réchauffement global (*Global Warming Potential – GWP*) du méthane soit de 23 fois supérieur à celui du dioxyde de

carbone (Boucher *et al.*, 2001), on peut, en première approximation, négliger les flux de CH_4 dans l'étude des réservoirs boréaux. Les réservoirs tropicaux émettent, en général, 10 fois plus de méthane et 3 fois plus de CO_2 que les réservoirs boréaux (Duchemin, 2000) et on s'attend à ce que les sources de GES et le cycle du carbone pour les réservoirs boréaux soient très différents des réservoirs tropicaux. On ne traitera ici que du cas des réservoirs boréaux.

En 1999, un programme de mesure de GES à l'aide d'isotopes stables du carbone a été initié conjointement par Hydro-Québec et la chaire de recherche en environnement CRSNG/Hydro-Québec/UQÀM au réservoir Robert-Bourassa dans le cadre d'un mémoire de maîtrise (Luther, 2000). Une première campagne de terrain a ainsi permis, sur des bases isotopiques, *i)* de mettre en évidence, sur une base isotopique, la présence d'une couche d'eau superficielle d'une épaisseur d'environ 10 m superposée à une couche d'eau profonde; *ii)* de mettre en évidence la présence, à travers la surface du réservoir, de zones de forte oxydation de la matière organique dans les régions littorales et de zones de plus faible oxydation dans les régions centrales; et *iii)* le développement d'un modèle de calcul de flux de CO_2 à l'interface eau-air du réservoir à l'aide des isotopes stables du carbone (Hillaire-Marcel, 2000 et Luther, 2000). On discutera du modèle de calcul de flux dans le prochain chapitre (chapitre 3). Il est cependant pertinent de préciser ici que le modèle de calcul de flux est basé sur l'hypothèse suivante : la source du CO_2 émis à la surface est issu de l'oxydation de la matière organique dissoute (MOD) dans le réservoir. Cette hypothèse n'a cependant pas encore été vérifiée.

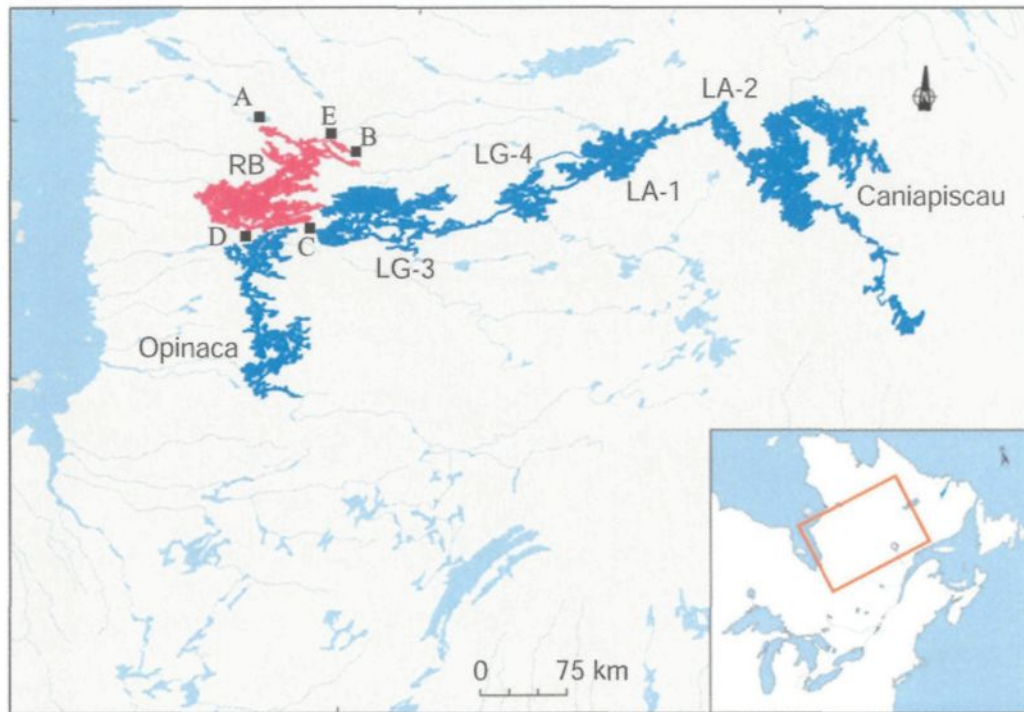
Dans le présent chapitre, on s'appliquera donc à préciser les sources du CO₂ émis à la surface du réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa. On s'intéressera aussi aux variations spatiales à travers le réservoir, aux variations diurnes/nocturnes et saisonnières et à l'effet du vent.

2. Matériel et méthode

2.1. Site à l'étude.

Le réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa (RB - anciennement La Grande 2 ou LG-2) est situé dans le moyen nord québécois (53° 45'N / 77°W) et a été créé par le barrage de la rivière La Grande. La mise en eau du réservoir a débuté en novembre 1978 pour se terminer à l'automne 1979 (Dussault et Boudreault, 1980). Ce réservoir possède une superficie d'environ 2835 km² (au niveau maximum) pour un volume d'eau total d'environ 61 930·10⁶ m³, une profondeur moyenne de 22 m, une profondeur maximale d'environ 150 m et un marnage annuel moyen de 3 m (Hayeur, 2001; Shetagne, 1989). Le temps de séjour moyen de l'eau dans le réservoir est d'environ 6 mois (Shetagne, 1989). Le réservoir RB est alimenté en amont, à l'est, par une série de réservoirs (Caniapiscou, Laforge 2, Laforge 1, La Grande 4 et La Grande 3) ainsi que par la rivière Kanaaupscow et, au sud, par la dérivation Boyd-Sakami incluant le réservoir Opinaca (figure 1). Ainsi, le réservoir RB est-il alimenté par les bassins versants des rivières La Grande, Caniapiscou, Eastmain et Opinaca pour une superficie totale de près de 177 000 km² (Hayeur, 2001). En tout, huit centrales totalisant 15 244 MW de puissance installée produisent annuellement environ 80,7 TWh d'électricité (en 1999 – Hayeur, 2001) tout au long du complexe La Grande. Le

réservoir RB alimente deux centrales, soit LG-2 et LG-2A, totalisant 7326 MW de puissance installée (50% du complexe) et produisant annuellement 37,4 TWh (46% du complexe en 1999) d'électricité à partir d'un débit moyen annuel aux turbines d'environ $5920 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Hayeur, 2001).



Modifié de Hayeur (2001)

Figure 1. Carte de localisation du réservoir RB dans la province de Québec.

Le complexe La Grande se situe dans la province géologique du Supérieur constitué en grande partie de granites et de gneiss granitiques. Les dépôts d'argile de la mer de Tyrell recouvrent de 50 à 75% de la région du réservoir RB (Dussault et Boudreault, 1980). À l'est, la région est recouverte de moraines et d'affleurements rocheux (Texier, 1974). Les podzols constituent 90% des sols du bassin versant et possèdent un horizon organique de moins de 15 cm d'épaisseur, tandis que les terres humides et les tourbières constituent

moins de 10% de la totalité des sols (Grondin *et al.*, 1995). Les lacs, marécages et tourbières représentaient aussi environ 10% de la superficie actuellement inondée (Dussault et Boudreault, 1980). Ici, la forêt boréale est dominée par *Picea mariana* (épinette noire) et *Pinus banksiana* (pin gris) et les sols sont recouverts de *Cladina* sp. (mousse de caribou) ainsi que de *sphagnum* sp. et *Pleurozium* sp. (sphaignes – Grondin *et al.*, 1995). Les températures moyennes mensuelles de l'air varient entre -23°C en janvier (min. enregistré à -56°C) et 14°C en juillet (max. enregistré à 34°C) et la région reçoit annuellement, en moyenne, 765 mm de précipitations (Hayeur, 2001).

2.2. Opérations d'échantillonnage

Suite à la campagne de 1999, trois campagnes d'échantillonnage ont été réalisées au réservoir RB aux étés 2000, 2001 et 2002, en plus d'un programme d'échantillonnage de douze mois à pas de temps mensuel en 2001-2002. Les échantillonnages et mesures *in situ* ont été effectués entre le 5 et le 27 août 2000 lors de la première campagne, du 15 au 26 juillet 2001 et le 28 septembre lors de la deuxième campagne et du 30 juillet au 8 août 2002 pour la troisième campagne. Lors de ces trois campagnes, cinq opérations d'échantillonnages ont été réalisées.

La première opération a consisté en un échantillonnage de la colonne d'eau en trois endroits sur le réservoir. Une station a été choisie en milieu littoral peu profond (station PP - 53°48'08''N - 077°25'19''W) près de l'évacuateur de crue. Cette station avait déjà été utilisée lors de la campagne de 1999 (station 'Littorale' - Luther, 2000). À cette station, dont la profondeur est d'environ 10 m, des mesures *in situ* ont été prises et des échantillons ont été prélevés (voir section 2.3 pour le détail des échantillons et des mesures) à des

profondeurs de 5 cm, 1 m, 2 m, 3 m et 4 m. Une autre station a été choisie en milieu très profond (station TP - $53^{\circ}46'30,32''\text{N}$ - $077^{\circ}25'13,36''\text{W}$) juste derrière le barrage principal à la verticale de l'ancien lit de la rivière La Grande. Des mesures ont été prises et des échantillons ont été prélevés à des profondeurs de 5 cm, 1 m, 5 m, 10 m, 20 m, 30 m, 50 m et 70 m à cette station dont la profondeur se situe entre 100 et 150 m. Enfin, une station (station P - $53^{\circ}46'35''\text{N}$ - $077^{\circ}24'41''\text{W}$) intermédiaire aux deux autres a été choisie à une profondeur intermédiaire (60 m). À cette station, des mesures ont été prises et des échantillons ont été prélevés à des profondeurs de 5 cm, 1 m, 5 m, 10 m, 15 m et 25 m. Cette station avait aussi été utilisée lors de la campagne de 1999 (station 'Profonde' - Luther, 2000). La colonne d'eau de ces trois stations a été échantillonnée de jour (à 13h00) et de nuit (à 1h00) lors de conditions météorologiques calmes et agitées. En plus, la colonne d'eau d'un lac naturel (Lac Nathalie – $53^{\circ}27'12,5''\text{N}$ – $077^{\circ}27'6,3''\text{W}$; C sur figure 1) a été échantillonnée en 2 endroits lors des campagnes de 2000 et 2001. La première station du lac a été échantillonnée à des profondeurs de 5 cm, 1 m, 5 m, 10 m, 20 m, 30 m et 50 m, la deuxième, à 5 cm, 1 m, 5 m, 10 m, 20 m et 25 m. Les échantillons des différentes profondeurs ont été ramenés à la surface à l'aide d'hydro-capteurs verticaux (AlphaTM) de 6,2 L de marque WildcoTM.

La deuxième opération a consisté en un échantillonnage de la surface du réservoir sur une période de 24 heures, toutes les heures (Profils 24h) aux trois stations d'échantillonnage (PP, P et TP) lors de conditions météorologiques calmes et agitées. Cette opération n'a été réalisée que lors de la campagne de l'été 2000 et avait déjà été réalisée lors de la campagne de 1999 aux stations PP et P (Luther, 2000).

La troisième opération a consisté en un échantillonnage de l'eau de surface à travers l'ensemble du réservoir (figure 2) lors de conditions météorologiques calmes et agitées. Cette opération a été effectuée à l'aide d'un hydravion lors des campagnes de 2000 et 2001. À chacune de ces campagnes, de 10 à 15 stations ont été visitées en une seule journée entre 10h30 et 15h30 pour chacune des conditions météorologiques retenues.

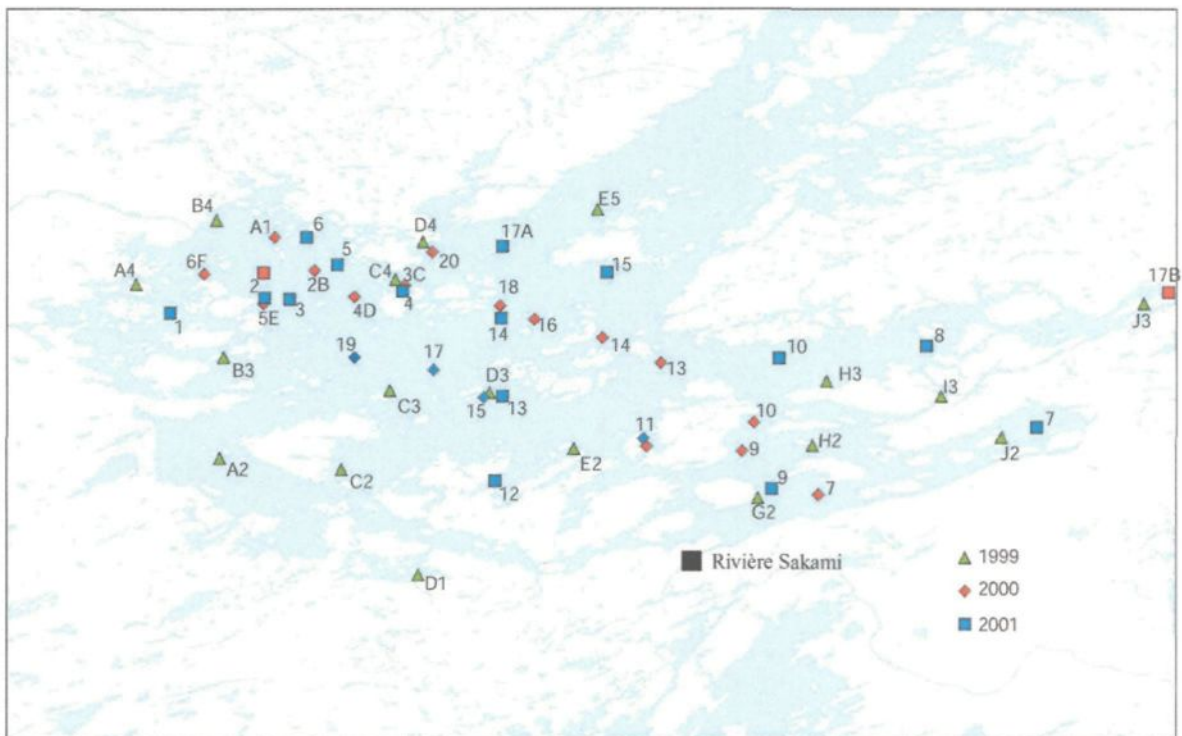


Figure 2. Stations visitées lors des échantillonnages de la surface du réservoir RB.

La quatrième opération a consisté en un échantillonnage de l'eau de surface de plusieurs lacs et rivières voisins du réservoir lors de la campagne de l'été 2000. Ainsi, on a échantillonné la surface des lacs Craven ($54^{\circ}20'55''$ N - $076^{\circ}56'17''$ W; A sur figure 1), Patukami ($54^{\circ}15'55''$ N - $075^{\circ}58'42''$ W et $54^{\circ}15'55''$ N - $075^{\circ}59'02''$ W; B sur figure 1) et Vion ($53^{\circ}20'53''$ N - $076^{\circ}57'58''$ W; E sur figure 1) ainsi que des rivières Kanaupscow

(54°16'53"N - 076°04'23"W; E sur figure 1) et Sakami (53°31'16"N - 076°40'12"W; figure 2).

La cinquième opération a consisté en un échantillonnage de l'eau de surface du réservoir RB à la prise d'eau de la centrale LG-2A et du réservoir LG-3 à la prise d'eau de la centrale LG-3 une fois par mois durant une année. Cette opération a été réalisée entre le 25 juillet 2001 et le 25 juin 2002. Pour une question de logistique, les 2 stations d'échantillonnage ont été visitées, dans la plupart des cas, en deux jours. Lors de l'échantillonnage au barrage LG-3 du mois de février 2002, la surface du réservoir LG-3 à la prise d'eau des turbines était gelée. L'échantillonnage a donc dû être effectué à la surface du réservoir RB à la sortie des turbines de la centrale LG-3. De plus, afin de vérifier la cohérence des mesures et des échantillons entre l'aval et l'amont de cette centrale, on a échantillonné le réservoir LG-3 en amont des turbines (à la prise d'eau) et le réservoir RB en aval des turbines (centrale LG-3) lors de la même journée en mars et en juin 2002. Le tableau 1 montre les différentes opérations d'échantillonnage effectuées lors de chaque campagne.

Tableau 1. Opérations d'échantillonnage suivies par campagne d'échantillonnage.

	Colonne d'eau	Traverse bassin	Profil 24h	Autres
2000	PP (j/n et c/a) P (j/n calme seul.) TP (j/n et c/v) Lac Nathalie	Calme (15 stations) Agité (11 stations)	PP (calme et agité) P (calme) TP (calme et agité)	Lacs (4) Rivières (2)
2001	PP (j/n calme seul.) P (j/n calme seul.) TP (j/n et c/a) Lac Nathalie Septembre (TP-P-PP)	Calme (15 stations) Agité (13 stations)	-	Lac (1)
2002	TP (j/n agité seul.)	-	-	-

PP = station peu profonde

P = station profonde

TP = station très profonde

j/n = échantillonné une fois le jour et une fois la nuit

c/a = échantillonné une fois par temps calme et une fois par temps agité

2.3. Mesures in situ et échantillonnages

Pour chacune des stations visitées ainsi que pour chacune des profondeurs échantillonnées, on a mesuré la température de l'eau (T_{eau}), le pH et l'alcalinité (alc.) en plus de récolter des échantillons pour l'analyse de la teneur en ^{13}C du carbone inorganique dissous (^{13}C -CID) ainsi que pour celle de la concentration du carbone organique dissous ([COD]). Le tableau 2 montre les différentes mesures et échantillons supplémentaires (en plus de ceux énumérés auparavant) pris en fonction de l'opération d'échantillonnage. Ainsi, on a mesuré la température de l'air et la vitesse du vent ainsi que récolté des échantillons pour l'analyse de la teneur en ^{13}C du CO_2 atmosphérique (^{13}C - CO_2 atm.) et du carbone organique dissous (^{13}C -COD), enfin, pour déterminer le rapport C:N et l'activité ^{14}C de la matière organique dissoute (MOD).

Tableau 2. Mesures et échantillonnages.

		$\delta^{13}\text{CO}_2$ atm.	T_{air}	Vitesse vent	$\delta^{13}\text{COD}$	C:N MOD	$A^{14}\text{C}$
2000	<i>CDE</i>				x		
	<i>Traverse bassin</i>	x	x	x	x		
	<i>Profil 24h</i>	x	x	x	x		
	<i>Lacs et Rivières</i>	x	x	x	x		
2001	<i>CDE</i>				x	x	x (TP)
	<i>Traverse bassin</i>	x	x	x	x	x	
	<i>Lac</i>	x	x	x	x	x	
	<i>Sept</i>						
2002	<i>CDE</i>				x	x	
2001- 2002	<i>Bilan annuel</i>				x	x	

CDE = Échantillonnage de la colonne d'eau

atm. = atmosphérique

 T_{air} = température de l'air

A = activité

Sept = campagne de septembre

OD = oxygène dissous

La température de l'eau ainsi que le pH ont été mesurés à l'aide d'un pH-mètre portatif VWR modèle 2000TM pour tous les échantillonnages de surface ainsi que pour les échantillonnages de la colonne d'eau des campagnes de 2000 et 2001. Deux multisondes différentes ont été utilisées en 2001 et 2002 pour les mesures du pH et de température de la colonne d'eau. Une multisonde de marque HydrolabTM modèle Surveyor IITM équipée d'une sonde de température et d'une électrode de pH a été utilisée lors de la campagne de 2001. En 2002, la multisonde utilisée était de marque YSITM modèle 6600 munie d'une sonde de température, d'une électrode de pH et d'un senseur de pression (YSI modèle-D) donnant la profondeur de la sonde entre 0 et 200 m avec une précision de 0,3 m.

L'alcalinité a été mesurée à l'aide d'un titrateur Hach Digital TitratorTM et d'un pH-mètre

portatif VWR modèle 2000TM (pH et température) par la méthode de Gran (Gran, 1952; Stumm et Morgan, 1996). La vitesse du vent et la température de l'air ont été mesurés à l'aide d'un anémomètre/thermomètre de marque SPER Scientific modèle 840030TM.

L'eau brute filtrée à l'aide d'un porte filtre et d'un filtre de fibre de verre Whatman EPM 2000TM d'une porosité de 0,3 μm a été récolté dans : *i)* une bouteille QorpakTM de verre brun de 125 ml réfrigérée à 4°C pour l'analyse des teneurs en COD, *ii)* deux bouteilles coniques HDPE de 250 ml acidifiées avec 1 ml de HCl concentré puis congelées pour l'analyse du ^{13}C -COD et du rapport C:N de la MOD et *iii)* une bouteille QorpakTM de verre brun de 1 L avec bouchon PolysealTM acidifiée au HCL concentré pour obtenir un pH inférieur à 2 puis réfrigérée à 4°C pour l'analyse de l'activité ^{14}C . Afin de mesurer la teneur en ^{13}C du CID, l'eau brute a été récoltée dans une bouteille QorpakTM de verre brun de 125 ml, à laquelle on a ajouté une pointe de spatule de chlorure mercurique (HgCl_2) pour fins de stabilisation, et que l'on a réfrigérée à 4°C jusqu'à l'analyse en laboratoire. Enfin, pour l'analyse de la teneur en ^{13}C du CO_2 atmosphérique, on a récolté l'air à 5 cm au dessus du réservoir à l'aide d'un flacon ExtainerTM de 12 ml dont l'air avait été préalablement évacué (pression résiduelle ~ 100 milli Torr) fermé d'un capuchon à septum dans lequel on a inséré une rondelle de téflon, en 2000, et de Kel-FTM, en 2001.

2.4. Analyses en laboratoire

Les concentrations en COD ont été analysées par PSC Services Analytiques. Pour les teneurs en ^{13}C du CID, 1,5 ml d'eau échantillon ont été introduits à l'aide d'une seringue à travers un septum dans un flacon de 3 ml contenant quelques gouttes d'acide orthophosphorique (100% H_3PO_4) et une atmosphère d'hélium. Jusqu'à 50 échantillons

étaient installés dans un support chauffé à 40°C pour réagir pendant au moins une heure. Le CO₂ ainsi produit était collecté à l'aide d'un échantillonneur automatique de type GilsonTM, isolé du reste des gaz à l'aide d'un système MultiFlowTM et introduit dans un spectromètre de masse à triple collecteur de type IsoprimeTM en flux continu. Les teneurs en ¹³C du CO₂ atmosphérique ont été obtenues en utilisant le même montage que pour l'analyse du ¹³C-CID (Gilson-MultiFlow-Isoprime) à la différence près que les échantillons ne requièrent ni traitement à l'acide, ni de chauffage à 40°C.

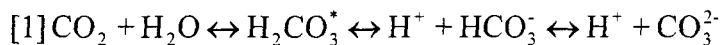
Les échantillons congelés destinés à l'analyse du ¹³C-COD et du rapport C:N de la MOD ont d'abord été séchés au lyophilisateur. Pour les échantillons de la campagne de 2000, 50 ml d'eau désionisée ont été ajoutés à l'échantillon sec et pipetés dans 3 coupelles d'étain. Les triplicatas ont été de nouveau congelés puis séchés par lyophilisation afin d'être réduits et oxydés à l'aide d'un analyseur élémentaire de marque CarloErbaTM de type NA1500TM en ligne avec un spectromètre de masse à triple collecteur de type IsoprimeTM. Pour les échantillons de la campagne de 2001 (¹³C-COD et C:N_{MOD}), 50 ml d'eau désionisée ont été ajoutés aux échantillons séchés. Ensuite, ils ont été de nouveau congelés et séchés par lyophilisation dans le flacon original. Ces opérations résultent en des échantillons filandreux facilement récupérables sans grattage. Les échantillons ainsi récoltés étaient directement placés dans des coupelles en étain et introduits dans l'analyseur élémentaire en ligne avec le spectromètre de masse. Toutes les teneurs en ¹³C sont donnés en notation delta (δ) ‰ par rapport à l'étalon international V-PDB (Coplen, 1995).

Une partie aliquote de l'échantillon prévu pour l'analyse du ¹³C-COD était aussi introduite dans un analyseur élémentaire de marque CE-instrumentsTM de type NC2500TM

afin d'obtenir la teneur en carbone organique et en azote total dans le but de calculer un rapport C:N de la MOD. Les échantillons destinés à l'analyse de l'activité ^{14}C (1 L) ont été congelés dans 4 bouteilles coniques de verre de 250 ml préchauffées à 500°C (3 heures), puis congelés et totalement séchés au lyophilisateur. La MOD ainsi récoltée a été analysée par spectrométrie de masse sur accélérateur au laboratoire d'hydrologie et de géochimie isotopique de l'Université Paris-Sud. Les valeurs d'activité ^{14}C sont données en % de l'activité du carbone moderne (% CM; *i.e.* 13,56 dpm·g ^{-1}C en 1950 pour un $\delta^{13}\text{C}=-25\text{‰}$).

2.5. Calculs additionnels

Les concentrations en carbonates, bicarbonates, CO_2 aqueux ainsi que la pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$) ont été calculées à l'aide du système chimique carbonaté classique décrit par les équations suivantes :



et caractérisé par les équations de dissociation suivantes:

$$[2] K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[p\text{CO}_2]}$$

$$[3] K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}$$

$$[4] K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

La concentration de chacune des espèces carbonatées est donnée en mmol·L $^{-1}$ à l'exception de la $p\text{CO}_2$ qui est donnée en microatmosphère (μatm). Les constantes de dissociation sont calculées à l'aide des équations suivantes, tirées de Clark et Fritz (1997):

$$[5] \text{pK}_{\text{CO}_2} = -7 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,016 \cdot T + 1,11$$

$$[6] \text{pK}_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0,012 \cdot T + 6,58$$

$$[7] \text{pK}_2 = 9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,0137 \cdot T + 10,62$$

Où T est la température de l'eau donnée en degrés Celcius. Puisque, ici, la tension ionique de l'eau est proche de zéro, il est raisonnable de supposer, dans l'équation 8, que l'alcalinité est en fait le résultat de la somme d'un ion bicarbonate et de 2 ions carbonates (Stumm et Morgan, 1995).

$$[8] \text{Alcalinité (}\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Les concentration en CID ([CID]) sont obtenues par addition des concentrations des carbonates, bicarbonates et CO_2 aqueux.

La composition isotopique des différentes espèces carbonatées (HCO_3^- , CO_3^{2-} et CO_2 dissous) a été déterminée à partir de la teneur en ^{13}C du CID, des concentrations des différentes espèces et du système d'équations suivant :

$$[9] \left(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{diss.}} \cdot \frac{[\text{CO}_2\text{diss.}]}{[\text{DIC}]} \right) + \left(\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{DIC}]} \right) + \left(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{DIC}]} \right) = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$$

$$[10] \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{diss.}} + 10^3}{\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + 10^3} = \alpha_1$$

$$[11] \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}} + 10^3}{\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + 10^3} = \alpha_2$$

$$[12] 10^3 \ln \alpha_1 = 9,866 \left(\frac{10^3}{T} \right) - 24,12 \quad (\text{Mook et al., 1974})$$

$$[13] 10^3 \ln \alpha_2 = -0,867 \left(\frac{10^3}{T} \right) + 2,52 \quad (\text{Mook et al., 1974})$$

où $\delta^{13}C_{CO_2, diss.}$, $\delta^{13}C_{HCO_3^-}$, $\delta^{13}C_{CO_3^{2-}}$ sont respectivement les teneurs en ^{13}C du CO_2 dissous, du bicarbonate et du carbonate.

2.6. Reproductibilité des mesures et analyses

On n'a pas effectué de réplicat de mesure de la température de l'eau lors des différentes campagnes d'échantillonnage. Ainsi, on utilisera la précision de la mesure donnée par le fabricant de l'instrument, soit de $\pm 0,1^\circ C$. La précision de la mesure de pH a été évaluée de trois façons distinctes au cours des différentes campagnes d'échantillonnage: *i)* on a effectué 183 duplicata à l'aide de l'appareil portable (VWRTM); la moyenne des écarts à la moyenne de ces mesures s'élève à $\pm 0,03$ unités de pH; *ii)* 19 mesures ont été faites à l'aide du pH-mètre portable en utilisant simultanément une électrode régulière et une électrode à haute précision de type ROSSTM; la moyenne des écarts à la moyenne de ces mesures s'élève à 0,02 unités de pH; et, *iii)* 12 mesures ont été effectuées à la fois à l'aide d'une multi-sonde (in situ) et à l'aide du pH-mètre portable (sur un échantillon remonté à la surface); la moyenne des écarts à la moyenne de ces duplicata de mesure s'élève à 0,02 unités de pH. Ainsi, l'erreur associée à la mesure du pH ne dépasse pas $\pm 0,03$ unités de pH. De façon similaire, la moyenne des écarts à la moyenne de 27 duplicata de mesures d'alcalinité s'élève à $\pm 0,002$ méq·L⁻¹ et celle des écarts à la moyenne de 10 duplicata d'analyses de [COD], à $\pm 0,02$ mg·L⁻¹. Afin d'estimer l'erreur associée aux paramètres calculés à partir de la température de l'eau, du pH et de l'alcalinité, soit la [CID], la [CO₂] dissous et la pCO_2 , on a considéré le maximum et le minimum de chacun des paramètres

mesurés dans le calcul des paramètres calculés. De cette façon, les erreurs associées aux [CID], [CO₂] dissous et *p*CO₂, sont respectivement de 6%, 10% et 10% du paramètre calculé. L'erreur associée au rapport C:N de la MOD est estimée à partir de l'écart à la moyenne de 10 réplicats d'un échantillon et s'élève à 5% de la mesure.

Traditionnellement, en géochimie isotopique, l'erreur associée à une mesure est donnée par la précision "externe", c'est-à-dire à partir de l'analyse répétée d'un échantillon (10 fois) pris sur le terrain. On utilise l'écart type de ces 10 analyses. Ce processus a été utilisé ici dans le cas de la teneur en ¹³C du CID et s'élève à ±0,2‰ vs V-PDB. On obtient le même résultat en calculant la moyenne des écarts à la moyenne de 23 duplicata d'échantillons pris sur le terrain. De façon similaire, la moyenne des écarts à la moyenne de plus de 100 duplicata de teneur en ¹³C du COD s'élève à ±0,05‰ et celle des écarts à la moyenne de 86 duplicata de teneur en ¹³C du CO₂ de l'air, à ±0,2‰. On traitera de la représentativité des échantillons à la suite de la section résultats.

3. Résultats

Tous les résultats des mesures *in situ*, des analyses en laboratoire et des calculs effectués pour toutes les opérations lors des campagnes des années 2000, 2001 et 2002 sont présentés à l'annexe 2. Cependant, dans les paragraphes qui suivent, on présentera les points saillants et pertinents à la discussion. La température de l'eau (*T*_{eau}) est donnée en °C, la concentration en CID et en COD ([CID] et [COD]) en mg·L⁻¹, la *p*CO₂ en µatm, la teneur en ¹³C du CID, du COD et du CO₂ de l'air en notation δ ‰ vs V-PDB et les activités ¹⁴C en % par rapport au carbone "moderne" (1950).

3.1. La colonne d'eau

3.1.1. Physico-chimie et teneurs en ^{13}C

Les figures 3 à 10 illustrent la structure physico-chimique de la colonne d'eau à la station très profonde (TP) lors des différents échantillonnages des campagnes de 2000, 2001 et 2002. On y fait aussi mention de comparaisons avec les 2 autres stations de référence. Les mesures effectuées sur la colonne d'eau de la station TP démontrent la présence de deux couches aux propriétés physico-chimiques différentes. Une couche de surface qui présente une épaisseur de 10 à 20 m surmonte une couche d'eau profonde. Dans la couche de surface, la température, le pH, la [COD] sont plus élevés que dans la couche profonde, la [CID] et la $p\text{CO}_2$ y sont plus faibles et le CID est enrichi en ^{13}C par rapport à celui de la couche profonde. En période calme, les différents paramètres de la couche de surface présentent un gradient de mélange relativement uniforme entre la surface du réservoir et la couche profonde. Les différents paramètres mesurés dans la couche profonde présentent aussi des gradients mais beaucoup plus faibles que dans la couche de surface. En période agitée, les paramètres mesurés sont homogènes aussi bien dans la couche de surface que dans la couche profonde tout en présentant un fort décalage entre les deux couches (figure 3b). Les variations de teneur en ^{13}C -COD sont en général assez faibles à travers toute la colonne d'eau et on n'observe pas de différences d'une journée calme à agitée ou de la nuit au jour. Par contre, la nuit (1h00), en général, la température, le pH et la teneur en ^{13}C -CID sont plus faibles que le jour tandis que la [CID] et la $p\text{CO}_2$ sont plus élevées.

Les couches de surface et profondes observées dans ce réservoir s'apparentent respectivement à l'épilimnion et à l'hypolimnion d'un lac naturel dimictique. Ainsi, dans le reste du texte, on utilisera cette dernière terminologie afin d'en simplifier la lecture.

Les mesures de température, de pH, de [CID] et de $p\text{CO}_2$ effectuées dans l'hypolimnion lors de la campagne de 2000, présentent une différence significative entre le jour et la nuit (figure 3). Il est difficile d'expliquer une différence de température de l'eau de l'ordre de $1,3^\circ\text{C}$ à 70 m et de pH de 0,21 à 50 m de profondeur en 12 heures. Aussi, ces différences n'ont pas été observées lors des campagnes de 2001 et 2002 (figures 4 et 5). En 2000, on a mesuré la température et le pH à l'aide d'un pH-mètre portatif dans un échantillon d'eau remonté à la surface à l'aide d'un hydrocapteur. En 2001 et 2002, ces 2 paramètres ont été mesurés *in situ* à l'aide d'une multisonde. Ainsi, en 2000, lors de l'échantillonnage de jour, il est probable que l'eau remontée à la surface a subi une augmentation de température et donc que la température mesurée a été surestimée par rapport à la température réelle de l'eau. Lors de la campagne de 2001, on a mesuré la température de l'eau selon la méthode employée en 2000 en plus de la mesurer *in situ* à l'aide d'une multisonde, par une journée chaude et ensoleillée ($23,4^\circ\text{C}$). Les échantillonneurs n'ont pas effectué les mesures de température de l'eau et de pH immédiatement à la remontée de l'échantillon mais bien 10 à 15 minutes plus tard, ce qui a entraîné une surestimation de la température de l'ordre de 4 à 6°C aussi bien pour les échantillons de 50 que de 70 m. Bien que les échantillons prélevés en 2000 aient été mesurés immédiatement après leur remontée, il est possible que la différence de température observée entre le jour et la nuit soit due à cet artefact. Le réchauffement

"artificiel" de l'eau pourrait aussi avoir provoqué une baisse dans la solubilité du CO_2 ce qui aurait eu pour effet d'induire une perte de CO_2 importante et de contribuer à surestimer les valeurs de pH. En effet, de la même façon que pour la température, les valeurs de pH mesurés *in situ* à 70 m de profondeur étaient inférieures, de l'ordre de 0,24 unités de pH, à celles mesurées sur des échantillons remontés à la surface. Les valeurs de température et de pH étaient donc légèrement surestimées et les valeurs de [CID] et de $p\text{CO}_2$ étaient légèrement sous-estimées dans l'hypolimnion, le jour, lors de la campagne de 2000. Ainsi, les fortes variations de température, pH, $p\text{CO}_2$ et [CID] observées entre le jour et la nuit dans la couche profonde lors de la campagne de l'été 2000 sont-elles fort probablement des artefacts d'échantillonnage. Les mesures effectuées dans l'épilimnion ne semblent pas avoir été affectées par le phénomène.

Durant les épisodes de vents forts, on observe une stratification nette de la colonne d'eau (figure 3b). Tous les paramètres mesurés sont relativement homogènes dans l'épilimnion dont l'épaisseur diminue par rapport à celle sous condition calme. La [COD] restait hétérogène dans la couche de surface et montrait, lors de l'échantillonnage de 2000 (le jour), un maximum à environ 5 m de profondeur. Tous les paramètres présentaient une différence marquée entre l'épilimnion et l'hypolimnion. Aussi, le gradient de mélange uniforme observé en période calme disparaît sous des conditions agitées. On remarque que les paramètres mesurés, lors de la campagne de 2001, dans la couche de surface, n'étaient homogènes que dans la partie supérieure pour la température, le pH et la teneur en ^{13}C -CID mais que le gradient de mélange relativement uniforme était encore présent pour la [CID] et la $p\text{CO}_2$ (figure 4). En effet, en 2001, la journée d'échantillonnage sous conditions agitées a

été précédée d'une alternance de conditions calmes et agitées; tandis qu'en 2000, l'échantillonnage avait été fait à la suite de conditions agitées soutenues depuis plus de 48 heures. Aussi, en 2001, la campagne effectuée à la fin du mois de septembre montre-elle que la couche de surface est bien homogène pour tous les paramètres mesurés et qu'elle possède une épaisseur bien plus importante (~40m) que lors des campagnes de l'été (figure 6).

Les différents paramètres aux stations profonde (P) et très profonde (TP) lors d'une journée calme étaient similaires d'un point de vue la physico-chimique (en 2001 – figure 7), tandis que la station peu profonde présente un pH plus faible et une [CID], une $p\text{CO}_2$, une [COD] ainsi qu'une teneur en ^{13}C -CID plus élevés qu'aux deux autres stations.

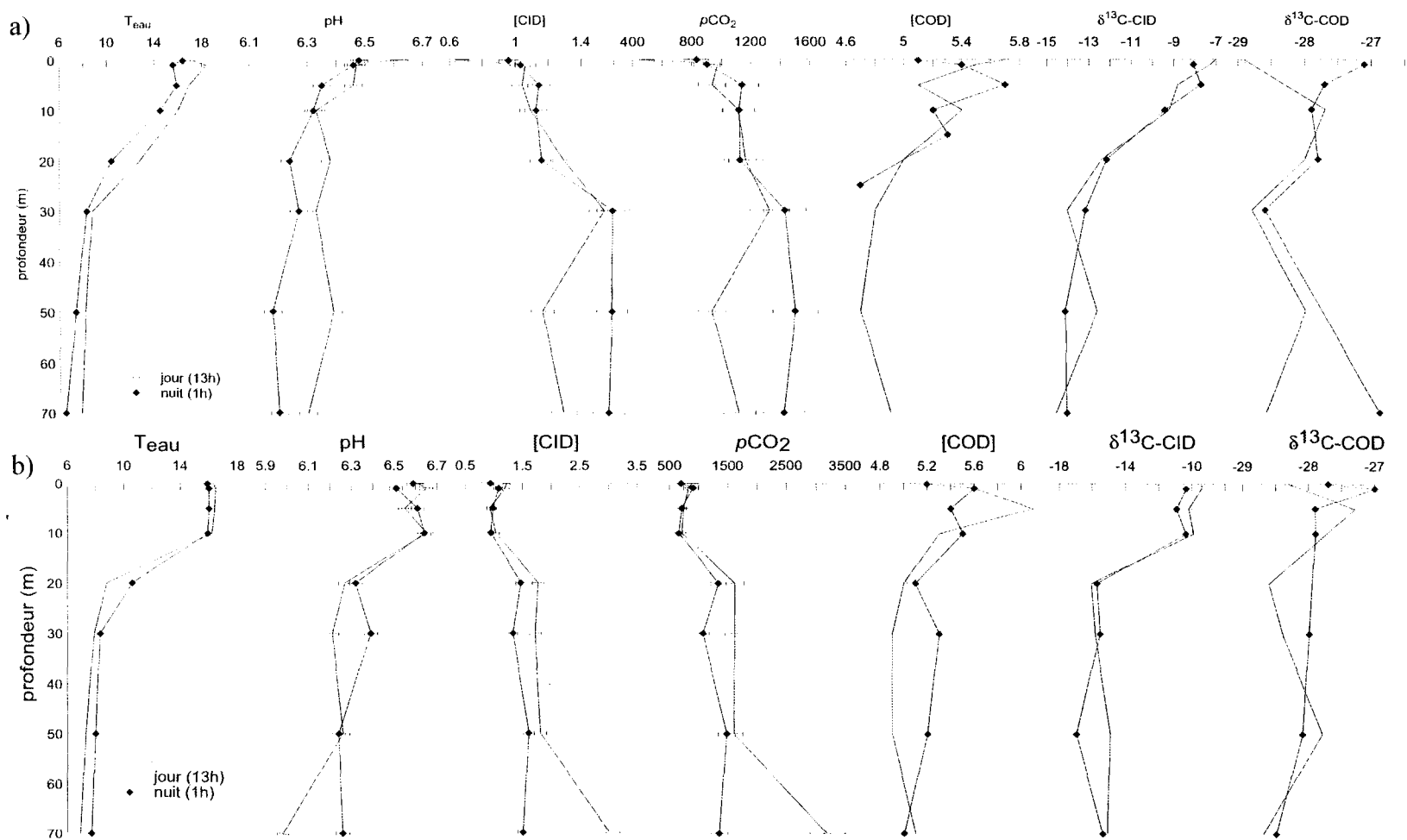


Figure 3. Profils de la colonne d'eau effectués lors de la campagne de l'été 2000 pour une journée calme (a) et une journée agitée (b). [lorsque les barres d'erreur n'apparaissent pas, c'est qu'elles sont inclues dans le point]

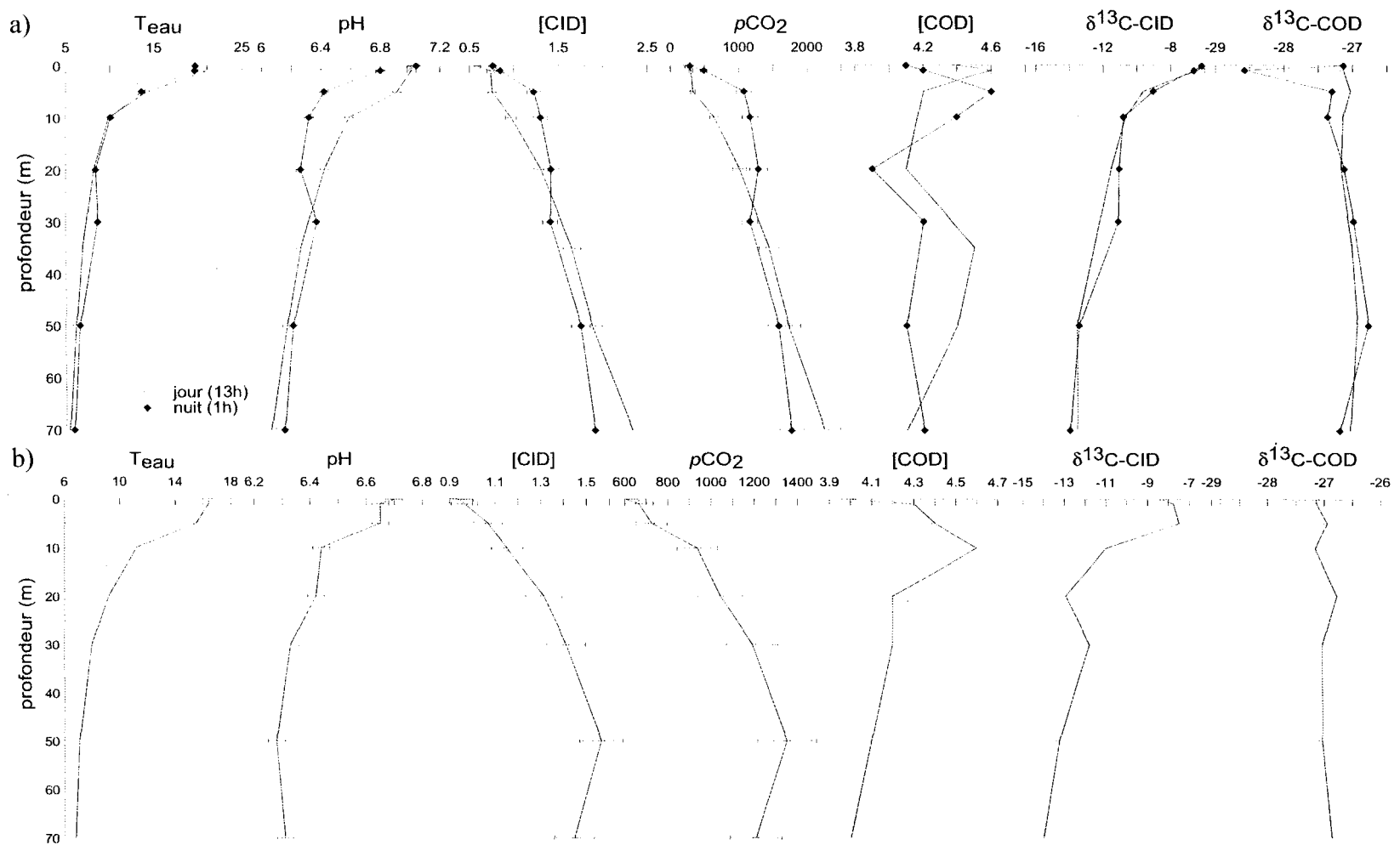


Figure 4. Profils de la colonne d'eau effectués lors de la campagne de l'été 2001 pour une journée calme (a) et une journée agitée (b). [lorsque les barres d'erreur n'apparaissent pas, c'est qu'elles sont incluent dans le point]

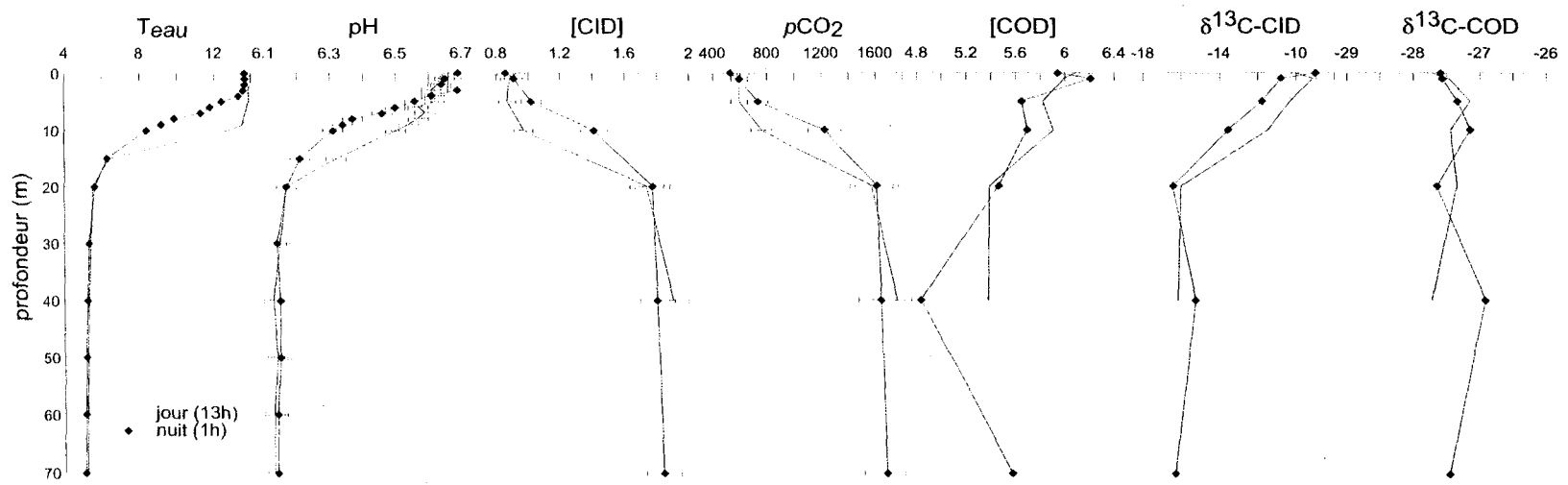


Figure 5. Profils de la colonne d'eau effectués lors de la campagne de l'été 2002 pour une journée agitée. [lorsque les barres d'erreure n'apparaissent pas, c'est qu'elles sont incluent dans le point]

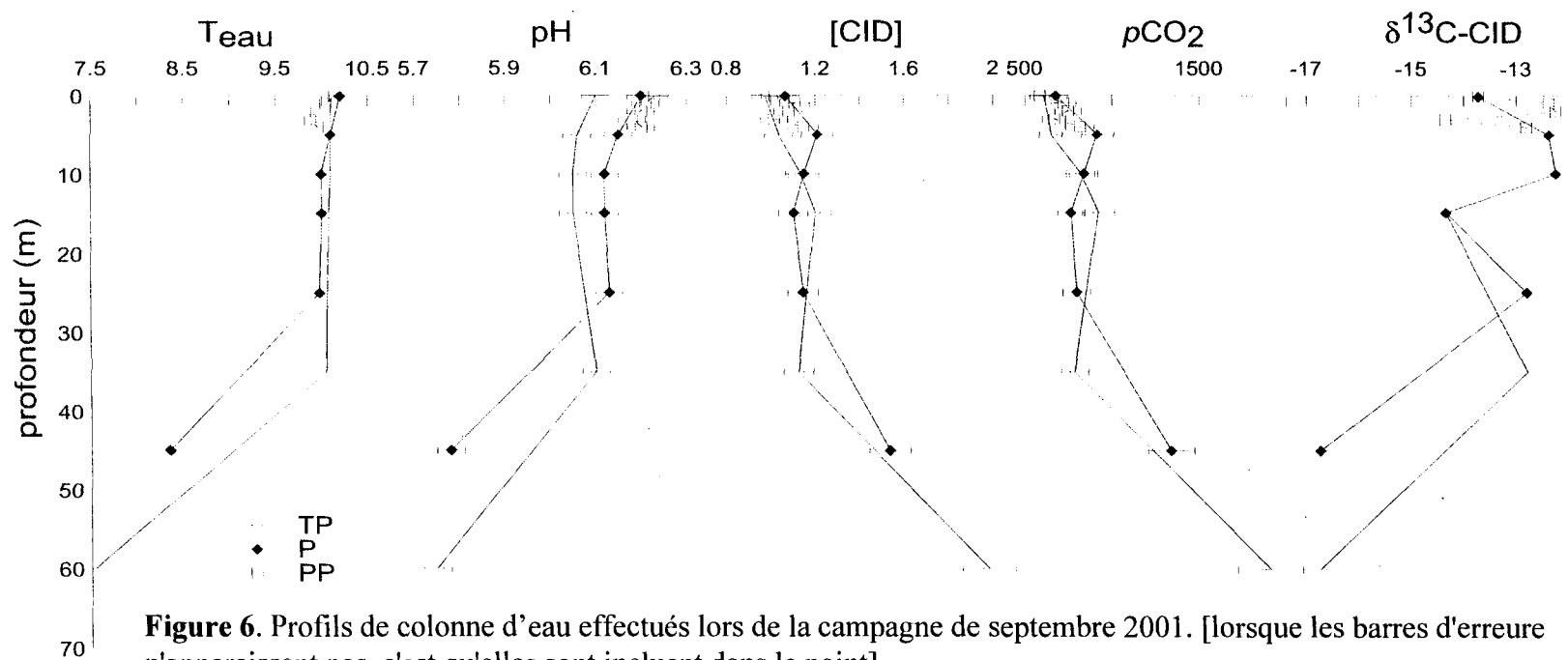


Figure 6. Profils de colonne d'eau effectués lors de la campagne de septembre 2001. [lorsque les barres d'erreur n'apparaissent pas, c'est qu'elles sont incluent dans le point]

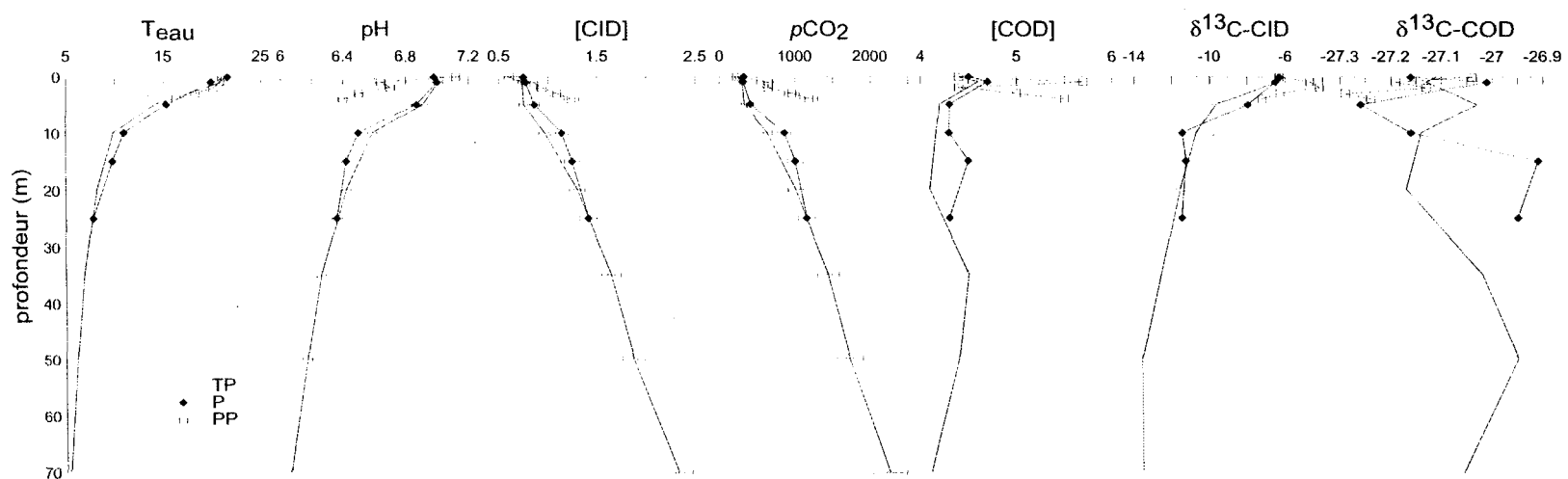
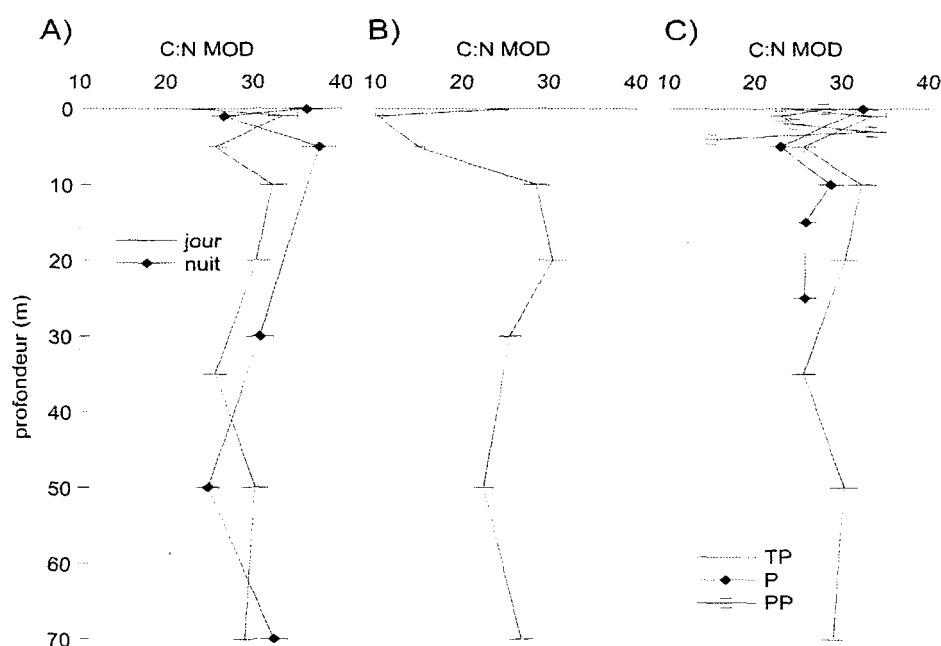


Figure 7. Comparaison des profils de colonne d'eau aux stations de référence en 2001. [lorsque les barres d'erreur n'apparaissent pas, c'est qu'elles sont incluent dans le point]

3.1.2. Rapports C:N de la matière organique dissoute

Lors de la campagne de 2001, on a mesuré le rapport C:N de la MOD aux trois stations de références (PP, P et TP – figure 8). Les valeurs du profil effectué à la station TP de jour (ensoleillée) sont légèrement plus faibles que celui effectué de nuit dans l'épilimnion tandis que dans l'hypolimnion les valeurs sont similaires (figure 8A). Sous conditions agitées, le profil est similaire de celui effectué par temps calme, mais dans l'épilimnion, on observe des rapports C:N relativement faibles (figure 8B). Les profils effectués simultanément aux 3 stations de jour en période calme sont similaires, bien qu'un peu plus variables à la station PP. En effet, à la station PP, les rapports C:N variaient entre 15 et 33 sur une profondeur de moins de 5 m.



A) temps calme (jour vs nuit) B) temps agité C) jour calme (stations référence)

Figure 8. Profils des rapports C:N de la MOD effectués en 2001.

3.1.3. Activité ^{14}C de la matière organique dissoute

Lors de la campagne de 2001 on a aussi mesuré l'activité ^{14}C de la MOD aux stations PP et TP (figure 9). Toutes les activités mesurées sont supérieures à 100% par rapport au carbone moderne (1950) pour une moyenne de $109,5 \pm 0,9\%$. De plus, l'épilimnion de la station TP présente les activités les plus faibles mesurées.

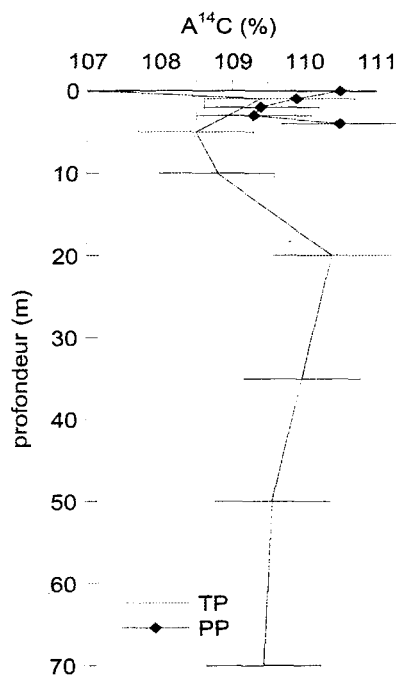


Figure 9. Profils des activités ^{14}C aux stations de référence lors de la campagne de 2001.

3.1.4. Lac Naturel (Nathalie)

Enfin, lors des campagnes de 2000 et 2001, des mesures ont été effectuées sur la colonne d'eau d'un lac naturel (lac Nathalie – figure 10). Les profils effectués dans ce lac à l'été 2000 (figure 10a) montrent qu'il est stratifié, tel le réservoir RB.

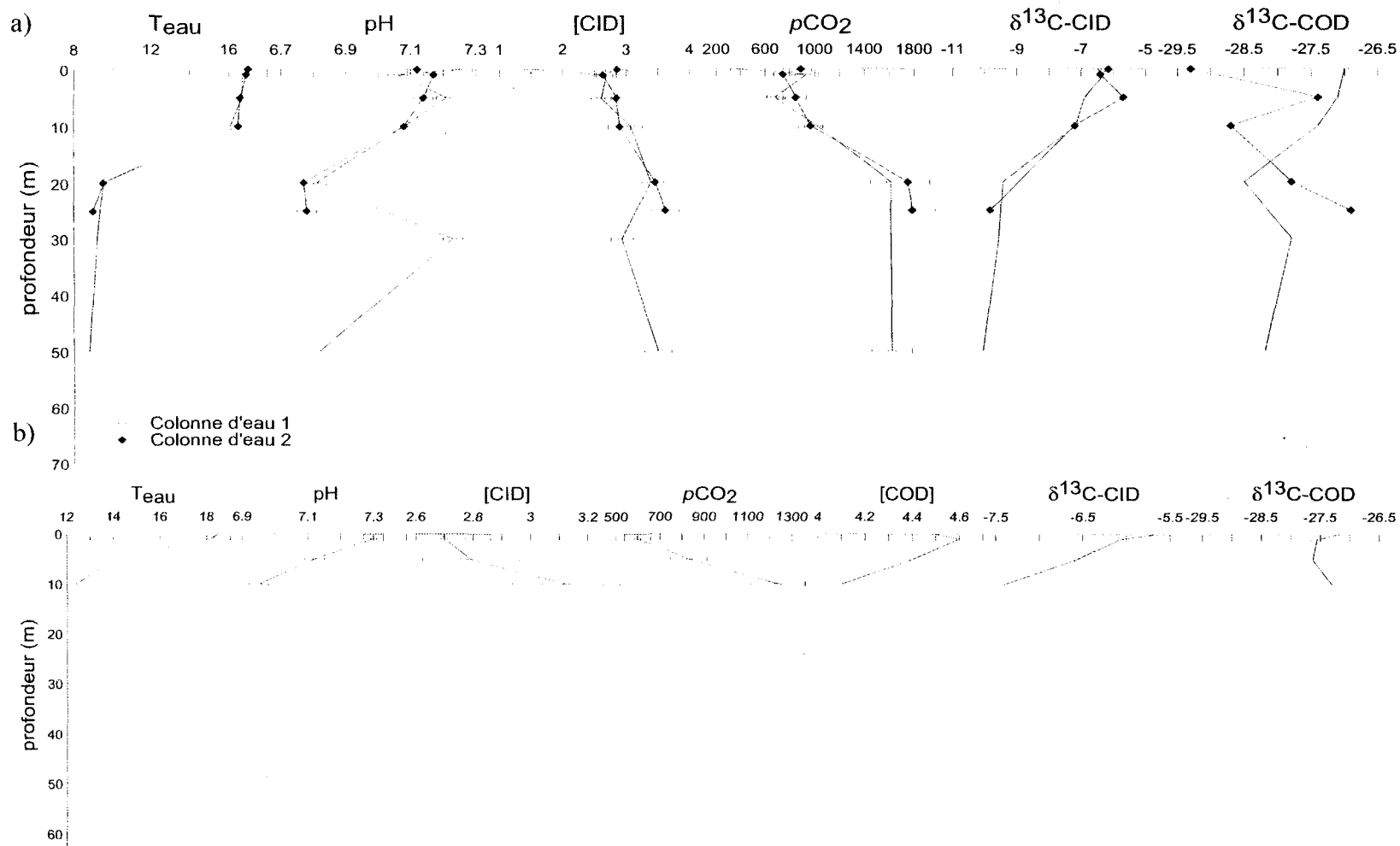


Figure 10. Profils de la colonne d'eau au lac Nathalie pour une journée calme de la campagne de l'été 2000 (a) et de la campagne de l'été 2001 (b). [lorsque les barres d'erreur n'apparaissent pas, c'est qu'elles sont incluent dans le point]

Bien que, lors de la campagne de 2001, on n'ait pu échantillonner que les 10 premiers mètres de la colonne d'eau, tous les paramètres de l'épilimnion variaient dans le même sens que lors de la campagne de 2000.

3.2. Surface du réservoir

On a reporté dans le tableau 3 la moyenne, le minimum et le maximum de chacun des paramètres mesurés lors des échantillonnages de l'eau de surface du réservoir (traverses bassins – TB) des campagnes des étés 2000 et 2001 par temps calme et agité. À l'exception de la teneur en ^{13}C du CID, les paramètres mesurés ne montrent pas de variations tranchées en fonction de la localisation des échantillons dans le réservoir. La température de l'eau à la surface du réservoir est assez proche de celle de l'air sus-jacent (4 à 5°C), à l'exception de la station #17B (8,8°C - figure 2) échantillonnée par temps agité lors de la campagne de 2001. Cette station est localisée tout près de la sortie des turbines de la centrale LG-3 et la prise d'eau des turbines de la centrale est située à une profondeur d'environ 20 m. Or on a mesuré dans le réservoir RB, lors des mêmes conditions, une température de l'eau de l'ordre de 9°C à 20 m de profondeur (figure 4). Ainsi, il est fortement probable que l'eau échantillonnée à la station #17B soit celle prise à environ 20 m sous la surface du réservoir LG-3 par la prise d'eau des turbines de la centrale LG-3. Cette eau ne représente donc pas les conditions de surface du réservoir RB proprement dit. Les rapports C:N de la MOD, mesurés en 2001 seulement, étaient relativement élevés à l'exception de la station #12 (C:N-MOD = 14) échantillonnée lors d'une journée calme et ensoleillée. La même station échantillonnée quelques jours plus tard lors de conditions agitées présentait un rapport C:N-MOD de 36. Ainsi, la faible valeur mesurée à cette station lors de conditions calmes était-

elle peut-être due à un artéfact d'échantillonnage, d'analyse mais plus probablement à un bloom alguaire local.

En règle générale, on note que lors de conditions agitées, c'est-à-dire lorsque la vitesse du vent dépasse $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, en moyenne, la température de l'eau est significativement plus basse, le pH est plus faible, la [CID] ainsi que la $p\text{CO}_2$ augmentent et le CID ainsi que le CO_2 de l'air sus-jacent sont appauvris en ^{13}C (TB 2000). La teneur en ^{13}C du CO_2 de l'air des échantillons pris lors de conditions calmes et agitées de la campagne de l'été 2001 sont relativement semblables, probablement à cause de l'intermittence de l'agitation de la surface dans les 48 heures précédant l'échantillonnage en conditions agitées. La concentration en COD, le rapport C:N et la teneur en ^{13}C du COD paraissent relativement invariants entre des conditions calmes et agitées.

Tableau 3. Moyenne, minimum et maximum des principaux paramètres mesurés lors de l'échantillonnage de la surface du réservoir RB des campagnes de 2000 et 2001.

	2000 calme			2000 agité			2001 calme			2001 agité		
	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	max
T _{eau}	19,9	18,7	22,0	15,4	14,3	16,1	18,3	16,5	21,4	14,6	8,8 ^a	17,7
pH	6,52	6,35	6,78	6,45	6,38	6,61	6,76	6,58	7,00	6,60	6,45	6,74
[CID]	1,00	0,82	1,30	1,14	0,59	1,49	0,79	0,64	0,96	1,03	0,90	1,15
pCO ₂	894	570	1169	1003	428	1355	486	260	646	742	577	1033
[COD]	5,7	5,0	6,6	5,8	5,4	6,6	4,5	4,1	5,7	4,3	3,6	5,1
¹³ CID	-8,60	-11,45	-6,09	-11,17	-13,27	-9,90	-8,43	-11,16	-6,74	-9,41	-11,93	-7,91
¹³ CO ₂	-10,22	-10,88	-9,73	-11,15	-11,63	-9,70	-11,10	-12,30	-10,05	-10,58	-11,60	-9,60
¹³ COD	-28,72	-29,9	-27,60	-27,68	-28,50	-26,80	-27,12	-27,43	-26,78	-27,04	-27,32	-26,85
C:N	-	-	-	-	-	-	30,1	12,2 ^b	38,1	30,6	23,3	36,9
V vent	1,0	0,0	2,2	4,9	2,9	6,4	1,9	0,0	4,0	4,1	1,0 ^a	6,5

^a Station #17B à la sortie des turbines de la centrale LG-3

^b Station #12 dans une baie au centre de plusieurs îles

moy = moyenne

min = minimum

max = maximum

3.3. Lacs et rivières non-perturbés

L'eau de surface de trois lacs naturels (Nathalie, Patukami et Vion) montraient généralement en 2000 des valeurs de pH plus élevées que la fourchette des pH mesurés dans le réservoir RB. Par contre, dans le lac Craven, le pH était proche de la moyenne de ceux mesurés dans réservoir. Toutefois, dans tous les lacs échantillonnés les [CID] sont plus élevées que dans le réservoir RB (plus de 2 fois dans le lac Nathalie). Tandis que la $p\text{CO}_2$ mesurée dans les lacs Craven et Vion était plus élevée que celle du réservoir, dans le lac Patukami elle était plus faible et dans le lac Nathalie elle était similaires de celle mesurée dans le réservoir. La [COD] mesurée dans les lacs Craven, Patukami et Nathalie était également semblables à celle mesurée dans le réservoir. Seul le lac Vion montrait une [COD] jusqu'à 4 fois supérieure à celle des autres plans d'eau échantillonnés. Les lacs Nathalie et Craven présentaient des teneurs en ^{13}C du CID semblables à celles du réservoir, tandis que le CID du lac Patukami était enrichi en ^{13}C et celui du lac Vion en était appauvri. Le CO_2 de l'air au dessus des lacs naturels était généralement légèrement enrichi en ^{13}C par rapport à celui mesuré au dessus du réservoir. Enfin, les teneurs en ^{13}C du COD mesurées à la surface des lacs naturels ne sont pas différentes de celles mesurées dans le réservoir.

La rivière Sakami n'est plus une rivière naturelle puisqu'elle inclut maintenant l'eau drainée par le réservoir Opinaca à travers la dérivation Boyd-Sakami (figure 1). Elle présente des propriétés physiques et chimiques similaires de celles du réservoir RB bien que le pH mesuré ici était légèrement inférieur à celui du réservoir et que la concentration en COD y était supérieure ([COD] = $6,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Ainsi, une seule rivière naturelle a été échantillonnée: la rivière Kanaaupscow. Le pH et la [CID] y étaient légèrement supérieurs à

ceux mesurés dans le réservoir, la [COD] y était légèrement inférieure, le COD y était enrichi en ^{13}C d'environ 1‰ par rapport à la moyenne mesurée dans le réservoir et la $p\text{CO}_2$ ainsi que la teneur en ^{13}C du CID et du CO_2 de l'air sus-jacent n'étaient pas différents de ceux du réservoir RB.

3.4. Suivi de 24 heures

Les figures 11 et 12 illustrent les principaux résultats des suivis de 24h réalisés respectivement lors de conditions calmes et agitées. Ces échantillonnages de la surface de l'eau aux trois stations de référence (TP, P et PP) ont été effectués lors de l'été 2000 de 8h00, la première journée, à 8h00, la deuxième journée.

Lors de la journée calme, la température de l'eau a augmenté graduellement au cours de la journée pour atteindre un maximum entre 18 et 20°C vers 16h00 et diminué graduellement au cours de la nuit pour atteindre un minimum vers 4h00. Aussi, la température de l'eau était légèrement plus élevée à la station littorale (PP) qu'aux deux autres stations. Le CID était légèrement enrichi en ^{13}C (environ 1‰) entre 13h00 et 20h00 aux stations PP et P, et entre 17h00 et 20h00 à la station TP. Le CO_2 de l'air au dessus du réservoir était légèrement appauvri en ^{13}C entre 16h00 et 22h00 à la station TP. Aux stations P et PP, on a mesuré sporadiquement un CO_2 de l'air anormalement appauvri en ^{13}C . Ces très faibles teneurs en ^{13}C sont similaires de celles calculées pour le CO_2 dissous. Il est possible que ces teneurs anormales soient simplement dues à la quasi absence de brassage de la colonne d'air sus-jacente. En effet, la vitesse du vent mesurée à 2 m au dessus du réservoir était restée inférieure à $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ jusqu'à environ 21h00 et n'a dépassé les

3 m·s⁻¹, que la nuit. Les autres paramètres ne montrent pas de cycle journalier clair bien qu'ils aient présenté quelques fluctuations.

À la station TP, la [CID] était plus faible qu'aux deux autres stations. Le CID y était appauvri en ¹³C et le CO₂ de l'air sus-jacent, enrichi en ¹³C par rapport aux autres stations. De plus, on a remarqué que le jour (de 10h00 à 22h00) la [COD] était plus élevée à la station TP qu'à la station P qui elle-même montrait une [COD] plus élevée qu'à la station PP.

Lors de la journée agitée, la température de l'eau a augmenté rapidement pour atteindre un plateau vers 12h00. Le CID montrait un appauvrissement en ¹³C entre 14h00 et 20h00. Aussi, à la station TP, le CID était généralement plus enrichi en ¹³C que celui de la station PP. La vitesse du vent a varié entre 4 et 8 m·s⁻¹ et diminué à environ 2 m·s⁻¹ entre 19h00 et 21h00. Les autres paramètres n'ont pas montré de cycle journaliers lors du suivi et sont restés quasi-identiques aux stations TP et PP. La station P n'a pu être échantillonnée lors de conditions agitées en 2000 pour des raisons logistiques.

Enfin, on note que sous des conditions agitées, la température de l'eau était plus faible que sous conditions calmes, la *p*CO₂ était légèrement plus faible et le CID, appauvri en ¹³C par rapport aux conditions calmes. Par contre, on n'a observé aucun changement significatif pour les autres paramètres entre des conditions calmes et agitées.

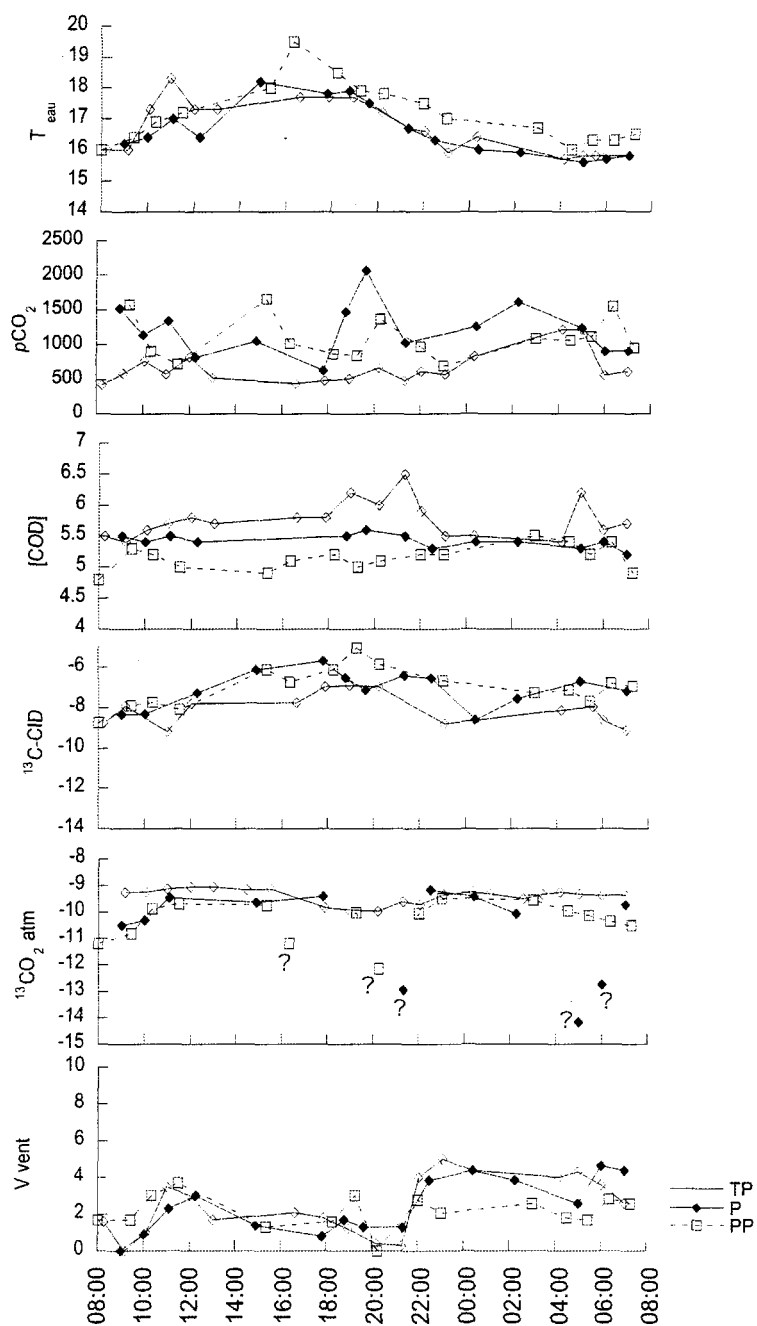


Figure 11. Suivis de 24 heures à la surface des trois stations de références lors d'une journée calme de la campagne de 2000. [lorsque les barres d'erreur n'apparaissent pas, c'est qu'elles sont incluent dans le point]

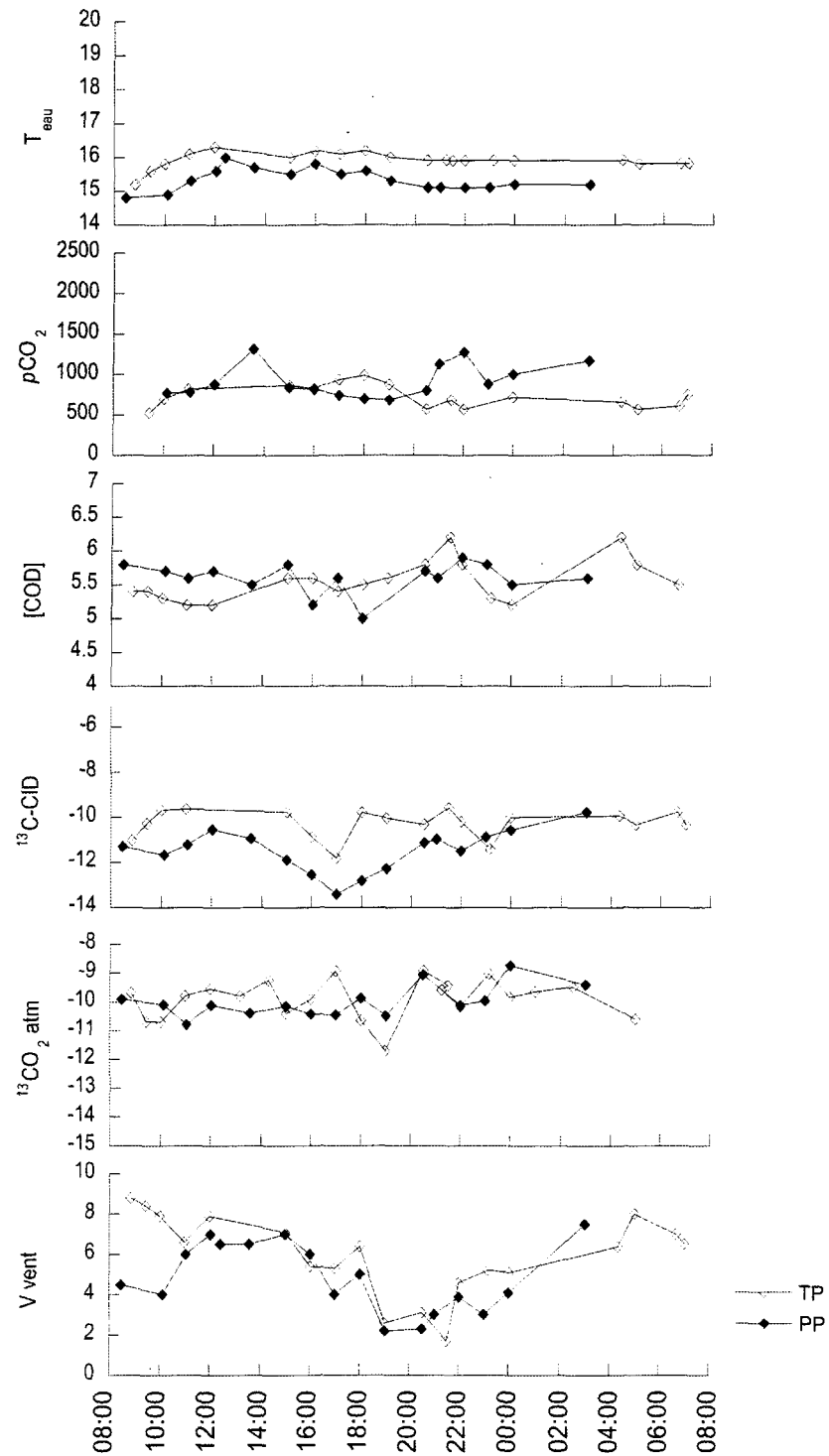


Figure 12. Suivis de 24 heures à la surface des stations TP et PP lors d'une journée agitée de la campagne de 2000. [lorsque les barres d'erreur n'apparaissent pas, c'est qu'elles sont incluent dans le point]

3.5. *Suivi mensuel*

La figure 13 illustre les principaux résultats du suivi mensuel. La température de l'eau mesurée à la centrale LG-3 est restée identique à celle mesurée à la centrale LG-2A à l'exception de l'échantillonnage du 25 juillet 2001. On relève un minimum durant l'hiver (0°C) et un maximum à l'été (12°C). Les pH à LG-3 et à LG-2A sont restés similaires jusqu'en février. En février, le pH à LG-2A a chuté de presque une unité jusqu'en juin tandis qu'à LG-3, c'est en avril que la chute de pH a été observée. Il est à noter que le pH est difficile à mesurer l'hiver. La température de l'eau échantillonnée a été mesurée à 0°C ce qui entraînait une précipitation du KCl contenu dans le bulbe de l'électrode de pH. Il fallait donc prélever un échantillon supplémentaire et mesurer le pH après un réchauffement de l'eau de 2 à 3°C. On note qu'à la sortie du réservoir LG-3, le CO₂ est resté proche de l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique l'été. À l'automne, la [CO₂] dissous a augmenté puis est restée relativement stable jusqu'à la prise des glaces en novembre. Par la suite, la [CO₂] dissous a doublé et est restée relativement stable jusqu'à la mi-mai, moment où elle a quadruplé par rapport aux valeurs hivernales. Enfin, la [CO₂] dissous est restée élevée jusqu'au début de l'été puis est retombée aux valeurs initiales.

À la sortie du réservoir RB, la [CO₂] dissous était anormalement élevée en juillet et montrait des valeurs similaires de celles de l'hypolimnion. En automne, la [CO₂] dissous a chuté jusqu'à la prise des glaces où elle a augmenté légèrement (mais moins qu'à LG-3). L'hiver, elle est restée relativement stable jusqu'en mars où elle a quadruplé par rapport aux valeurs hivernales. En juillet 2002, le CO₂ dissous a retrouvé des concentrations semblables à celles de l'été 2001. On remarque que la forte augmentation printanière de CO₂ s'est

produite en mars au réservoir RB et en mai à LG-3. La [CID] et la [CO₂] dissous ont fluctué de façon similaire. La [COD] est restée toujours plus élevée à LG-2A qu'à LG-3. Dans les deux cas, la [COD] est restée stable jusqu'en décembre puis a augmenté graduellement jusqu'en mai pour ensuite revenir au niveau de l'été et de l'automne en juin. Les teneurs en ¹³C-CID à LG-2A et LG-3 sont restées similaires jusqu'en décembre. À LG-2A, le CID était appauvri en ¹³C de décembre à mai, tandis qu'à LG-3, le minimum des teneurs en ¹³C a été observé d'avril à juin. Le COD a présenté des teneurs en ¹³C d'environ -27‰ tout au long de l'année sans montrer de variation saisonnière. Bien que le COD semble systématiquement plus enrichi en ¹³C à la centrale LG-3 qu'à LG-2A, toutes les valeurs de ¹³C-COD mesurées aux deux centrales ne sont pas différentes, quant à l'erreur de la méthode d'analyse ($\pm 0,2\text{‰}$ à 1σ). À la centrale LG-3, l'échantillonnage du 25 juillet 2001 a fait exception avec un COD appauvri en ¹³C (-28,93‰). Le rapport C:N de la MOD était souvent légèrement plus élevé à LG-3 qu'à LG-2 et variait entre 20 et 30. En février, le rapport C:N a graduellement augmenté pour atteindre un maximum entre 40 et 45 au printemps et au début de l'été.

Dans le cadre du suivi mensuel, toutes les mesures effectuées lors de l'échantillonnage du 25 juillet 2001, à l'exception de la [COD] et du rapport C:N de la MOD, semblent présenter une anomalie. Par exemple, la température de l'eau est plus basse de 4°C à LG-2A qu'à LG-3. La température de 12,2°C mesurée à LG-3 semble normale puisque des mesures effectuées la veille lors de l'échantillonnage à travers le réservoir RB ont montré des valeurs similaires. Cependant, la température de 8°C mesurée à LG-2A semble anormale puisque des mesures effectuées la veille à proximité de la centrale (station #1 le

24 juillet 2001) montraient une température de l'eau à la surface de 16,9°C. De plus, LG-2A présentait un pH faible, ce qui a entraîné de fortes [CID] et [CO₂] dissous. Enfin, on note que le CID était appauvri et le COD enrichi en ¹³C par rapport aux autres mesures. Toutes ces valeurs correspondent en fait à celles mesurées dans l'hypolimnion de la station TP (20 à 30 m de profondeur). Ainsi, il est possible que l'eau de surface échantillonnée près de la prise d'eau de la centrale LG-2A provenait en fait de l'hypolimnion du réservoir. En effet, la prise d'eau de cette centrale prend sa source dans un petit bassin dynamité à même le roc dans lequel l'eau du réservoir est acheminée par un chenal (aussi dynamité). Il est donc possible d'imaginer un mécanisme par lequel l'eau de l'hypolimnion aurait été mélangée à celle de l'épilimnion à cause de la turbulence engendrée par l'amenée d'eau importante dans le bassin à l'entrée du chenal. Quoiqu'il en soit, l'anomalie n'a pas été observée le reste de l'année puisque, à la suite du brassage automnal, l'eau du réservoir est restée homogène jusqu'à l'été.

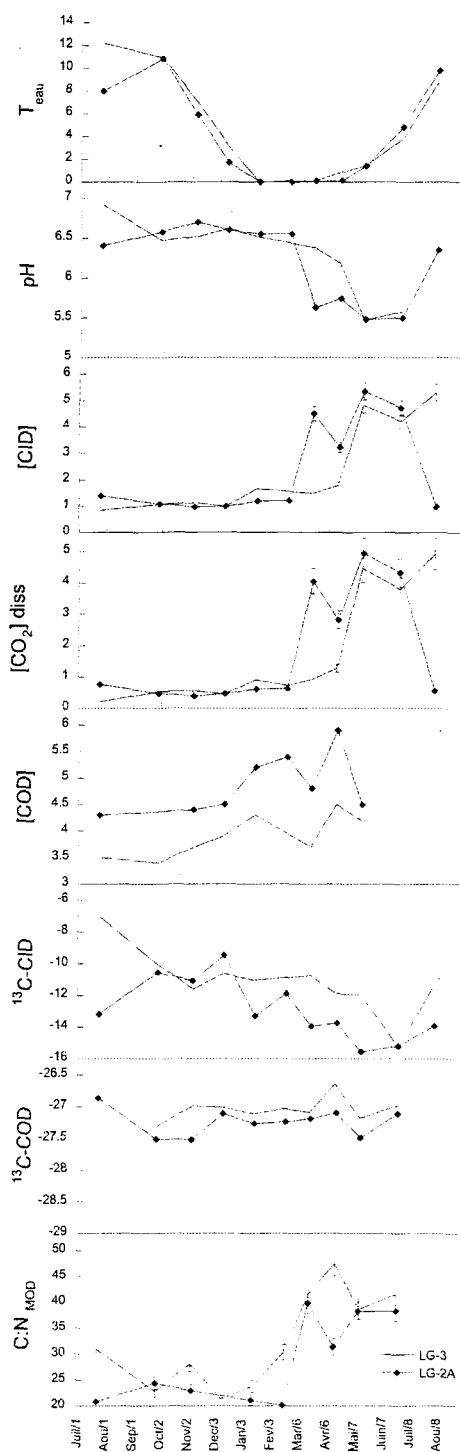


Figure 13. Suivi mensuel aux prises d'eau des centrales LG-2A et LG-3. [lorsque les barres d'erreur n'apparaissent pas, c'est qu'elles sont incluent dans le point]

3.6. Représentativité des échantillons et des mesures

La représentativité spatiale des échantillons sera traitée dans la section 4.3. de la discussion. Il est cependant intéressant de discuter ici de la représentativité temporelle des échantillons amassés et des mesures prises. On s'appuiera sur le fait que les échantillons collectés et les mesures effectuées dans l'hypolimnion (profondeur <20m) à 12 heures d'intervalle (profils jours vs nuit) à la station TP représentent de facto des duplicata. Il semble en effet raisonnable de penser qu'il ne devrait pas y avoir de différence entre les mesures et les collectés dans cette situation profonde, à 12h d'intervalle. Les moyennes des écarts à la moyenne de ces "duplicata" sont identiques à celles de la reproductibilité analytique pour tous les paramètres (T, pH, alc., pCO₂, [CID], C:N-MOD et ¹³C-CID) à l'exception de la [COD] et de la teneur en ¹³C du COD. Pour ces deux paramètres, la moyenne des écarts à la moyenne des mesures faites dans l'hypolimnion (profondeur <20m) à 12 heures d'intervalle (profils jours vs nuit) à la station TP sont respectivement de 0,1 mg L⁻¹ et de 0,2‰ comparativement à 0,02 mg L⁻¹ et 0,05‰ pour la reproductibilité analytique. Bien que les erreurs calculées selon la méthode de la représentativité des échantillons soient plus élevées que celles calculées pour la reproductibilité analytique, elles restent relativement faibles. En effet, si l'on considère que l'erreur associée à la mesure de la [COD] est celle donnée par la représentativité de l'échantillon, cette erreur demeure inférieure à 2% de la mesure. De la même façon, l'erreur associée à la teneur en ¹³C du COD reste-t-elle inférieure à 1%.

De plus, puisque les teneurs en ¹³C du CID et du COD mesurées à la surface de tout le réservoir en après-midi sont utilisées en 2000 et 2001 pour calculer le flux diffusif de CO₂ à

l'interface eau-air lors de conditions météo calmes, il est utile de connaître la représentativité de ces deux mesures dans l'épilimnion. Ainsi la moyenne des écarts à la moyenne des teneurs en ^{13}C du CID entre le jour et la nuit (différence de 12 heures) dans les 10 premiers mètres de la colonne d'eau est de 0,5‰ et celle des teneurs en ^{13}C du COD est de 0,3‰. Ainsi, il semble que l'activité photosynthétique dans l'épilimnion n'aie que très peu ou pas d'effet sur les teneurs en ^{13}C du CID et du COD et que ces mesures soient représentatives de la journée de l'échantillonnage.

4. Discussion

4.1. Source du CO_2 émis à la surface du réservoir

4.1.1. Production de CO_2

Sur la base d'une étude de faisabilité effectuée en 1999, Hillaire-Marcel et collaborateurs (2000) ainsi que Luther (2000) ont considéré que le CO_2 émis à la surface du réservoir RB était principalement issu de l'oxydation de la matière organique dissoute dans la colonne d'eau et non de la dégradation de la matière organique inondée. Cette hypothèse n'avait toutefois pas été vérifiée. Aussi, cette étude de faisabilité indiquait que cette oxydation de la matière organique dissoute était non seulement imputable à l'activité bactérienne mais aussi à une production photochimique, importante à la surface durant le jour alors que l'activité photosynthétique était négligeable. En effet, un profil de la colonne d'eau effectué en 1999 montrait des $p\text{CO}_2$ plus importantes dans l'épilimnion à 13h00 qu'à 1h00 du matin.

En plus, sur la base de mesures de [COD] et de la composition isotopique du CID de surface à travers l'ensemble du réservoir, une relation avait été construite entre l'inverse de la concentration en COD ($1/[COD]$) et la teneur en ^{13}C du CO_2 dissous, calculée à partir du $\delta^{13}C$ -CID, de la température de l'eau, du pH et de l'alcalinité (Hillaire-Marcel *et al.*, 2000; et Luther, 2000). L'ordonnée à l'origine donnait $-21 \pm 1\%$. Dans cette étude de faisabilité, cette valeur a été interprétée comme reflétant la composition isotopique d'un CO_2 qui résulterait à la fois de l'oxydation de la matière organique dans la colonne d'eau et de l'activité photosynthétique. Cependant, aucune mesure de teneur en ^{13}C n'avait été effectuée sur la matière organique dissoute (MOD) proprement dite.

Lors des campagnes de 2000 et 2001, le même échantillonnage de surface du réservoir a été effectué en ajoutant la mesure de la teneur en ^{13}C de la MOD. Aussi, lors de la campagne de 2000, deux échantillonnages de surface ont été effectués, un par temps calme (vents inférieurs à $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et un par temps agité (vents supérieurs à $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Ainsi, on a pu réexaminer la relation entre la teneur en ^{13}C du CID et l'inverse de la concentration du COD ($1/[COD]$) à l'aide de chacun des jeux de données. Cette relation a aussi été considérée à partir de la totalité des données sur la colonnes d'eau de la station TP sous 20 m de profondeur. Ces données ne sont donc pas affectées par les processus de l'épilimnion. On trouve ainsi, pour chaque droite de régression (figure 14), la teneur en ^{13}C du CID qui serait mesurée dans le réservoir si l'on y retrouvait une quantité infinie de COD (ordonnée à l'origine de chacun des graphes – tableau 4). Cette teneur en ^{13}C du CID correspondrait à celle du CID produit par l'oxydation de la MOD du réservoir dans les conditions ambiantes (T, pH et alcalinité). En 1999 et 2000, celle-ci se serait établie entre environ -20 et -25%.

Aucune explication ne peut être avancée quant à l'absence de relation linéaire entre la teneur en ^{13}C du CID et l'inverse de la concentration du COD lors de la campagne de 2001.

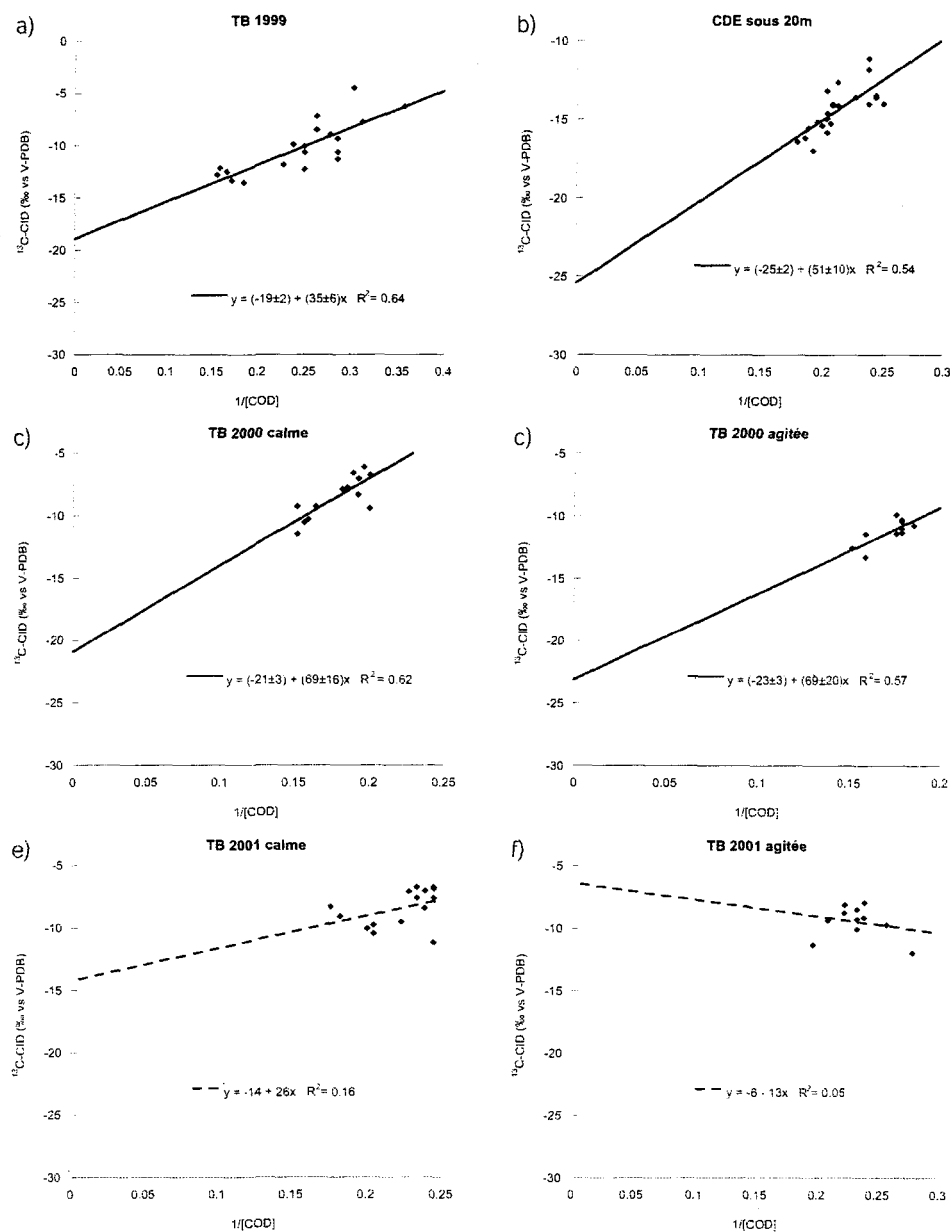


Figure 14. Régressions linéaires entre la teneur en ^{13}C du CID et l'inverse de la concentration du COD.

Considérons maintenant la dissolution d'un CO_2 issu de l'oxydation de la MOD aux conditions ambiantes et calculons la teneur en ^{13}C du CID résultant. On suppose que l'oxydation de la MOD n'engendre pas de fractionnement isotopique notable, ce qui est à vérifier mais tout à fait vraisemblable. En effet, il est démontré que la bactério-oxydation tend à enrichir légèrement le CID en ^{13}C (*e.g.* Benner *et al.*, 1987; Coffin *et al.*, 1989) et que la photo-oxydation produit l'effet inverse (*e.g.* Osburn *et al.*, 2001; Opsahl et Zepp, 2001). De plus, il est démontré que la photolyse produit des composés organiques à faible masse moléculaire à partir de la matière organique originalement plus réfractaire aux bactéries et qu'une exposition d'un échantillon à la lumière naturelle peut augmenter l'activité bactérienne jusqu'à 300% (*e.g.* Miller, 1999; Ziegler et Benner, 2000; Moran et Zepp, 1997 et références incluses; Benner et Ziegler, 1999). Ainsi, la double action de la photo-dégradation et de l'oxydation bactérienne, à effets isotopiques opposés, est-elle susceptible de livrer un CID produit par l'oxydation de la MOD sans fractionnement isotopique notable. La teneur en ^{13}C du CO_2 produit par l'oxydation de la MOD peut-être par la suite répartie de la façon suivante :

$$[16] \delta^{13}\text{C-CID} = (f_{\text{CO}_2 \text{ dissous}} \cdot \delta^{13}\text{C-CO}_2 \text{ dissous}) + (f_{\text{HCO}_3} \cdot \delta^{13}\text{C-HCO}_3)$$

où $f_{\text{CO}_2 \text{ dissous}}$ et $\delta^{13}\text{C-CO}_2 \text{ dissous}$ sont respectivement la fraction et la teneur en ^{13}C du CO_2 dissous, et f_{HCO_3} et $\delta^{13}\text{C-HCO}_3$ sont respectivement la fraction et la teneur en ^{13}C du bicarbonate. On pose naturellement :

$$[17] f_{\text{CO}_2 \text{ dissous}} \approx 1 - f_{\text{HCO}_3}$$

puisque ici, les ions carbonates peuvent être négligés eu égard au faible pH mesuré. À l'aide de la relation [12], on calcule le facteur de fractionnement entre le CO_2 dissous et le

bicarbonate ($\epsilon_{(\text{CO}_2\text{-HCO}_3)}$) ainsi que la proportion de bicarbonate (% HCO_3) à l'aide des relations [1] à [8]. On trouve donc la teneur en ^{13}C du CID comme suit :

$$[18] \delta^{13}\text{C-CID} = \delta^{13}\text{C-CO}_2 \text{ diss} + (f_{\text{HCO}_3} \cdot \epsilon_{(\text{CO}_2\text{-HCO}_3)})$$

où $\delta^{13}\text{C-CO}_2 \text{ diss}$ est la teneur moyenne en ^{13}C du COD mesurée soit à la surface du réservoir pour une campagne d'échantillonnage ou bien celle mesurée pour les colonnes d'eau à la station très profonde sous 20 m de profondeur (tableau 4).

Tableau 4. Calcul du $\delta^{13}\text{C-CID}$ issu de l'oxydation de la MOD.

	$\delta^{13}\text{C-COD}$ ou CO_2 prod. (‰ vs V-PDB)	T_{eau} (°C)	$\epsilon_{(\text{CO}_2\text{-HCO}_3)}$	% HCO_3 (%)	$\delta^{13}\text{C-CID}$ calculé (‰)	$\delta^{13}\text{C-CID}$ régression (‰)
TB 1999		12	10,48	50		-19±2
TB 2000c	-28,7±0,8	20	9,55	55	-23,0±0,8	-21±3
TB 2000a	-27,7±0,7	15	10,10	50	-22,6±0,7	-23±3
CDE ss 20m	-27,6±0,7	7	11,11	30	-24,3±0,7	-25±2

TB=Traverse Bassin et CDE=Colonne D'Eau

Les cellules en grisé du tableau 4 montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre le $\delta^{13}\text{C-CID}$ calculé à partir de la dissolution d'un CO_2 issu de l'oxydation de la MOD et le $\delta^{13}\text{C-CID}$ mesuré dans le réservoir s'il y avait une quantité infinie de COD. Ainsi, le CID, et donc le CO_2 émis à la surface du réservoir, semble-t-il bien provenir de l'oxydation de la MOD présente dans la colonne d'eau du réservoir.

4.1.2. Source de la matière organique dissoute

Le rapport élémentaire entre le carbone organique et l'azote organique (rapport C:N) peut fournir une indication sur la source de la matière organique. En effet, la matière organique terrigène fraîche présente des rapports C:N élevés (compris souvent entre 60 et 100) et la matière organique aquatique, des rapport C:N entre 4 et 10 (Meyers, 1994). Il est

cependant à noter que les forts rapports C:N de la MO fraîche peuvent être affectés, dans les sols, à la suite de l'action des bactéries qui minéralisent l'azote mais respirent le carbone sous forme de CO₂ (*e.g.* Amelung *et al.*, 1998, Guggenberger *et al.*, 1994, Oades, 1989, Sollins *et al.*, 1983). De plus, les rapports C:N dans les sols sont plus faibles dans la fraction fine (argiles) que dans la fraction grossière (sables fins - *e.g.* Amelung *et al.*, 1998; Guggenberger *et al.*, 1994; et Catroux et Schnitzer, 1987). Plus le matériel du sol est grossier, plus la MO est fraîche. Au contraire, plus la fraction est fine, plus elle est altérée par les bactéries. Des valeurs de rapports C:N des fractions fines (<2 µm) de l'ordre de 10 sont souvent rapportées pour des sols de nature bien différente (*e.g.* Amelung *et al.*, 1998; Guggenberger *et al.*, 1994; et Catroux et Schnitzer, 1987).

Quoi qu'il en soit, l'échantillonnage de la MOD à la surface du réservoir (à travers tout le réservoir) effectué lors de la campagne de l'été 2001 a livré des rapports C:N nettement supérieurs à 20 (figure 15). Ainsi, la MOD de la surface du réservoir RB est-elle principalement d'origine terrigène et les processus d'altération des rapports C:N de la MOD dans les sols semblent ici modérés puisque cette MOD garde une signature terrigène (C:N>20). La MOD est toutefois fortement dégradée soit dans les sols ou bien dans le réservoir même puisque le rapport C:N de la MO fraîche des sols du bassin versant s'établit à environ 60 (Houel, 2003).

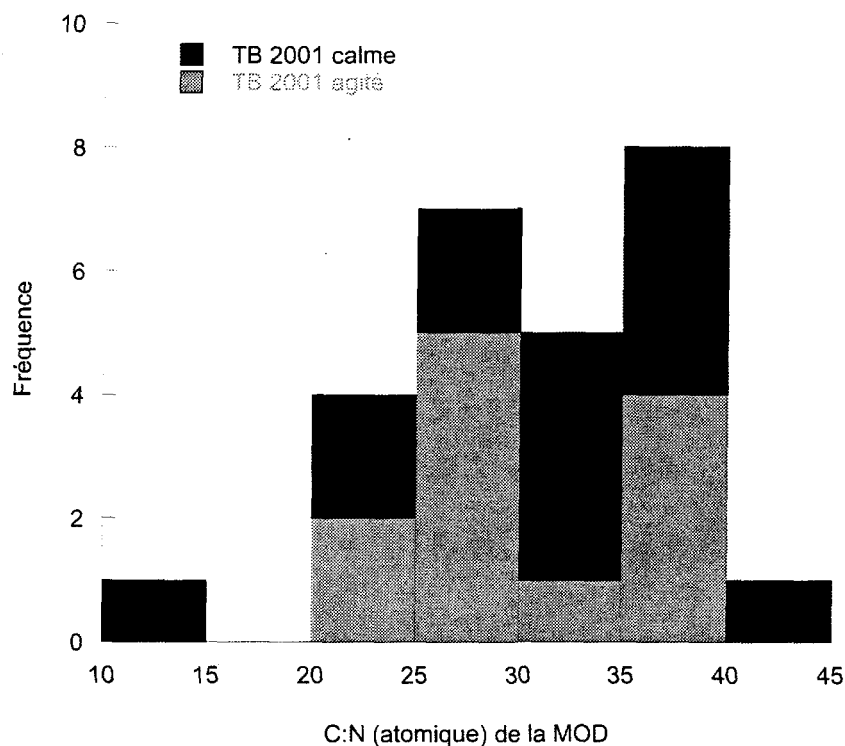


Figure 15. Rapports C:N de la MOD de la surface du réservoir.

Il n'y a pas de différence dans les rapports C:N de la MOD entre l'épilimnion et l'hypolimnion (figure 8), lors d'une journée calme (campagne de 2001). Les valeurs observées aux stations de référence (PP, P et TP) sont élevées et ne varient quasiment pas entre le jour et la nuit. Cependant, lors de l'échantillonnage de la journée agitée (campagne de 2001), des rapports C:N de 10 à 15 ont été mesurés dans la couche de mélange (à 1 et 5 m de profondeur). On a aussi mesuré un rapport C:N de 14 dans la MOD de la station PP (littorale) lors d'une journée calme. Ce qui suggère que dans la zone photique, il peut y avoir dominance occasionnelle de MOD issue de la dégradation de MO bactérienne ou fraîchement photosynthétisée dans la colonne d'eau. Il est cependant clair que la MO authigène serait marginale à l'échelle de l'ensemble du réservoir.

4.1.3. Temps de séjour moyen de la matière organique dissoute

Les activités ^{14}C mesurées s'établissent à $110,0 \pm 0,5\%$ CM dans l'hypolimnion et diminuent dans l'épilimnion de la station TP pour atteindre un minimum à environ 107% CM. Ainsi, la MOD présente dans le réservoir a-t-elle été au moins en partie photosynthétisée après le début des essais nucléaires atmosphériques. La figure 16 montre les variations de l'activité du ^{14}C dans le CO_2 atmosphérique depuis 1954 (Broecker et Peng, 1994; Nydal et Lövseth, 1996) ainsi que l'activité moyenne de la MOD mesurée aux stations PP et TP.

Eu égard aux variations du ^{14}C dans l'atmosphère au cours du 20^{ième} siècle et à la complexité des vitesses et de l'évolution de la dégradation de la MOD, une infinité de scénarii peuvent rendre compte de l'activité ^{14}C moyenne relevée. Toutefois des activités ^{14}C légèrement plus élevées que celles rapportées ici ont été mesurées en 1988, sur la MOD de petits ruisseaux de la forêt boréale en l'Ontario (113 et 118% CM; Schiff *et al.*, 1990), on peut donc supposer que les activités mesurées ici, légèrement plus basses, rendent compte de la décroissance des teneurs en ^{14}C de l'atmosphère au cours des dernières années (figure 16), et donc que la synthèse de la MOD dont est issu le COD, date des dernière années et que le temps de séjour du COD est extrêmement bréf.

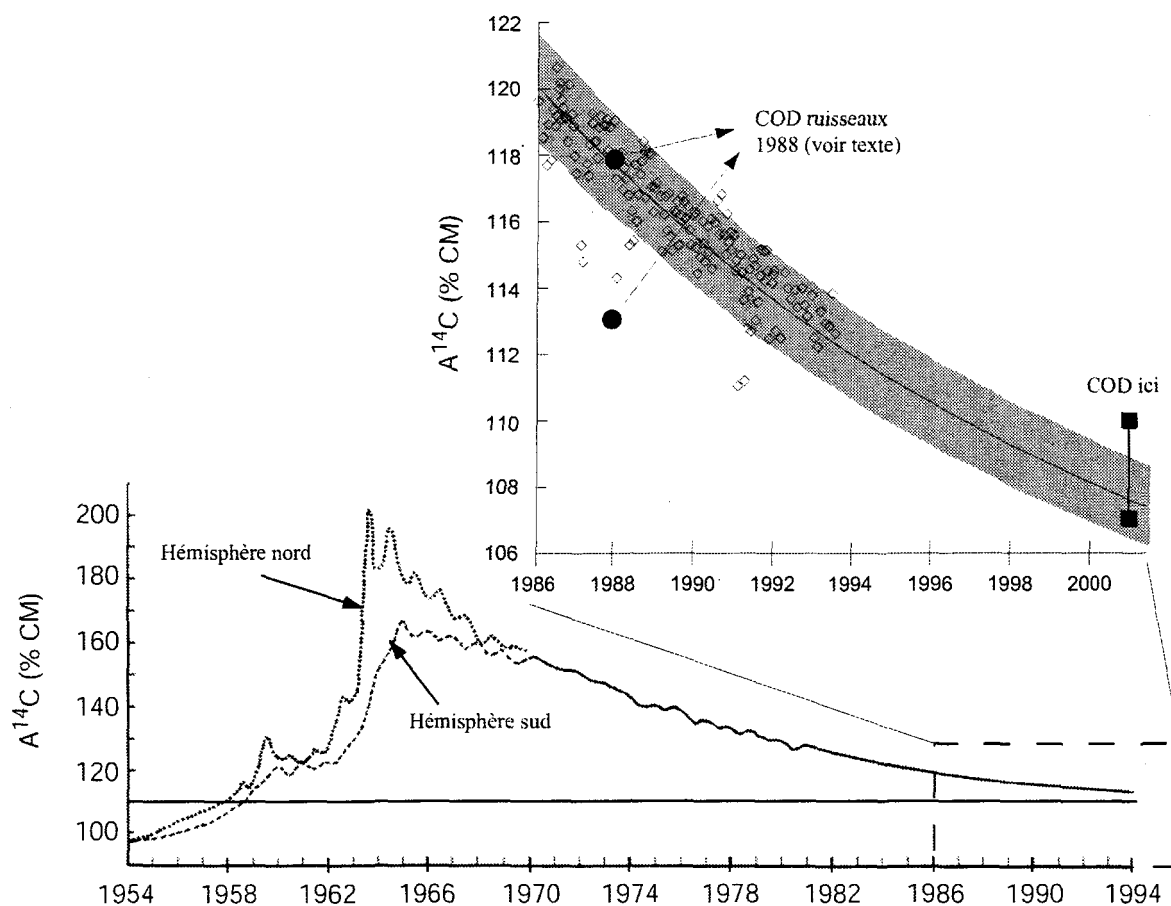


Figure 16. Âge moyen de la MOD dans le réservoir RB. Les données sont tirées de Nydal et Lövseth (1996) pour le graphique du haut et celui du bas est modifié d'après Broecker et Peng (1994).

L'activité ^{14}C de la MOD mesurée en 2001 résulterait ainsi, pour l'essentiel, d'un mélange de MOD produite et dégradée dans les sols au cours des années précédant l'échantillonnage. Ici, les taux de production et de dégradation de la MOD des sols du bassin versant interviennent. Dans la mesure où ils sont difficiles à établir, on retiendra que le temps de séjour moyen de la MOD dans les sols forestiers a été estimé à environ 5 à 10 ans (*e.g.* Trumbore *et al.*, 1989). Cette estimation est compatible avec l'activité ^{14}C

mesurée ici dans la MOD. Il est donc probable que la majorité de celle-ci a été produite récemment. Ainsi, la MOD présente dans le réservoir ne peut être issue de la dégradation de la matière organique séquestrée dans les sols ennoyés puisque pour celle-ci des temps de séjour de l'ordre de centaines à milliers d'années sont rapportés dans la littérature (*e.g.* Courcelles, 1998).

4.2. Effet du vent

Lors d'épisodes venteux, où la vitesse du vent dépasse $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, il y a brassage, homogénéisation et la plupart des paramètres mesurés suggèrent une diminution de l'épaisseur de l'épilimnion (figure 3) ainsi qu'une intensification de la stratification. On observe notamment un appauvrissement en ^{13}C du CID dans l'épilimnion atteignant jusqu'à 3‰. Au moins deux hypothèses peuvent l'expliquer: *i*) une augmentation de l'apport de CID de l'hypolimnion à l'épilimnion, due à l'agitation de la surface du réservoir qui entraînerait une agitation dans l'épilimnion et une augmentation des flux à la hauteur du métalimnion; cet appauvrissement est lié au mélange avec du CID de l'hypolimnion plus appauvri en ^{13}C que celui de l'épilimnion, et *ii*) une augmentation de l'oxydation de la matière organique. Il est en effet plausible que la photo-dégradation de la MO en molécules organiques de faible poids ait été à l'origine d'une augmentation de l'activité bactérienne et donc de l'oxydation de la MO (*e.g.* Miller, 1999; Ziegler et Benner, 2000; Moran et Zepp, 1997 et références incluses; Benner et Ziegler, 1999). On a démontré que la MOD présente dans le réservoir était principalement terrigène. Or si la lignine est résistante à la dégradation par les bactéries, elle peut être dégradée par la photolyse en composés moins réfractaires et éventuellement en CO_2 (Opsahl et Benner, 1998 et références incluses;

Moran et Zepp, 1997; Opsahl et Zepp, 2001). La MOD devient ainsi un substrat plus susceptible d'être dégradé par l'oxydation bactérienne. En conséquence, une augmentation du brassage de l'épilimnion peut-elle induire une augmentation du taux de dégradation de la MOD en ramenant la MOD réfractaire vers la surface où la photolyse est active. Quant à l'hypothèse *i*), il est généralement accepté que plus la stratification est forte, moins les échanges entre l'épilimnion et l'hypolimnion sont grands. Il est toutefois probable qu'ici, l'augmentation de l'agitation de la surface du réservoir soit transmise à l'interface entre l'épilimnion et l'hypolimnion par un brassage efficace de l'épilimnion. Ainsi, l'augmentation de l'agitation au métalimnion aurait pour conséquence d'augmenter les flux de CID de l'hypolimnion vers l'épilimnion de la même façon que les flux de CO₂ augmentent à l'interface eau-air. En effet, l'augmentation de la vitesse du vent entraîne une diminution de la teneur en ¹³C du CO₂ de l'air juste au dessus du réservoir (figure 17) ce qui suggère une augmentation du flux de CO₂ de la surface du réservoir vers l'atmosphère.

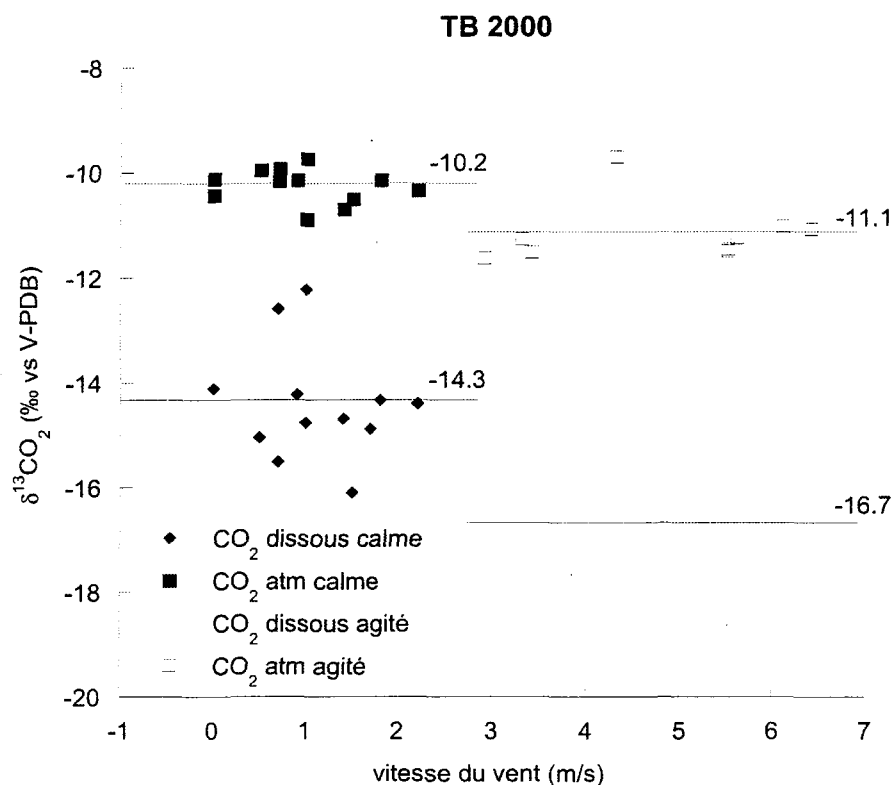


Figure 17. Influence de la vitesse du vent sur la composition isotopique de CO_2 .

Il est cependant à noter que, puisque le CO_2 émis à la surface est issu de l'oxydation de la MOD dans le réservoir, il n'est pas possible d'émettre plus de CO_2 qu'il ne s'en produit. Ainsi, l'augmentation des émissions de CO_2 lors d'épisodes venteux n'est que temporaire. En effet, il a déjà été démontré à l'aide de simulations numériques couplées à des mesures de flux de GES que, à la suite d'épisodes de forts vents, les flux deviennent progressivement inférieurs à ceux enregistrés en période calme (Barrette, 2000). Ainsi, les épisodes de forts vents ne font que "vider" temporairement la colonne d'eau de CO_2 jusqu'à ce que la production de CO_2 dans la colonne d'eau reconduise à un nouvel état stationnaire où la production et l'émission de CO_2 sont à peu près égales.

Le phénomène d'appauvrissement en ^{13}C du CID de la couche de surface n'a été observé que partiellement lors de l'épisode venteux de la campagne de l'été 2001. Il est toutefois à noter que les conditions agitées étaient restées soutenues depuis plus de 48 heures en 2000, mais avaient été seulement intermittentes en 2001. Ainsi, en 2001, la couche de surface était-elle homogène isotopiquement mais sans apports notable du CID de l'hypolimnion ou d'augmentation de production de CO_2 . Une moindre diminution des teneurs en ^{13}C du CID dans l'épilimnion en a été la conséquence (figure 18). Il semble ainsi qu'il faille un certain temps pour que l'action du vent entraîne un brassage efficace de l'épilimnion, et qu'il y ait ensuite appauvrissement marqué en ^{13}C du CID et du CO_2 de l'air sus-jacent.

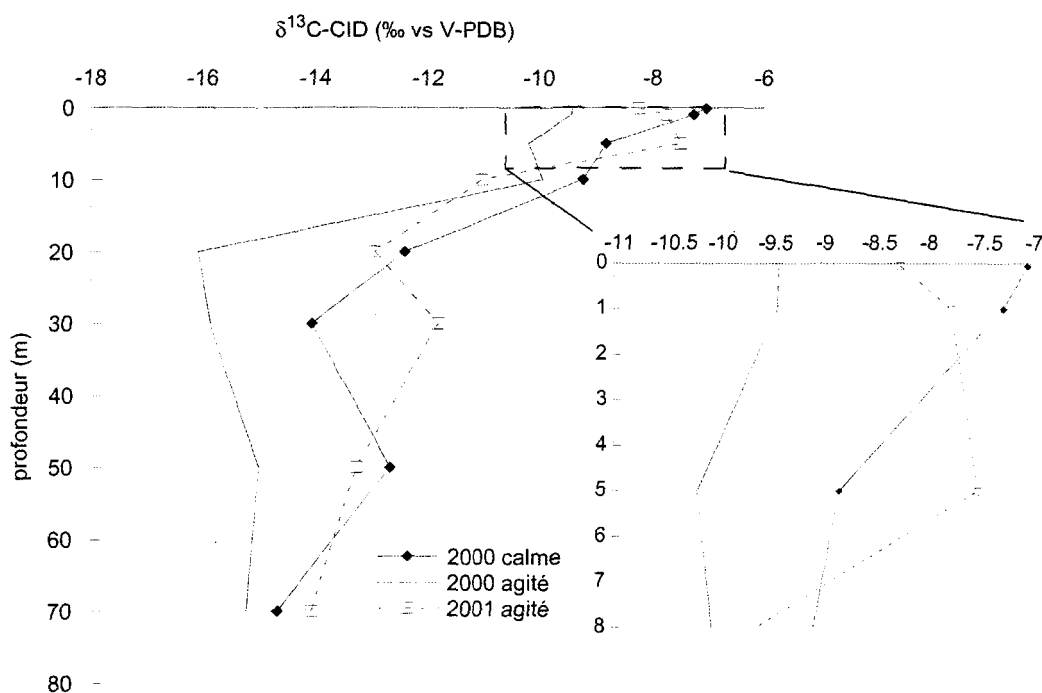


Figure 18. Modification de la structure de la colonne d'eau par l'action du vent.

Quoi qu'il en soit, il existe une forte relation directe entre les moyennes journalières des teneurs en ^{13}C du CO_2 dissous à la surface du réservoir et du CO_2 de l'air sus-jacent mesurées lors des échantillonnages de la surface du réservoir (figure 19). Ces compositions isotopiques moyennes observées s'alignent avec le point défini par la dissolution théorique d'un CO_2 atmosphérique "standard" ($\sim -8\text{‰}$; moyenne mondiale – Anonyme 2001) dans l'eau distillée (dissolution pure). L'échantillonnage de la campagne de 2001 en période calme s'écarte légèrement de la droite régression. Il semble que les teneurs en ^{13}C du CO_2 de l'air au dessus du réservoir aient été appauvries de façon plus marquée lors de cette journée d'échantillonnage, à la suite d'un moindre brassage atmosphérique.

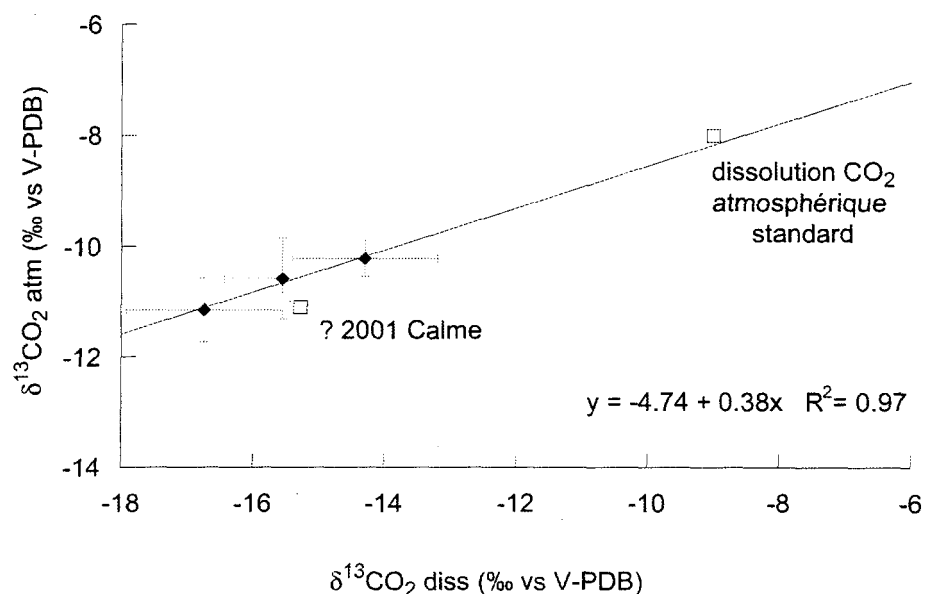


Figure 19. Relation directe entre les teneurs en ^{13}C du CO_2 dissous et de l'air sus-jacent.

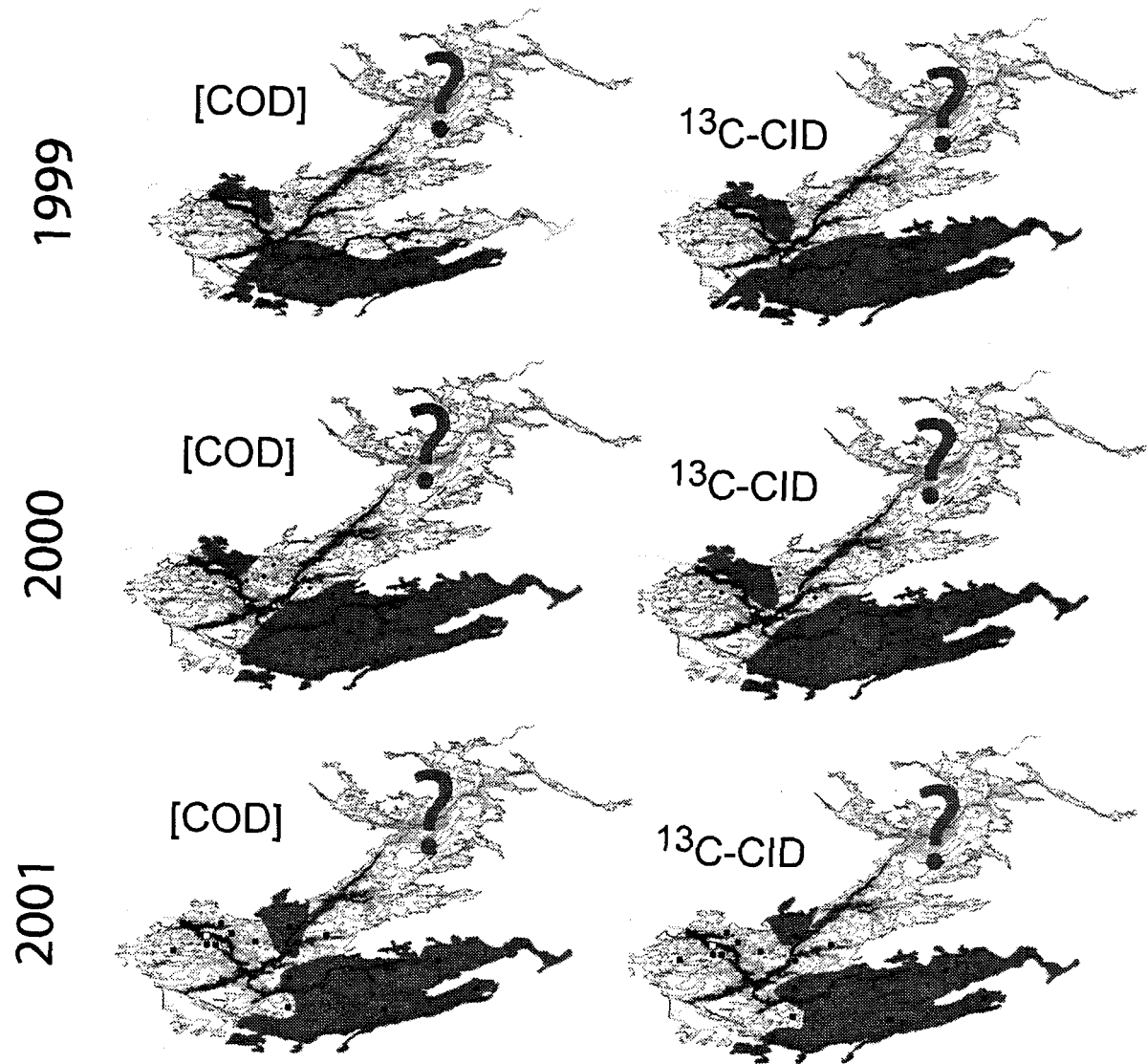
4.3. Variations des sources de carbone dans l'ensemble du réservoir

L'échantillonnage d'eau de surface du réservoir lors des campagnes de 1999, 2000 et 2001 montre qu'il n'y a pas de patron clair de distribution de la température de l'eau, du

pH, de la [CID], de la teneur en ^{13}C du COD et du rapport C:N de la MOD. Par contre, lors de chacune des campagnes, la [COD] est restée élevée dans les zones grisées de la figure 20 et faible dans le reste du réservoir. De façon similaire, les teneurs en ^{13}C du CID sont restées faibles dans les zones grisées et élevées dans le reste du réservoir (figure 20). Les zones en grisé de la figure 20, où le CID est appauvri en ^{13}C et la [COD] forte, correspondent à des zones de forte production de CO_2 appauvri en ^{13}C par oxydation du COD. Dans le reste du réservoir, où le CID est enrichi en ^{13}C et la [COD] faible, la production de CO_2 est plus faible et les échanges avec le CO_2 atmosphérique, enrichi en ^{13}C , sont plus importants.

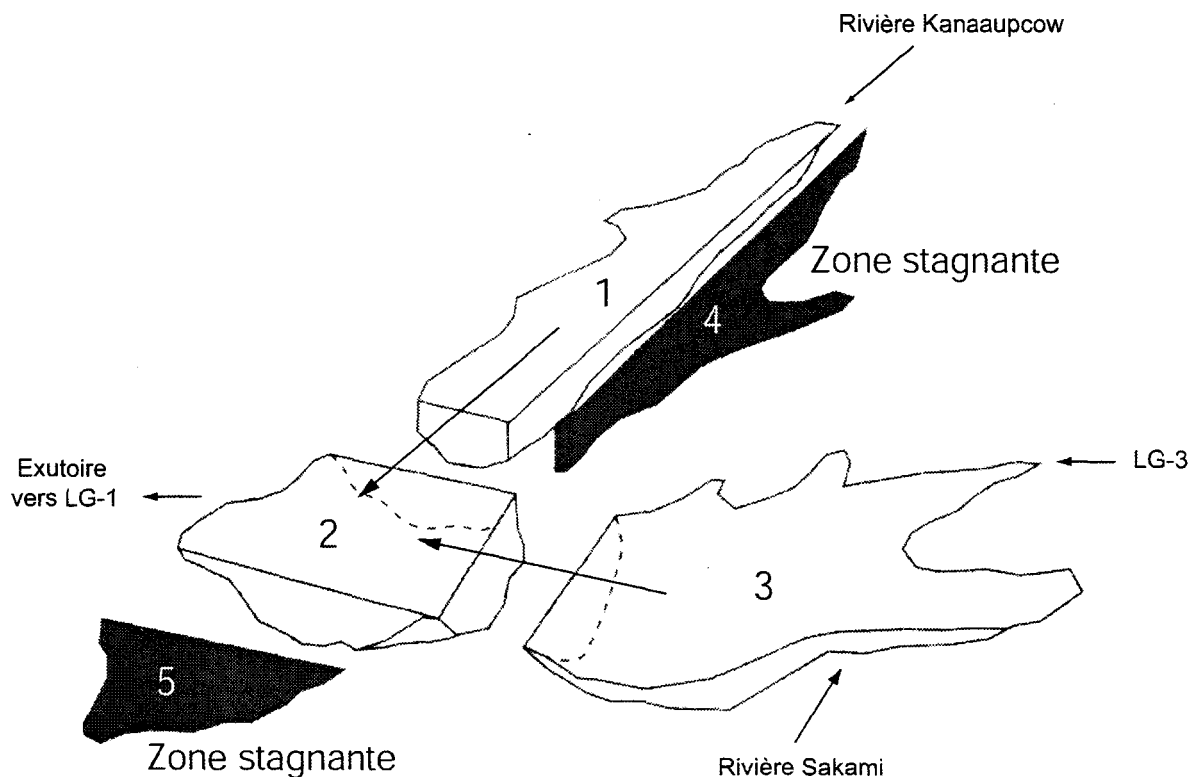
La figure 21 illustre les zones d'eau stagnante en grisé (#4 et 5), dans lesquelles le temps de séjour moyen de l'eau est relativement élevé, et les zones de fort courant (# 1, 2 et 3) où il est plus faible (Thérien et Morrison, 1991). Les zones dites de fort courant s'apparentent à des rivières et l'eau y circule, pour la zone #3, de la centrale LG-3 vers la centrale LG-2 avec un apport important de la rivière Sakami, et pour la zone #1, de la rivière Kanaaupscow vers la centrale LG-2. La zone #3 de la figure 21 coïncide avec la zone de forte production de CO_2 de la figure 20. En contrepartie, la zone #5 de la figure 21 coïncide avec une zone de faible production de CO_2 . Ainsi, dans les zones de fort courant, la production de CO_2 est forte, et dans celles stagnantes, faible. En effet, il semble que les zones de fort courant soient alimentées en permanence en MOD relativement fraîche, facile à dégrader et oxyder, tandis que dans les zones stagnantes, cet apport de MOD fraîche semble limité, la MOD résiduelle y deviendrait plus réfractaire et la dégradation moins importante.

Bien que les échantillonnages de la surface du réservoir n'incluaient pas la partie nord-est du réservoir (? sur la figure 20 et zones #1 et 4 sur la figure 21), on peut supposer que là aussi, dans les zones de fort courant, la production de CO₂ est forte et que dans celles stagnantes, elle est faible. Il en résulte que les zones #1 et 3 seraient globalement des zones de forte production de CO₂ et que les zones #4 et 5, des zones de faible production de CO₂ (figure 21). Bien que la zone #2 soit du type "fort courant", les mesures isotopiques effectuées à cet endroit lors des campagnes de 2000 et 2001 suggèrent que la production de CO₂ y est relativement faible. Or cette zone se trouve à l'exutoire du système et il semble que la MOD, amenée à cet endroit depuis les zones de forte production de CO₂, soit relativement dégradée et plus réfractaire qu'à son entrée dans le système. Quoi qu'il en soit, la production de CO₂ est forte pour environ 50% de la surface du réservoir et faible pour l'autre moitié.



Le fond de carte est tiré de Dussault et Boudreault (1985)

Figure 20. Zones de production de CO₂.



Modifié de Thérien et Morrison (1991)

Figure 21. Zones d'eau stagnante vs zones de fort courant.

4.4. Comparaison avec les milieux naturels.

Les quatre lacs naturels échantillonnés lors de la campagne de 2000 présentent des teneurs en ^{13}C du COD similaires de celles mesurées dans le réservoir RB. Ce qui suggère que la source de la MOD est similaire dans tous les plans d'eau de la région. La [COD] des lacs est aussi similaire de celles du réservoir RB, sauf au lac Vion où elle est 4 fois plus élevée. L'eau de surface de ce dernier présente un CID appauvri en ^{13}C et une $p\text{CO}_2$ plus élevée que dans le réservoir RB ce qui laisse croire que l'oxydation de la MOD y est plus importante. À l'inverse, le lac Patukami présente, à sa surface, un CID enrichi en ^{13}C et une $p\text{CO}_2$ plus faible indiquant une plus faible dégradation de la MOD que dans le réservoir

RB. Dans Le lac Nathalie, un lac profond, on a mesuré un $\delta^{13}\text{C}$ -CID et une $p\text{CO}_2$ proche de ceux mesurés dans le réservoir RB. Il est certain qu'il ne s'agit pas ici d'une étude comparative complète entre le réservoir RB et les milieux naturels qui l'entourent. Cependant, les données observées dans quelques milieux naturels visités dans la présente étude portent à conclure que le réservoir RB pourrait ressembler isotopiquement et physico-chimiquement à un lac profond du moyen nord québécois, durant l'été.

4.5. Variations des sources de carbone dans le temps

4.5.1. Variations journalières

Mises à part la température de l'eau et les teneurs en ^{13}C du CID et du CO_2 de l'air, les paramètres mesurés à la surface du réservoir aux stations de référence ne montrent pas de cycle journalier claire. Sous conditions calmes, on note un maximum de teneur en ^{13}C du CID l'après-midi à la surface du réservoir. Plusieurs processus peuvent expliquer cet enrichissement en ^{13}C : *i)* une activité photosynthétique intense; les organismes photosynthétiques utilisent en effet préférentiellement un CO_2 isotopiquement léger ce qui a pour effet d'enrichir en ^{13}C le CID ambiant ; *ii)* une augmentation des échanges avec le CO_2 de l'air au dessus du réservoir, puisque le CO_2 ambiant sus-jacent est enrichi en ^{13}C ; *iii)* une diminution de la production de CO_2 issu de la dégradation photochimique ou bactérienne de la MOD, et *iv)* une diminution du flux diffusif en provenance de l'hypolimnion suite à une intensification de la stratification due au réchauffement de l'épilimnion. Toutes ces hypothèses impliquent toutefois une diminution synchrone de la $p\text{CO}_2$ qui n'a pas été observée à la surface du réservoir lors de la journée d'échantillonnage. Cependant, les échantillonnages de la colonne d'eau effectués de jour et de nuit

(respectivement 13h00 et 1h00 du matin) sous conditions calmes, présentent une diminution importante de la $p\text{CO}_2$ de jour, dans l'épilimnion mais modérée à la surface même du réservoir. Ainsi, il est probable que le léger enrichissement en ^{13}C du CID observée en après-midi, lors du suivi de 24h, résultait d'une combinaison de ces divers effets.

Sous conditions agitées, c'est au contraire un appauvrissement en ^{13}C du CID qui est observé l'après-midi à la suite du maximum d'insolation. À la station TP, cet appauvrissement s'est accompagné d'une légère augmentation de la $p\text{CO}_2$. Comme on l'a mentionné dans la section 4.2, au moins deux hypothèses peuvent l'expliquer: *i)* une augmentation de l'apport de CID de l'hypolimnion vers l'épilimnion, due à l'agitation de la surface du réservoir qui entraîne une agitation dans l'épilimnion et une augmentation des flux à la hauteur du métalimnion, et *ii)* une augmentation de l'oxydation de la MOD. Puisque l'appauvrissement en ^{13}C du CID n'est pas accompagné d'une augmentation de la vitesse du vent il est difficile d'accepter l'hypothèse d'une augmentation significative du flux de CID de l'hypolimnion vers l'épilimnion. On ne peut toutefois pas l'écarter totalement puisque l'agitation de la surface du réservoir peut résulter d'autres phénomènes que la vitesse du vent, notamment la forme et le type de vague. On notera par ailleurs que l'appauvrissement en ^{13}C du CID à la station PP, sous les mêmes conditions, ne s'est pas accompagné d'une augmentation de la $p\text{CO}_2$. Cette observation conduit à présumer d'une part que le rôle d'un accroissement du flux de CO_2 appauvri en ^{13}C en provenance de l'hypolimnion ne devrait pas être le seul facteur significatif et, d'autre part, que le taux d'oxydation de la MOD, notamment via la photolyse, ou les changements de $p\text{CO}_2$ de la

couche atmosphérique immédiatement sus-jacente pourrait intervenir. Ces diverses hypothèses restent ainsi à vérifier.

Quoi qu'il en soit, l'eau de surface de l'ensemble du réservoir (traverse bassin - TB) a été échantillonnée entre 11h00 et 15h00. Ainsi, sous des conditions calmes, les teneurs en ^{13}C du CID mesurées lors du transect sont représentatives du reste de la journée (et de la nuit), hormis le phénomène décrit plus haut observé plus tard dans l'après-midi. De plus, l'augmentation de l'oxydation de la MOD, sous conditions agitées, a été observée après la période d'échantillonnage le long du transect (après 15h00). Ce qui pourrait conduire à une sous-estimation du flux moyen à partir des données du transect pour de telles conditions météorologiques.

4.5.2. Variations saisonnières (chronique annuelle)

Les variations mensuelles relevées dans le réservoir semblent attribuables aux changements de température ainsi qu'au développement du couvert de glace. À la sortie du réservoir RB, avant la prise des glaces, les variations de pH, [CID], $[\text{CO}_2]$ dissous, [COD], C:N de la MOD et teneur en ^{13}C du CID sont restées faibles. Après la prise des glaces, la [COD] a augmenté et le $\delta^{13}\text{C}$ -CID diminué graduellement jusqu'à la fonte des glaces. La prise des glaces a eu pour effet de couper les échanges avec l'atmosphère et le froid intense (température de l'eau près de 0°C) semble avoir réduit considérablement l'oxydation de la MOD, sans toutefois l'arrêter totalement, puisque la [CID] a augmenté légèrement sous le couvert de glace et que ce CID s'est appauvri graduellement en ^{13}C . En mars, la forte baisse de pH et la forte hausse de la [CID] observées se sont accompagnées d'une hausse du rapport C:N de la MOD et d'une baisse de la [COD]. Puisque la forte hausse de $p\text{CO}_2$ se

produit au moins deux mois après la prise des glaces pour LG-2 et même à la fin du printemps pour LG-3, on est forcé d'admettre que le seul fait d'empêcher le CO_2 d'être émis à la surface du réservoir, à cause du couvert de glace, est insuffisant pour expliquer ces fortes $p\text{CO}_2$. Il semble toutefois que ces forte hausse de $p\text{CO}_2$ soient des événements isolés et que le CID soit par la suite maintenu élevé à cause du couvert de glace puisque la [CID] n'augmente que très légèrement depuis la forte hausse jusqu'à la fonte des glaces.

À la sortie du réservoir LG-3, le pH n'a commencé à diminuer qu'en avril et a atteint un minimum en mai. Ce minimum de pH s'est accompagné, comme à LG-2A, d'une forte augmentation de la [CID] et de la $[\text{CO}_2]$ dissous. De plus, le CID n'a commencé à s'appauvrir en ^{13}C que lors de cette augmentation de [CID], contrairement à LG-2A où il s'est appauvri dès la prise des glaces. Ce qui pourrait indiquer que l'oxydation de la MOD aurait été ici presque totalement arrêtée jusqu'en mai où l'eau a commencé à se réchauffer. Par ailleurs, à LG-3, le rapport C:N de la MOD a augmenté graduellement depuis la prise des glaces jusqu'à un maximum en mai. Il semble donc qu'en période hivernale l'oxydation de la MOD ait été fortement ralentie puisque la MO dégradée présente généralement des rapports C:N plus faibles que la MOD fraîche (voir section 4.1.2.). Par la suite, à la mi-mai, la baisse du rapport C:N de la MOD est synchrone à la forte hausse de $[\text{CO}_2]$ dissous et de l'appauvrissement en ^{13}C du CID, ce qui indique une reprise de la dégradation de la MOD.

À LG-2A, la [COD] est restée de manière générale, plus élevée de 15 à 25% qu'à LG-3. Puisqu'il y a eu oxydation de la MOD dans le réservoir, et donc perte de COD dans celui-ci, plus de 15 à 25% du COD du réservoir RB étaient issus d'autres sources que le réservoir LG-3. Ce surplus de COD dans le réservoir RB pourrait avoir été issu: i)

directement du ruissellement du bassin versant du réservoir RB (mais pas de celui des autres réservoirs en amont), *ii*) des rivières Kanaaupscow et Sakami, ou *iii*) des sols inondés par le réservoir RB. De toute évidence, les sols sont gelés en période hivernale, l'option *i*) est ainsi très improbable. En ce qui a trait à l'option *iii*), notons que Houel (2003) a mesuré un flux diffusif benthique de COD vers la colonne d'eau d'environ $1,5 \text{ mgC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ en 1999 à partir de 3 sols inondés dans le réservoir RB. Ce qui se traduit par une contribution d'environ $0,01 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ sur une période de 6 mois, soit le temps de séjour moyen de l'eau dans le réservoir. Ainsi, le flux benthique de COD mesuré par Houel (2003) aurait contribué à moins de 0,3% à la plus faible [COD] mesurée dans le réservoir RB et ne peut donc être considérée comme une source significative de COD. La seule explication possible serait donc l'apport de COD par les rivières Sakami et Kanaaupscow (option *ii*). Lors de la campagne de 2000, on a mesuré une [COD] de $4,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la rivière Kanaaupscow et de 6,6 et $6,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la rivière Sakami (à son embouchure). Les apports de la rivière Sakami seraient les plus susceptibles d'augmenter significativement la [COD] dans le réservoir RB puisque la [COD] de l'eau de la rivière Kanaaupscow est restée semblable à celle mesurée à la sortie du réservoir RB.

5. Conclusions

Les isotopes stables du carbone couplés aux rapports C:N de la MOD se sont révélés des outils efficaces dans la détermination des sources du CO_2 émis à la surface du réservoir Robert-Bourassa. En effet, on a démontré que le CID du réservoir était bien issu de l'oxydation de la MOD comme le suggéraient des études antérieures (Hillaire-Marcel *et al.*,

2000; Luther, 2000; et Weissenberger *et al.*, 1999). On a aussi montré que cette MOD était essentiellement d'origine terrestre et non aquatique, et qu'elle était relativement jeune. Ainsi, le CO₂ émis à la surface du réservoir provient-il en majeure partie de l'oxydation d'une MOD originaire du bassin versant et photosynthétisée au cours des dernières années. Or il appert que, pour un réservoir boréal relativement ancien (plus de 20 ans), l'oxydation de la biomasse inondée est marginale. Puisque la MOD présente dans le réservoir est très jeune, il est raisonnable de supposer qu'en l'absence de l'aménagement Robert-Bourassa réservoir, cette MOD se serait rendue à la rivière La Grande. Le devenir de cette MOD en l'absence de l'aménagement hydro-électrique n'est toutefois pas clair. Il est par ailleurs certain que le réservoir contribue à augmenter significativement le temps de séjour de la MOD dans le milieu aquatique continental et qu'il favorise ainsi sa dégradation et son oxydation en CO₂ avant qu'elle n'atteigne l'estuaire. Cette conclusion générale n'est probablement pas vraie pour un réservoir jeune (<10 ans) à cause de l'effet réservoir. Il serait donc pertinent, dans une prochaine étape, d'étudier les flux et le devenir de la MOD dans une rivière boréale ainsi que dans son estuaire et de répéter l'étude isotopique et élémentaire pour un réservoir jeune.

La MOD présente dans le réservoir Robert-Bourassa est principalement apportée via l'eau turbinée à la centrale LG-3 et a donc séjourné dans les réservoirs en amont du complexe hydroélectrique La Grande. Toutefois, une quantité non négligeable de MOD est aussi amenée par la rivière Sakami et donc par le réservoir Opinaca. Ces deux sources convergent dans la partie sud-est du réservoir. C'est dans cette section que l'oxydation de la

MOD semble la plus intense puisque l'on y mesure les plus faibles teneurs en ^{13}C du CID (figure 20).

Bien que l'activité photosynthétique soit un processus important dans l'épilimnion (zone photique), notamment durant l'été (Planas *et al.*, 2002), il semble qu'elle n'ait pas d'effet significatif sur les signatures isotopiques du CID et du COD. Ce qui suggère un recyclage très rapide de la MO photosynthétisée dans la colonne d'eau. Ainsi, les mesures de teneurs isotopiques effectuées entre 10h30 et 15h30 sur l'eau de surface de l'ensemble du réservoir sont probablement représentatives de celles que l'on aurait faites en toute heure du jour ou de la nuit, bien qu'un léger enrichissement en ^{13}C ait été observé dans le CID l'après-midi d'une journée calme.

Les épisodes de vents forts augmentent le dégazage du CO_2 . Il est cependant probable que cette augmentation des émissions de CO_2 ne soit que temporaire comme cela a été suggéré antérieurement (Barrette, 2000). Le brassage rapide et efficace de la couche de surface pourrait toutefois augmenter le taux d'oxydation de la MOD par photolyse en ramenant celle-ci vers la surface de l'eau. Un phénomène qui reste à quantifier.

L'hiver, la dégradation de la MOD semble fortement réduite, voire même complètement arrêtée, dans les réservoirs boréaux. Une MOD fraîche s'accumule dans le réservoir à la fin du printemps. Quelques semaines avant la fonte des glaces, il semble que cette MOD fraîche accumulée l'hiver dans le réservoir soit fortement oxydée puisque la $p\text{CO}_2$ augmente rapidement jusqu'à une valeur représentant plus de 10 fois la $p\text{CO}_2$ atmosphérique.

Enfin, à la lumière de la présente étude, il paraît souhaitable que tout programme de recherche sur les sources et le cycle du carbone inclue, à l'avenir, des suivis de teneurs en ^{13}C du CID, du COD et du CO_2 de l'air, ainsi que de l'activité ^{14}C et du rapport C:N de la MOD, en plus des paramètres physico-chimiques usuels (température de l'eau, pH, alcalinité, température de l'air, vitesse du vent, [CID] et [COD]). Il paraît également important de tenir compte de la distribution spatiale et du cycle saisonnier de ces différents paramètres. On retiendra le fait que l'état stationnaire, tant isotopique que physico-chimique, n'est atteint qu'après quelques jours (au moins 48 heures) de conditions calmes (vitesse du vent $< 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). De façon similaire, les deux couches d'eau sont bien homogènes après au moins 48 heures de conditions agitées soutenues (vitesse du vent $> 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Ces observations ont des implications en ce qui a trait à la représentativité de toute mesure ou prise d'échantillons.

Les difficultés rencontrées dans la présente étude concernent la mesure de la vitesse du vent et celle du pH. La vitesse du vent devrait être suivie en continu en plusieurs endroits du réservoir et à pas de temps fixe et régulier. Il est difficile de mesurer précisément la vitesse instantanée du vent puisque celui-ci est par définition variable. Ainsi une véritable moyenne sur quelques heures serait préférable à une approximation de la part de l'échantillonneur à partir d'une mesure effectuée en quelques secondes. Quant à la mesure du pH, elle est critique ici pour la détermination de la concentration en CO_2 dissous puisque l'eau des réservoirs boréaux est acide et que le pH se situe au point d'inflexion entre le CO_2 et le bicarbonate sur un diagramme Bjerrum. Ainsi, une légère surestimation ou sous-estimation du pH engendrera respectivement une forte sous-estimation ou surestimation de

la concentration en CO_2 dissous et en carbone inorganique dissous. Il est aussi très difficile de mesurer le pH l'hiver puisque l'électrode ne fonctionne pas lorsque l'eau est au point de congélation. Il serait donc souhaitable à l'avenir d'élaborer une stratégie de mesure du pH utilisant un autre type d'instrument ou même une mesure directe de la concentration en CO_2 dissous et celle du CID total.

Références

- Amelung, W., W. Zech, X. Zhang, R.F. Follett, H. Thiessen, E. Knox et K.-W. Flach, 1998. Carbon, Nitrogen, and Sulfure Pools in Particule-Size Fractions as Influenced by Climate. *Soil Science Society of America Journal* 62:172-181.
- Anonyme, 2001. Stable Isotopic Composition of Atmospheric Carbon Dioxide (^{13}C and ^{18}O), University of Colorado, Institute of Arctic and Alpine Research NOAA, Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, Carbon Cycle Group.
<ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/>
- Barrette, N., 2000. Réservoirs hydroélectriques du moyen nord québécois: mesures et modélisation numériques des flux et des concentrations de gaz à effet de serre. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 167pp.
- Benner, R. et S. Ziegler, 1999. Do photochemical transformations of dissolved organic matter produce biorefractory as well as bioreactive substrates? *In: Microbial Biosystems: New frontiers; Proceedings of the 8th International symposium on microbial ecology.*
- Benner, R., M.L. Fogel, E.K. Sprague et R.E. Hodson, 1987. Depletion of ^{13}C in lignin and its implications for stable isotopes studies. *Nature* 329:708-710.
- Blok, K., D.L. Greene, K. Gregory, T. Jaszay, T. Kashiwagi, M. Levine, M. McFarland, N. S. Prasad, L. Price, H.-H. Rogner, R. Sims, F. Zhou et P. Zhou, 2001. Technological and Economic Potential of Greenhouse Gas Emissions Reduction *In: Climate Change 2001: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, O.

- Davidson, R. Swart et J. Pan (eds.)). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 758pp.
- Boucher, O., J. Haigh, D. Hauglustaine, J. Haywood, G. Myhre, T. Nakajima, G.Y. Shi et S. Solomon, 2001. Radiative Forcing of Climate Change *In: Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [J. T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 881pp.
- Broecker, W.S. et T.-S. Peng, 1994. Stratospheric contribution to the global bomb radiocarbon inventory: Model versus observation. *Global Biogeochemical Cycles* 8:377-384.
- Catroux, G., M. et M. Schnitzer, 1987. Chemical, Spectroscopic, and Biological Characteristics of Organic Matter in Particle Size Fractions Separated from an Aquoll. *Soil Science Society of America Journal* 51:1200-1207.
- Clark, I.D. et P. Fritz, 1997. *Environmental Isotopes in Hydrology*. Lewis Publishers, New York, 328pp.
- Coffin, R.B., B. Fry, B.J. Peterson et R.T. Wright, 1989. Carbon isotopic composition of estuarine bacteria. *Limnology & Oceanography* 34:1305-1310.
- Coplen, T.B., 1995. Discontinuance of SMOW and PDB. *Nature* 375: 285.
- Courcelles, M., 1998. Enregistrement sédimentaire des flux récents de métaux lourds (Pb, Hg) et d'isotopes à courte période (^{210}Pb , ^{137}Cs et ^{228}Th) dans un lac sub-arctique à

faible vitesse de sédimentation (lac Jobert, Québec). Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 185pp.

Duchemin, E., M. Lucotte, R. Canuel et A. Chamberland, 1995. Production of the greenhouse gases CH₄ and CO₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region. *Global Biogeochemical Cycles* 9:529-540.

Duchemin, E., 2000. Hydroélectricité et gaz à effet de serre: évaluation des émissions et identification de processus biogéochimiques de production. Thèse de Doctorat, Université du Québec à Montréal, 312pp.

Dussault, D. et J. Boudreault, 1980. Réseau de surveillance écologique du complexe La Grande : Description du milieu. Direction Environnement, Hydro-Québec. 32pp.

Edwards, T.W.D., S.J. Birks et J.J. Gibson, 2002. Isotope tracers in global water and climate studies of the past and present. *In: International Conference on the Study of Environmental Change Using Isotope Techniques*, International Atomic Energy Agency, Vienna, April 2001, IAEA-CN-80/66.

Farquhar G.D., M.J.R. Fasham, M.L. Goulden, M. Heimann, V.J. Jaramillo, H.S. Kheshgi, C. Le Quéré, R.J. Scholes, et D.W.R. Wallace, 2001. The carbon cycle and atmospheric carbon dioxide *In: Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [J. T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 881pp.

- Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titration. Part II. Analyst 77:661-671.
- Grondin A., M. Lucotte, A. Mucci et B. Fortin, 1995. Mercury and lead profiles and burdens in soils of Québec (Canada) before and after flooding. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 52:2493-2506.
- Guggenberger, G., B.T. Christensen et W. Zech, 1994. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignine and carbohydrate signature. European Journal of Soil Science 45:449-458.
- Guy, R.D., M.L. Fogel et J.A. Berry, 1993. Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon. Plant Physiology 101:37-47.
- Hayeur, G., 2001. Synthèse des connaissances environnementales acquises en milieu nordique de 1970 à 2000. Montréal, Hydro-Québec. 110pp.
- Hillaire-Marcel, C., G. Bilodeau, L. Luther et L. Varfalvy, 2000. Rapport sommaire sur l'utilisation des isotopes stables aux fins de quantification des émissions de GES. Chaire de recherche en environnement Hydro-Québec/CRSNG/UQÀM, Université du Québec à Montréal. 16pp.
- Hoffert, M.I., 1998. Energy implication of future stabilization of atmospheric CO₂ content. Nature 395:881-884.
- Houel, S., 2003. Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux. Thèse de Doctorat, Université du Québec à Montréal, 137pp.
- Huttunen, J.T., T.S. Väisänen, S.K. Hellsten, M. Heikkinen, H. Nykänen, H. Jungner, A. Niskane, M.O. Virtane, O.V. Lindqvist, O.S. Nenonen et P.J. Martikainen, 2002.

- Fluxes of CH₄, CO₂, and N₂O in hydroelectric reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland. *Global Biogeochemical Cycles* 16:1-17.
- IPCC, 2001. *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* J. T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.) Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 881pp.
- Kiddon, J., M.L. Bender, J. Orchardo, D.A. Caron, J.C. Goldman et M. Dennett, 1993. Isotopic fractionation of oxygen by respiring organisms. *Global Biogeochemical Cycles* 7:679-694.
- Kroopnick, P. et H. Craig, 1972. Atmospheric oxygen : Isotopic composition and solubility fractionation. *Science* 175:54-55.
- Luther, L., 2000. Suivi isotopique (¹³CO₂) du métabolisme du carbone et des émissions de CO₂ dans un réservoir hydroélectrique du Nouveau Québec. Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Montréal, 79pp.
- Meyers, P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114: 289-302.
- Miller, W.L., 1999. An overview of aquatic photochemistry as it relates to microbial production. *In: Microbial Biosystems: New frontiers; Proceedings of the 8th International symposium on microbial ecology.*

- Mook, W.G., J.C. Bommerson et W.H. Staverman, 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and planetary science letters*, 22:169-176.
- Moran, M.A. et R.G. Zepp, 1997. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnology & Oceanography* 42:1307-1316.
- Nydal, R., and K. Lövseth. 1996. Carbon-14 Measurements in Atmospheric CO₂ from Northern and Southern Hemisphere Sites, 1962-1993. ORNL/CDIAC-93, NDP-057. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee. 67pp. ou par le site WEB:
<http://cdiac.esd.ornl.gov/epubs/ndp/ndp057/ndp057.htm>
- Oades, J.M., 1989. An introduction to organic matter in mineral soils *In*: Minerals in Soil Environments. Deuxième édition. J. B. Dixon et S. B. Weed. Madison éditeurs, Soil Science Society of America Book series: 1. p 89-159.
- Opsahl, S.P. et R.G. Zepp, 2001. Photochemically-induced alteration of stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$) in terrigenous dissolved organic carbon. *Geophysical Research Letters* 28:2417-2420.
- Opsahl, S. et R. Benner, 1998. Photochemical reactivity of dissolved lignin in river and ocean waters. *Limnology & Oceanography* 43:1297-1304.
- Osburn, C.L., D.P. Morris, K.A. Thorn et R.E. Moeller, 2001. Chemical and optical changes in freshwater dissolved organic matter exposed to solar radiation. *Biogeochemistry* 54:251-278.

- Planas, D., S. Paquet et A. St-Pierre, 2002. Comparison of planktonic metabolism between reservoirs and lakes in Northern Québec (Canada). Phytoplankton Productivity Symposium. Bangor, United Kingdom, 18- 22 mars 2002.
- Quay, P.D., D.O. Wilbur, J.E. Richey, A.H. Devol, R. Benner et B.R. Forsberg, 1995. The ^{18}O : ^{16}O of dissolved oxygen in rivers and lakes in the Amazone Bassin: determining the ratio of respiration to photosynthesis rates in freshwaters. *Limnology & Oceanography* 40:718-729.
- Rosa L.P. et M.A. dos Santos, 2000. Certainty and uncertainty in the science of greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs. Thematic review II.2 prepared as an input to the World Commission on Dams, Cape Town, [Http://www.dams.org](http://www.dams.org).
- Rudd, J.W., R. Harris, C.A. Kelly et R.E. Hecky, 1994. Are Hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases? *Ambio* 22:246-248.
- Schiff, S.L., R. Aravena, S.E. Trumbmore et P.J. Dillon, 1990. Dissolved organic carbon cycling in forested watershed a carbon isotope approach. *Water resources research* 26:2949-2957.
- Shetagne, R., 1989. Qualité de l'eau, Régions de La Grande 2 et Opinaca: Interprétation des données de 1988. Réseau de Suivi Environnemental du Complexe La Grande, phase 1. Service Recherches en environnement et santé publique, vice-présidence Environnement, Hydro-Québec, 152pp.
- Sollins, P., G. Spycher and C.A. Glassman. 1984. Net nitrogen mineralization from light- and heavy-fraction forest soil organic matter. *Soil Biology & Biochemistry* 16:31-37.

- Stumm, W. et J.J. Morgan, 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, Third Edition. Wiley-Interscience, 1022pp.
- Texier, C., 1974. Aperçu géologique du site LG 2. Montréal. Université du Québec à Montréal, CERSE. 20pp.
- Thérien, N. et K. Morrison, 1992. Modèle prévisionnel de la décomposition de la biomasse dans les réservoirs. *In* Les enseignements de la phase I du complexe La Grande, Actes du colloque 22-23 mai 1991 au 59^e congrès de l'ACFAS. Hydro-Québec. 219pp.
- Trumbmore, S.E., J.S. Vogel et J.R. Southon, 1989. AMS ^{14}C measurements of fractionated soil organic matter: an approach to deciphering the soil carbon cycle. Radiocarbon 31:644-654.
- Victor D.G., 1998. Strategies for cutting carbon. Nature 395:837-838.
- Wang, X. et J. Veizer, 2000. Respiration-photosynthesis balance of terrestrial aquatic ecosystems, Ottawa area, Canada. Geochimica et Cosmochimica Acta 64:3775-3786.
- Weiss, R., 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. Deep Sea Research 17:721-735.
- Weissenberger, S., E. Duchemin, S. Houel, R. Canuel et M. Lucotte, 1999. Greenhouse gas emissions and carbon cycle in boreal reservoirs. *In*: Rapport annuel des activités de recherche 1998, Chaire de recherche en Environnement Hydro-Québec – CRSNG – UQÀM, 136-152.

Ziegler, S. et R. Benner, 2000. Effect of solar radiation on dissolved organic matter cycling in a subtropical seagrass meadow. *Limnology & Oceanography* 45:257-266.

CHAPITRE 3

FLUX DE CO₂ À L'INTERFACE EAU-AIR DANS LE RÉSERVOIR HYDROÉLECTRIQUE ROBERT-BOURASSA AU MOYEN NORD QUÉBÉCOIS - APPROCHE ISOTOPIQUE (¹³C) -

Article devant être traduit et publié dans la monographie *Greenhouse Gases Emissions from Natural Environments and Hydroelectric Reservoirs: Fluxes and Processes*.

J.-F. Hélie et C. Hillaire-Marcel

Université du Québec à Montréal – Centre GEOTOP-UQÀM -McGill,
C.P.8888 succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3P8.
courriel : d150200@er.uqam.ca

Résumé

Les réservoirs hydroélectriques et lacs du Moyen Nord québécois produisent des gaz à effet de serre (GES), essentiellement du CO₂. Il n'existe cependant pas de méthode de mesure directe du flux de CO₂ à l'interface eau-air et les méthodes de mesures indirectes employées actuellement ne sont représentatives que d'une faible surface aquatique et d'un temps donné. Ainsi, l'objectif principal de la présente étude est-il d'améliorer et de valider une approche isotopique visant à estimer le flux annuel de CO₂ à l'interface eau-air. Ce modèle exige une calibration préalable des flux isotopiques entrant et sortant à cette interface. Appliqué au réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa dans le Moyen Nord québécois, ce modèle a livré un flux moyen de CO₂ à l'interface eau-air de $1,04 \pm 0,21 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ en 2000 et de $1,89 \pm 0,40 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ en 2001. La perte annuelle de CO₂ aux turbines a été estimée à $3,3 \pm 2,2 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ soit de 50 à 80% des émissions totales de CO₂ qui s'élèveraient annuellement à entre 2,25 à $8,10 \cdot 10^{11}$ g de CO₂. Les pertes de CO₂ à la débâcle printanière semblent ici négligeables (5 à 10% des émissions totales annuelles).

1. Introduction

Les réservoirs hydroélectriques et lacs du Moyen Nord québécois produisent des gaz à effet de serre (GES – voir chapitre 2). Afin d'estimer les émissions nettes de GES qu'entraîne l'implantation d'un ouvrage hydroélectrique, trois types d'émissions potentielles devraient être examinées: 1) celles engendrées par la construction du barrage et des digues; 2) celles engendrées indirectement par l'inondation d'un territoire forestier (sol et végétation) qui participait aux échanges de carbone; et 3) celles engendrées à l'interface eau-air par la suppression des GES présents dans le réservoir et issues de l'oxydation de la matière organique (photolyse ou bactéries) dans la colonne d'eau et le sédiment sus-jacent. Les émissions de GES produites lors de la construction de l'ouvrage hydroélectrique peuvent facilement être estimées en comptabilisant l'utilisation de combustibles fossiles par la machinerie et la production de béton (Gagnon et van de Vate, 1996). Il est difficile d'estimer l'effet de la disparition d'un terrain forestier qui participait aux échanges de carbone avec l'atmosphère puisque il n'existe pas encore de consensus scientifique sur le rôle de la forêt boréal dans le cycle global du carbone. Certaines études suggèrent que la forêt boréale agit comme un faible puits de carbone (*e.g.* Barr *et al.*, 2002). D'autres affirment que le bilan de carbone dans les forêts boréales est beaucoup plus complexe et suggèrent qu'elle agit parfois comme un puits, parfois comme une source de carbone à l'atmosphère (*e.g.* Arain *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2002; Wirth *et al.*, 2002; Yarie et Billings, 2002). Ainsi, dans le présent chapitre, on abordera exclusivement la troisième composante, c'est-à-dire les flux de GES à l'interface eau-air.

Les principaux GES émis à la surface des réservoirs hydroélectriques sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'oxyde nitreux (N_2O). Bien que le potentiel d'effet de serre (*Global Warming Potential - GWP*) du méthane soit de 23 fois supérieur à celui du CO_2 (Cubasch *et al.*, 2001), les concentrations molaires de CH_4 dans la couche de surface des réservoirs boréaux sont entre 50 et 825 fois inférieures à celles du CO_2 (Duchemin *et al.*, 1995). De la même façon, bien que le potentiel d'effet de serre du N_2O soit de 296 fois supérieur à celui du CO_2 (Cubasch *et al.*, 2001), les concentrations molaires de N_2O dans les réservoirs boréaux sont au moins 4000 fois inférieures à celles du CO_2 (Huttunen *et al.*, 2002). Ainsi, le principal GES émis à la surface des réservoir boréaux est-il le CO_2 et les efforts d'estimations de flux à l'interface eau-air seront concentrés sur celui-ci dans le présent chapitre.

Il n'existe pas de méthode de mesure directe de flux de CO_2 à l'interface eau-air. Les flux doivent donc être estimés à partir de mesures indirectes. Les méthodes de mesure les plus utilisées actuellement incluent *i*) les tours micro-météorologiques (*Flux towers*), *ii*) les chambres flottantes et *iii*) les calculs basés sur l'équation de la diffusion d'un gaz à l'interface eau-air. Des études récentes de comparaison montrent qu'une méthode peut conduire à surestimer les flux de GES entre 2 et 18 fois par rapport à une autre (Duchemin *et al.*, 1999 et Matthews *et al.*, 2003). De plus, ces trois méthodes de mesures ne sont représentatives que d'une faible surface aquatique et d'un temps donné. Elles nécessitent donc un échantillonnage en continu, sur de larges étendues afin d'établir un flux moyen annuel à la surface de tout le plan d'eau étudié, ce qui est très coûteux.

En 2000, une proposition de calcul de flux de CO_2 à l'interface eau-air à partir d'un suivi des teneurs en ^{13}C du carbone inorganique dissous (CID) a été faite (Hillaire-Marcel et al., 2000 et Luther, 2000). Dans la mesure où le temps de séjour moyen "isotopique" du CID est plus long que le temps de séjour moyen chimique (Broecker et Peng, 1974), les flux calculés à l'aide d'un tel modèle pourraient être représentatifs d'une plus grande période de temps. Ainsi, l'objectif principal visé ici est-il d'améliorer et valider une approche isotopique visant à estimer le flux annuel de CO_2 à l'interface eau-air. L'étude a essentiellement porté sur le réservoir hydroélectrique Robert-Bourassa. Elle a comporté trois volets, l'un visant à établir un flux diffusif moyen pour la période libre de glace, le second visant à établir la perte de CO_2 au turbinage et le troisième, au dégazage lors de la fonte du couvert de glace au printemps. L'estimation des émissions annuelles de CO_2 de l'ensemble du réservoir requiert en effet la prise en compte de ces trois composantes.

2. Construction du modèle

Il a été établi, dans le chapitre précédent, que le CO_2 présent dans le réservoir était issu de la dégradation de la matière organique dissoute (MOD). Il a aussi été convenu que cette MOD se dégradait sans fractionnement isotopique notable (^{13}C) et que le CO_2 produit dans le réservoir possédait une teneur en ^{13}C d'environ -28‰ (teneur mesurée sur la MOD à travers le réservoir Robert-Bourassa). Or le CO_2 présent dans le réservoir est enrichi en ^{13}C par rapport à cette dernière valeur et la seule source de CO_2 isotopiquement "lourd" est le CO_2 atmosphérique. Ainsi, la teneur en ^{13}C du CO_2 dissous mesurée dans le réservoir à l'état stationnaire est le résultat d'un mélange isotopique de CO_2 "léger" produit par

dégradation de la MOD et de CO₂ "lourd" provenant de l'air au dessus du réservoir (figure 1).

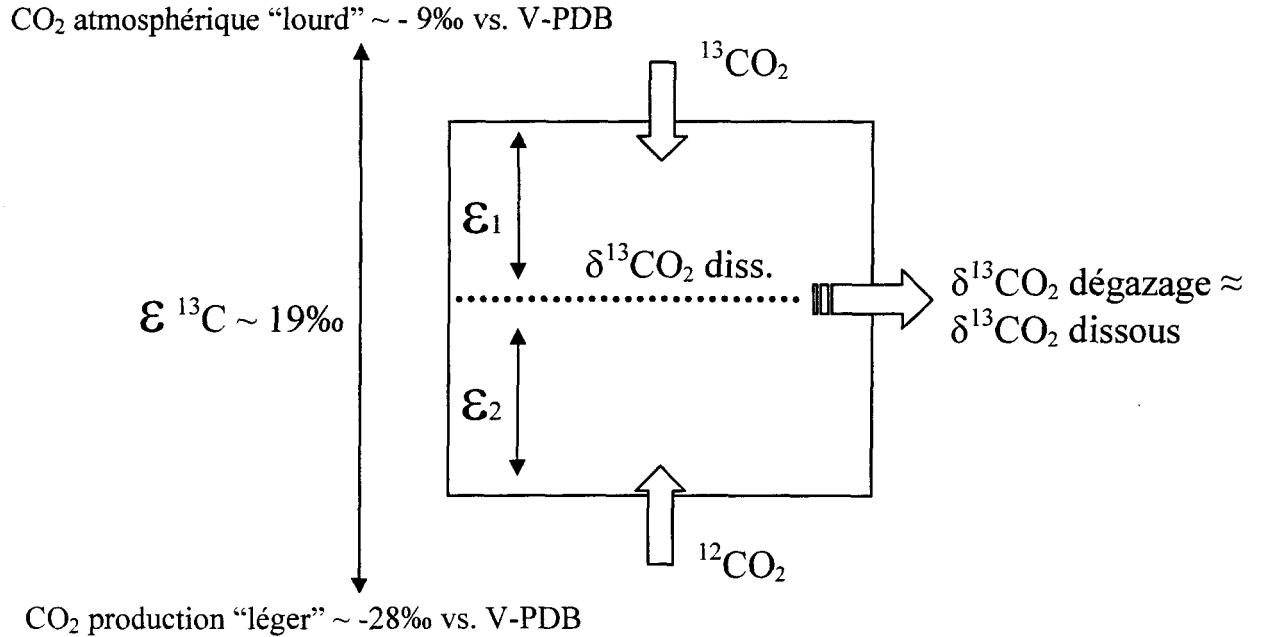


Figure 1. Modèle conceptuel de flux isotopiques (¹³C) dans le réservoir Robert-Bourassa.

De cette façon, le rapport des flux isotopiques est donné par le rapport des facteurs de fractionnement (ϵ) de chacun des pôles du mélange par rapport à la teneur en ¹³C du CO₂ dissous mesuré dans le réservoir ($\delta^{13}\text{CO}_2$ dissous):

$$[1] \quad \frac{F_{\text{CO}_2 \text{ prod.}}}{F_{\text{CO}_2 \text{ éq. atm.}}} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{dégazage}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{éq. atm.}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{prod.}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{dégazage}}}$$

où $F_{\text{CO}_2 \text{ prod.}}$ est le flux de CO₂ isotopiquement "léger" produit par la dégradation de la MOD, $F_{\text{CO}_2 \text{ éq. atm.}}$ est le flux de CO₂ isotopiquement "lourd" provenant de l'air au dessus du réservoir, ϵ_1 est le facteur de séparation isotopique entre le CO₂ atmosphérique et le CO₂ dissous mesuré dans le réservoir (CO₂ de dégazage), ϵ_2 est le facteur de séparation

isotopique entre le CO_2 produit par l'oxydation de la MOD et le CO_2 dissous mesuré dans le réservoir (CO_2 de dégazage), $\delta^{13}\text{C}_{\text{dégazage}}$ est la teneur en ^{13}C du CO_2 émis à la surface du réservoir ($\approx \delta^{13}\text{C}$ du CO_2 dissous mesuré à la surface du réservoir), $\delta^{13}\text{C}_{\text{éq. atm.}}$ est la teneur en ^{13}C du CO_2 de l'air au dessus du réservoir dissous dans l'eau ($\approx \delta^{13}\text{C}$ du CO_2 atmosphérique mondial $\approx -8\text{‰} - \leq 1\text{‰}$) et $\delta^{13}\text{C}_{\text{prod.}}$ est la teneur en ^{13}C du CO_2 produit dans le réservoir par oxydation de la MOD. Le modèle est représenté graphiquement à la figure 2 et il est à noter qu'il ne donne pas un flux, mais bien un rapport de flux isotopiques. Il doit donc être calibré afin d'obtenir un flux chimique de CO_2 à l'interface eau-air. Cette calibration est spécifique du site à l'étude, dans la mesure où il dépend étroitement des propriétés de l'interface eau-air (agitation).

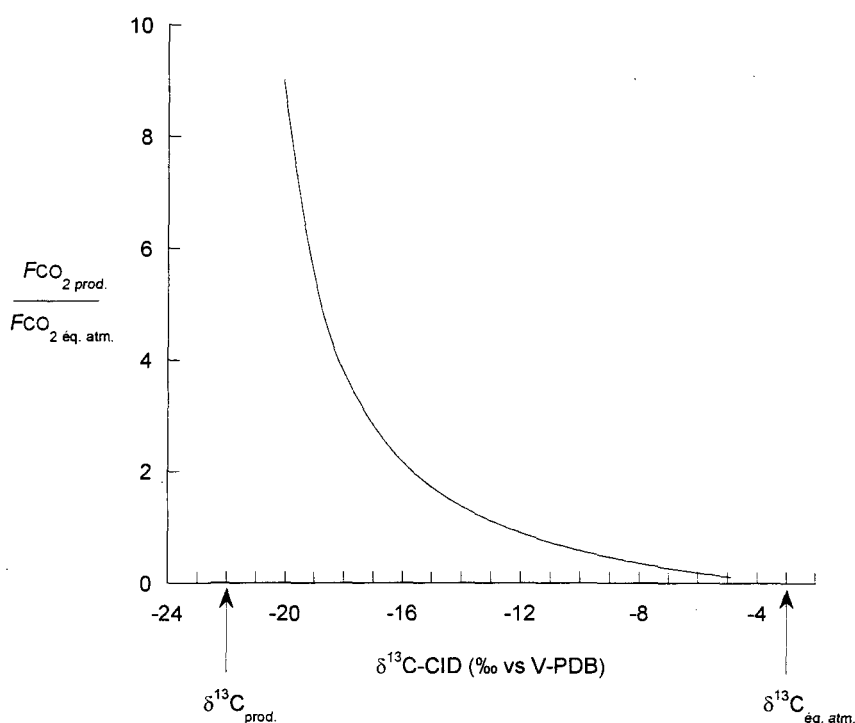


Figure 2. Représentation graphique du modèle de mélange isotopique à deux pôles.

3. Application du modèle au réservoir Robert-Bourassa

3.1. Estimation de $FCO_2 \text{ prod.} / FCO_2 \text{ éq. atm.}$ pour le réservoir Robert-Bourassa

Afin d'estimer le rapport des flux isotopiques à la surface du réservoir Robert-Bourassa à partir de l'équation [1], on doit établir les trois teneurs en ^{13}C suivantes: $\delta^{13}C$ dégazage, $\delta^{13}C \text{ prod.}$ et $\delta^{13}C \text{ éq. atm.}$ Les teneurs en ^{13}C du CID de dégazage peuvent être mesurées directement à partir d'échantillons d'eau de surface du réservoir. Les teneurs en ^{13}C du CID en équilibre avec le CO_2 atmosphérique peuvent aussi être mesurées à partir d'échantillons d'air au dessus du réservoir. Cependant, il a été établi dans le chapitre précédent (chapitre 2, section 4.3.) que le CO_2 de l'air au dessus du réservoir était appauvri en ^{13}C par rapport à la valeur moyenne mondiale. Puisque l'on a attribué cet appauvrissement au dégazage du CID appauvri en ^{13}C issu du réservoir, on ne pourra utiliser les valeurs de $\delta^{13}C$ du CO_2 de l'air juste au dessus du réservoir, très variable par nature. On utilisera plutôt la composition isotopique moyenne mondiale du CO_2 atmosphérique, qui est d'environ -8‰ (anonyme, 2001), qui peut constituer une limite supérieure pour la composition isotopique du CO_2 atmosphérique entrant effectivement dans les échanges à l'interface. En tout état de cause, cette valeur de -8‰ ne peut que conduire à une légère surestimation des flux de CO_2 sortant. Enfin, il a été établi dans le chapitre précédent que le CID présent dans le réservoir était issu de la dégradation *in situ* de la matière organique dissoute (MOD -chapitre 2, section 4.1.1.), et donc que les teneurs en ^{13}C du CO_2 produit sont celles mesurées dans la MOD. De façon similaire, il a été démontré que l'activité photosynthétique ne modifiait que très peu ou pas du tout les teneurs en ^{13}C du CID à la surface du réservoir (chapitre 2, section 4.2.). On utilisera donc les teneurs en

^{13}C du CID mesurées pour le $\delta^{13}\text{C}$ *dégazage*, celles du COD pour le $\delta^{13}\text{C}$ *prod.* et la valeur moyenne mondiale du CO_2 atmosphérique pour le $\delta^{13}\text{C}$ *eq. atm.* Il faut toutefois transformer les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 en $\delta^{13}\text{C}$ du CID en répartissant la composition isotopique du CO_2 entre le CO_2 et le bicarbonate (on peut considérer ici que les ions carbonates sont négligeables vu le faible pH) à l'aide du pH, de la température et de l'alcalinité (voir détails dans le chapitre 2, section 2.5. équations [2] à [13]). Ainsi, l'équation 1 devient:

$$[2] \frac{F_{\text{CO}_2 \text{ prod.}}}{F_{\text{CO}_2 \text{ eq.atm.}}} \approx \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID mesuré}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CID équ}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID prod}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CID mesuré}}}$$

où $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID mesuré}}$ est la teneur en ^{13}C du CID mesurée à la surface du réservoir, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID équ}}$ est la teneur en ^{13}C du CID en équilibre avec le CO_2 atmosphérique dissous (à -8‰ - 1‰ = -9‰) et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID prod.}}$, la teneur en ^{13}C du CID en équilibre avec le CO_2 issu de l'oxydation de la MOD ($\approx \delta^{13}\text{C}$ -COD mesuré). Lors des campagnes des étés 2000 et 2001, au réservoir Robert-Bourassa, on a mesuré les teneurs en ^{13}C du CID et du COD à la surface de l'ensemble du réservoir (voir chapitre 2, section 3.2.). Les rapports de flux isotopique calculés à partir de ces données sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Rapports des flux isotopiques calculés pour l'échantillonnage à travers le réservoir lors d'une journée calme des campagnes des étés 2000 et 2001.

	Station	$\delta^{13}\text{CID mes}$	$\delta^{13}\text{CID prod}$	$\delta^{13}\text{CID éq}$	$F_{\text{prod}}/F_{\text{eq}}$
2000	1 (A)	-7,9	-21,89	-2,19	0,41
	2 (B)	-7,8	-21,73	-2,43	0,38
	3 (C)	-9,4			
	4 (D)	-8,3	-21,51	-2,91	0,41
	7	-11,5	-24,06	-4,36	0,56
	8	-10,0	-24,89	-4,19	0,39
	10	-9,2	-22,61	-4,01	0,39
	9	-10,5			
	13	-10,3	-24,54	-4,24	0,42
	moyenne forte	-9,4	-23,03	-3,48	0,42±0,06
	5 (E)	-6,6	-23,10	-2,50	0,25
	6 (F)	-6,1	-21,66	-2,06	0,26
	14	-9,3	-24,44	-4,14	0,34
	18	-7,0	-23,00	-3,80	0,20
	20	-6,8	-22,06	-3,16	0,23
	moyenne faible	-7,1	-22,85	-3,13	0,26±0,05
2001	7	-11,16	-21,22	-2,79	0,83
	8	-9,76	-20,78	-3,00	0,61
	9	-9,53	-20,69	-2,58	0,62
	10	-9,08	-21,16	-2,83	0,52
	13	-10,06	-20,95	-2,84	0,66
	17	-10,44	-19,89	-1,87	0,91
	moyenne forte	-10,01	-20,78	-2,65	0,69±0,15
	1	-6,75	-19,75	-1,41	0,41
	2	-7,61	-20,44	-2,10	0,43
	3	-6,74	-19,79	-1,85	0,37
	4	-6,87	-19,62	-1,67	0,41
	5	-7,08	-19,78	-1,67	0,43
	6	-7,05	-19,35	-1,06	0,49
	12	-8,43	-19,77	-1,72	0,59
	14	-8,26	-20,16	-2,12	0,52
	15	-7,61	-20,62	-2,68	0,38
	moyenne faible	-7,38	-19,92	-1,81	0,45±0,07

Dans le tableau 1, $\delta^{13}\text{CID mes}$ est la teneur en ^{13}C du CID mesurée à la surface du réservoir, $\delta^{13}\text{CID prod}$ est la teneur en ^{13}C du CID produit dans le réservoir estimée à partir du $\delta^{13}\text{C-COD}$ aussi mesuré à la surface du réservoir et $\delta^{13}\text{CID éq}$ est la teneur en ^{13}C du

CID à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique. Toutes les teneurs en ¹³C sont données en unités δ en ‰ vs V-PDB (Coplen, 1995).

Dans le chapitre précédent, on a localisé des zones de forte et de faible production de CO₂ où les teneurs en ¹³C du CID sont respectivement plus faibles et plus fortes (chapitre 2, section 4.3.). Ainsi, afin d'estimer les flux de CO₂ moyens à travers tout le réservoir, on devra établir la moyenne des rapports de flux par zone de production. Dans le tableau 1, ces moyennes apparaissent dans les cellules grisées. *Moyenne forte* représente la moyenne pour la zone de forte production et *moyenne faible* celle pour la zone de faible production.

Bien que des mesures aient aussi été prises lors de conditions agitées, on ne calcule les rapports de flux isotopiques (et donc les flux effectifs) que pour des conditions calmes puisque lors de conditions agitées, le système n'est pas en état stationnaire (voir chapitre 2, section 4.2.). L'état stationnaire est une condition initiale nécessaire à l'utilisation du modèle. Aussi, si cet état stationnaire est observé, c'est que le flux chimique de CO₂ à l'interface eau-air est maintenu exclusivement par la production de CO₂ par oxydation de la MOD dans le réservoir et:

$$[3] F^{12}\text{CO}_2 \text{ prod.} = F\text{CO}_2 \text{ prod.} \approx F\text{CO}_2 \text{ dégazage}$$

où $F^{12}\text{CO}_2 \text{ prod.}$ est le flux isotopique dû à l'oxydation de la MOD, $F\text{CO}_2 \text{ prod.}$ est le flux chimique dû à l'oxydation de la MOD et $F\text{CO}_2 \text{ dégazage}$ est le flux chimique de CO₂ de dégazage (émis à l'interface eau-air).

3.2. Estimation de $F\text{CO}_2 \text{ éq. atm.}$ et du flux de CO₂ moyen à l'interface eau-air

L'écart des teneurs en ¹³C entre les deux pôles de mélange est d'environ 19‰ ($\epsilon^{13}\text{C}$ sur la figure 1). Sur une telle échelle, le flux entrant $F^{13}\text{CO}_2 \text{ éq. atm.}$ devient équivalent au flux

entrant théorique d'un CO₂ sous pression atmosphérique dans un milieu aqueux dont la pCO₂ serait nulle. Ainsi:

$$[4] F^{13}\text{CO}_2 \text{ éq. atm.} \approx F\text{CO}_2 \text{ éq. atm.}$$

Des trois méthodes de mesures de flux énumérées dans la section 1 du présent chapitre, la seule qui soit utilisable pour estimer $F^{13}\text{CO}_2 \text{ éq. atm.}$ et donc $F\text{CO}_2 \text{ éq. atm.}$ est celle basée sur l'équation de la diffusion d'un gaz à l'interface eau-air. La diffusion d'un gaz à l'interface eau-air est donnée par la première loi de Fick, soit:

$$[5] F = k \cdot \Delta c$$

où F est le flux du gaz à l'interface eau-air, k est un coefficient de transfert et Δc est la différence de concentration du gaz de part et d'autre de l'interface. Puisque le flux isotopique suppose un flux net sans ¹³CO₂ dans le réservoir, on calcule un flux chimique pour une concentration de CO₂ nulle dans l'eau. Puisque l'on n'a pas mesuré la concentration du CO₂ dans l'air à la surface du réservoir, on utilise, en première approximation, la valeur moyenne mondiale de 370 μatm (GLOBALVIEW-CO₂, 2002). Ainsi, l'équation [5] devient:

$$[6] F = k \cdot [(K_H \cdot [\text{CO}_2]_{\text{air}}) - 0]$$

où K_H est la constante de Henry pour la dissolution du CO₂ dans l'eau.

La vitesse de transfert (k) est toutefois beaucoup plus difficile à évaluer. Dans la littérature, on lui donne le nom de coefficient de transfert (*transfer coefficient*), de vitesse piston (*piston velocity*) ou de vitesse de transfert (*transfer velocity*); elle est généralement exprimée en cm·heure⁻¹. Ce paramètre n'a pas réellement de sens physique mais on peut l'imaginer comme étant une hauteur d'eau qui est équilibrée avec l'atmosphère par unité de

temps (Duchemin *et al.*, 1999); elle est fonction de la turbulence de l'eau (Jähne *et al.*, 1987). La source de turbulence la plus commune sur les plans d'eau est le vent (Clark *et al.*, 1995). Ainsi, dans de nombreuses études, on tente de lier la valeur de k à la vitesse du vent (McGillis *et al.*, 2001; Jean-Baptiste et Poisson, 2000; Cole et Caraco, 1998; Hamilton *et al.*, 1994; Wanninkhof *et al.*, 1993; Wanninkhof, 1992; Wanninkhof *et al.*, 1991; Wanninkhof et Bliven, 1991; Upstill-Goddard *et al.*, 1990; Watson *et al.*, 1991; Wanninkhof *et al.*, 1987; et Wanninkhof *et al.*, 1985). Des études en tunnel suggèrent qu'il existe des relations linéaires différentes pour trois domaines de vitesses de vent: une pour les vents de moins de $2\text{-}3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, une pour le domaine entre $2\text{-}3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $11\text{-}13\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une pour les vents supérieurs à $11\text{-}13\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Broecker et Siems, 1984). La première brisure serait due à l'apparition de vagues capillaires (*capillary waves* - Livingstone *et al.*, 1993) et la deuxième, à celle de vagues brisantes (*breaking waves*) entraînant des bulles d'air dans l'eau (Broecker et Siems, 1984). Bien que la relation entre la vitesse du vent et le coefficient de transfert en milieux naturels soit généralement satisfaisante pour les vitesses de vent élevées ($>3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), elle est presque toujours très mauvaise ou même inexistante pour les faibles vents (*e.g.* Cole et Caraco, 1998; Clark *et al.*, 1995; Livingstone et Imboden, 1993) et très peu de données existent pour ce domaine.

Néanmoins, il est possible de retrouver dans la littérature, des estimations de coefficient de transfert ou bien des relations entre la vitesse du vent et le coefficient de transfert sous faible vent. Il n'est cependant pas possible d'estimer directement le coefficient de transfert du CO_2 puisqu'il ne s'agit pas d'un gaz inerte et que sa concentration peut être modifiée, par exemple, par l'activité biologique et les conditions physico-chimiques. Ainsi,

dans les milieux naturels on évalue généralement le coefficient de transfert du CO₂ à partir de celui d'un gaz inerte: l'hexafluorure de soufre (SF₆). Les coefficients de transfert de deux gaz sont liés de la façon suivante (Jähne *et al.*, 1987):

$$[7] \frac{k_{\text{gaz1}}}{k_{\text{gaz2}}} = \left(\frac{Sc_{\text{gaz1}}}{Sc_{\text{gaz2}}} \right)^{-n}$$

où k_1 et k_2 sont respectivement les coefficient de transfert des gaz 1 et 2, Sc_1 et Sc_2 , les nombres de Schmidt des gaz 1 et 2, et n l'exposant de Schmidt. Le nombre de Schmidt est en fait le ratio de la viscosité cinématique de l'eau et du coefficient de diffusion du gaz, et peut être calculé pour le CO₂ à l'aide de la relation suivante (Wanninkhof, 1992):

$$[8] Sc_{\text{CO}_2} = 1911,1 - (118,11 \cdot t) + (3,4527 \cdot t^2) - (0,041320 \cdot t^3)$$

où t est la température de l'eau en °C. Le coefficient de transfert du SF₆ est presque toujours normalisé pour un nombre de Schmidt de 600. L'exposant de Schmidt (n) semble dépendre de l'agitation de l'eau. Il est uniforme pour les vents de moins de 3 m·s⁻¹ et prend la valeur de 2/3, et uniforme pour les vents de plus de 3 m·s⁻¹ et prend la valeur de 1/2 (Jähne *et al.*, 1987). Ainsi, le coefficient de transfert (k) du CO₂ en conditions calmes (vents < 3 m·s⁻¹), peut-être calculé de la façon suivante:

$$[9] k_{\text{CO}_2} = k_{600} \left(\frac{600}{Sc_{\text{CO}_2}} \right)^{2/3}$$

à la température de l'eau du réservoir et pour un coefficient de transfert du SF₆ normalisé à un nombre de Schmidt de 600. On calcule ici le coefficient de transfert du CO₂ dans le réservoir Robert-Bourassa à partir de 2 estimations différentes du k_{600} (tableau 2). On a mesuré la vitesse du vent pour chacune des stations d'échantillonnage à 2 m au dessus du

réservoir. Cependant, le coefficient de transfert calculé à l'aide de la vitesse du vent instantané donne un k_{600} instantané. Puisque les teneurs en ^{13}C du CID rendent compte de bilans de carbone à plus long terme que les concentrations de CO_2 dissous (*e.g.* Broecker et Peng, 1974; Szaran, 1997), on doit calculer k_{600} à partir d'une vitesse de vent moyenne mesurée au dessus du réservoir pour une période beaucoup plus longue que la simple journée d'échantillonnage. Par exemple, Broecker et Peng (1974) estiment pour une équilibration isotopique complète de la couche de mélange de l'océan, un délais 150 fois plus long que celui pour l'équilibre chimique proprement dit. On estimera donc le k_{600} à partir de la vitesse du vent mesuré sur une période d'un mois. Le coefficient de transfert sera ainsi plus représentatif de la période du bilan isotopique du CID que celui calculé à l'aide de la vitesse du vent instantanée. La vitesse moyenne du vent mesuré à environ 10 m au dessus du réservoir Robert-Bourassa (u_{10}) est de $3,64 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le mois précédant la campagne de l'été 2000 et de $4,13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour celui précédant la campagne de l'été 2001. Ces moyennes de vitesse de vent ont été calculées à partir de données horaires mesurées à 3 stations météo positionnées sur trois îles du réservoir Robert-Bourassa (Île Centrale, Île de Confusion et Île aux Neiges) par le Dr. Yves Bégin du Centre d'Études Nordiques de l'Université Laval.

Tableau 2. Estimations de k_{600} à l'aide des moyennes mensuelles de vitesses de vent (u) pour les campagnes des étés 2000 et 2001.

		équation	k_{600} (cm·hr ⁻¹)	référence
2000	a.	$k_{600} = 2,07 + 0,215 \cdot u_{10}^{1,7}$	4,00	Cole et Caraco (1998)
	b.	$k_{600} = 3,3 + 0,026 \cdot u_{10}^3$	4,55	McGillis <i>et al.</i> (2001)
2001	a.	$k_{600} = 2,07 + 0,215 \cdot u_{10}^{1,7}$	4,47	Cole et Caraco (1998)
	b.	$k_{600} = 3,3 + 0,026 \cdot u_{10}^3$	5,13	McGillis <i>et al.</i> (2001)

La plupart des équations qui mettent en relation la vitesse du vent et le coefficient de transfert, sont de la forme :

$$[10] k_{600} = a \cdot (u_{10})^b$$

où u_{10} est la vitesse du vent mesurée à 10 m au dessus du plan d'eau. Ce qui suggère que pour un vent de vitesse nulle, le coefficient de transfert est nul et donc que le flux à l'interface eau-air serait également nul. Ce qui est invraisemblable. En contrepartie, on retrouve dans les relations présentées au tableau 2 une composante de k non nulle. Ainsi, pour une vitesse de vent nulle, le coefficient de transfert n'est pas nul et on peut calculer un flux.

La relation **a** présente des coefficients de transfert plus faibles que ceux estimés à partir de la relation **b**. C'est que la relation **a** est issue de données recueillies dans un petit lac dont la superficie est de moins de 1 km² et que la relation **b** est issue de données recueillies à la surface de l'océan. Il semble que pour une même vitesse du vent, l'agitation de l'eau soit plus grande dans l'océan que dans un petit lac, ce qui est probablement dû au fetch (*e.g.* Jähne *et al.*, 1987). Puisque le réservoir Robert-Bourassa est relativement grand (2835 km²) et que le fetch ici est probablement intermédiaire entre celui d'un petit lac et

celui de l'océan, il est raisonnable d'affirmer que k_{600} dans le réservoir devrait présenter des valeurs intermédiaires de celles calculées à l'aide des relations **a** et **b**.

Il est à noter que bien que l'on ait estimé le coefficient de transfert pour une période dépassant celle de l'échantillonnage, les concentrations en CO_2 dissous relevées restent des mesures instantanées. Il n'est donc pas possible d'estimer les émissions de CO_2 moyennes annuelles à l'interface eau-air seulement à partir de mesures de $[\text{CO}_2]$ dissous et du coefficient de transfert obtenu. De telles estimations demeureraient "instantanées", ce qui est précisément ce que l'on veut éviter dans la présente étude. Par suite, le modèle de calcul de flux à partir des isotopes stables du carbone reste pertinent.

Quoi qu'il en soit, à partir des relations **a** et **b** du tableau 2, des rapports de flux ($F_{\text{CO}_2, \text{prod.}}/F_{\text{CO}_2, \text{eq. atm.}}$) du tableau 1, et des relations [2] à [10], on peut calculer un $F_{\text{CO}_2, \text{prod.}}$ moyen pour les régions à forte et à faible production de CO_2 des campagnes des étés 2000 et 2001 (tableau 3).

Tableau 3. Estimation de $F_{CO_2, prod.}$ moyen pour les régions à forte et à faible production de CO_2 des campagnes des étés 2000 et 2001.

		ScCO2	k600	kCO2	[CO2] sat	Feq. atm.	F éq. atm / Fprod.	Fprod.
		-	(cm·hr ⁻¹)	(cm·hr ⁻¹)	(mmol·cm ⁻³)	(mmol·m ⁻² ·j ⁻¹)		(mgCO ₂ · m ⁻² ·j ⁻¹)
2000								
a	forte	614,80	4,00	3,94	1,49E-05	14,08	0,42±0,06	217±37
b		614,80	4,55	4,78	1,49E-05	17,07	0,42±0,06	317±45
a	faible	596,47	4,00	4,02	1,46E-05	14,10	0,26±0,05	159±31
b		596,47	4,55	4,87	1,46E-05	17,10	0,26±0,05	192±38
2001								
a	forte	631,61	4,47	4,32	1,51E-05	15,68	0,69±0,15	478±103
b		631,61	5,13	5,29	1,51E-05	19,20	0,69±0,15	585±127
a	faible	665,47	4,47	4,17	1,56E-05	15,63	0,45±0,07	308±48
b		665,47	5,13	5,10	1,56E-05	19,14	0,45±0,07	377±59

Ainsi, à l'état stationnaire et en considérant aussi bien la dispersion des rapports de flux isotopiques (due à la dispersion des teneurs en ^{13}C du CID que le fait que l'agitation du réservoir est comprise entre celle d'un petit lac et de l'océan, le réservoir Robert-Bourassa a émis pendant l'été 2000 294 ± 69 mg de $CO_2 \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ dans les zones de forte production et 197 ± 69 mg de $CO_2 \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$, dans les zones de faible production. Au cours de l'été 2001, c'est 544 ± 169 mg de $CO_2 \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ dans les zones de forte production et 348 ± 88 de $CO_2 \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$, dans les zones de faible production qui ont été émis.

Ces flux sont faibles si on les compare à ceux mesurés dans le même réservoir à la même période de l'année en 1993 par Duchemin (2000). En considérant les deux différentes zones de production décrites dans la présente étude, Duchemin (2000) rapporte des flux de 720 ± 220 , 680 ± 290 et 720 ± 925 mg de $CO_2 \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ dans la zone de faible production et de 1370 ± 890 mg de $CO_2 \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$ dans la zone de forte production, au mois d'août 1993. Il est cependant important de souligner qu'on ne sait pas si les mesures rapportées par Duchemin (2000) ont été prises en conditions d'équilibre (à l'état stationnaire), suite à de forts vents ou

en conditions intermédiaires. De plus, ces flux ont été mesurés à l'aide de chambres flottantes, méthode susceptible de conduire à une surestimation des flux de CO_2 par rapport aux autres méthodes de mesures. En effet, des mesures de flux de CO_2 obtenues en parallèles à l'aide de la méthode des chambres flottantes (CF) et de l'équation de la couche limite (*Thin Boundary Layer equation - TBL*) dans les réservoirs hydroélectriques du complexe La Grande montrent que les flux CF sont près de 2,5 fois supérieurs à ceux obtenus à l'aide de la TBL (Duchemin *et al.*, 1999). De plus, une étude récente de comparaison entre les 2 méthodes effectuée dans un petit réservoir expérimental en Ontario montre que les flux mesurés à l'aide de la méthode CF sont de 9 à 23 fois supérieurs à ceux mesurés à l'aide de la méthode TBL où k_{600} était établi à l'aide du SF_6 (Matthews *et al.*, 2003). Il est toutefois à noter que les CF utilisées par Matthews et collaborateurs (2003) tendent à surestimer légèrement (~2 à 3 fois) les flux par rapport à celles utilisées par Duchemin (2000) – (Matthews *et al.*, 2003). Les CF de Matthews et collaborateurs (2003) ne possèdent pas de prolongement sous l'eau comme celles de Duchemin (2000), ce qui entraîne un mouvement relatif de l'eau sous la chambre plus important, donc une plus grande turbulence induisant un dégazage et des flux plus élevés. Quoi qu'il en soit, les flux relevés par Duchemin (2000) restent ainsi susceptibles d'être ou moins 2 à 3 fois plus élevés que les flux effectifs.

4. Estimation du flux moyen annuel au réservoir Robert-Bourassa

4.1. Flux diffusif à l'interface eau-air

On estime que chacune des zones de production décrites au chapitre précédent (chapitre 2, section 4.3.) représente environ la moitié de la superficie totale du réservoir Robert-Bourassa (2835 km²) et que la surface du réservoir est libre de glace pour une période d'environ 150 jours dans l'année (Duchemin, 2000). Par suite, le réservoir Robert Bourassa aurait émis vers l'atmosphère $(10,44 \pm 2,07) \cdot 10^{10}$ gCO₂ en 2000 et $(18,97 \pm 4,05) \cdot 10^{10}$ g CO₂ en 2001 par diffusion à travers l'interface eau-air. Le flux mesuré à l'état stationnaire au mois d'août n'est pas nécessairement représentatif de celui de l'ensemble de la période libre de glace. Cependant, on sait que la teneur en ¹³C du CID est plus faible en juin mais plus élevée en octobre qu'en août (bilan saisonnier: chapitre 2, figure 13). Ainsi, le flux de CO₂ à l'état stationnaire devrait-il être globalement plus élevé en juin et plus faible en octobre qu'en août. En première approximation, on a supposé que le flux calculé au mois d'août pourrait fournir une estimation du flux moyen à l'état stationnaire pour l'ensemble des 150 jours libre de glace.

4.2. Dégazage aux turbines

On a mesuré la différence de concentration du CO₂ dissous ([CO₂]_{diss}) entre l'eau de surface dans le réservoir LG-3 juste au dessus de la prise d'eau des turbines de la centrale LG-3 et la surface de l'eau dans le réservoir LG-2 juste à la sortie des turbines de la centrale LG-3. Ce couple de mesures a été effectué à deux reprises, soit en mars et en juin 2002 :

Tableau 4. Perte de CO₂ mesurée au turbinage de la centrale LG-3.

	[CO ₂] _{diss} Amont (μmol L ⁻¹)	[CO ₂] _{diss} Aval (μmol L ⁻¹)	[CO ₂] _{diss} dégazé (μmol L ⁻¹)
Mars 2002	75,9±7,6	66,4±6,6	9,5±10,1
Juin 2002	316,3±31,6	175,0±18,5	141,3±36,6

où [CO₂]_{diss} Amont est la concentration en CO₂ dissous à l'entrée des turbines, [CO₂]_{diss} Aval est la concentration en CO₂ dissous à la sortie des turbines et [CO₂]_{diss} dégazé est la perte de CO₂ engendrée par le turbinage. Bien que les prises d'eau se trouvent généralement à une certaine profondeur sous la surface du réservoir (par exemple, à LG-2 les prises d'eau se situent à 20 m sous la surface de l'eau), on a considéré ici que les variations de la [CO₂]_{diss} dans la colonne d'eau pouvaient être négligées. Lors des 2 périodes d'échantillonnage, il est très probable que la colonne d'eau n'était en effet que très peu ou pas stratifiée (Côté *et al.* 1991).

Pour les besoins du calcul, on a posé ici que la perte relative en CO₂ lors du turbinage était une fonction exponentielle de la [CO₂]_{diss}. Cette relation demandera naturellement à être étayée. Dans l'hypothèse de travail retenue, on peut alors estimer la perte en CO₂ au turbinage aux centrales LG-2 et LG-2A par interpolation à l'aide de la relation suivante, établie à partir des deux séries de valeurs mesurées ci-dessus et présentées à la figure 3:

$$[11] \text{ perte en CO}_2 (\mu\text{mole L}^{-1}) = 4,05 \cdot e^{(0,0112 \cdot [\text{CO}_2]_{\text{diss}} \text{ à l'amont de la centrale})}.$$

Notons que si la relation liant la perte de CO_2 à la $[\text{CO}_2]$ dissous était linéaire, l'interpolation des pertes pour des $[\text{CO}_2]$ intermédiaires se traduirait par des pertes accrues. Notons également qu'au cours des périodes de forte méromixie, la perte effective en CO_2 pourrait être plus élevée, dans la mesure où le captage, en amont des turbines, s'effectue sous une profondeur où la $p\text{CO}_2$ est généralement plus élevée qu'en surface.

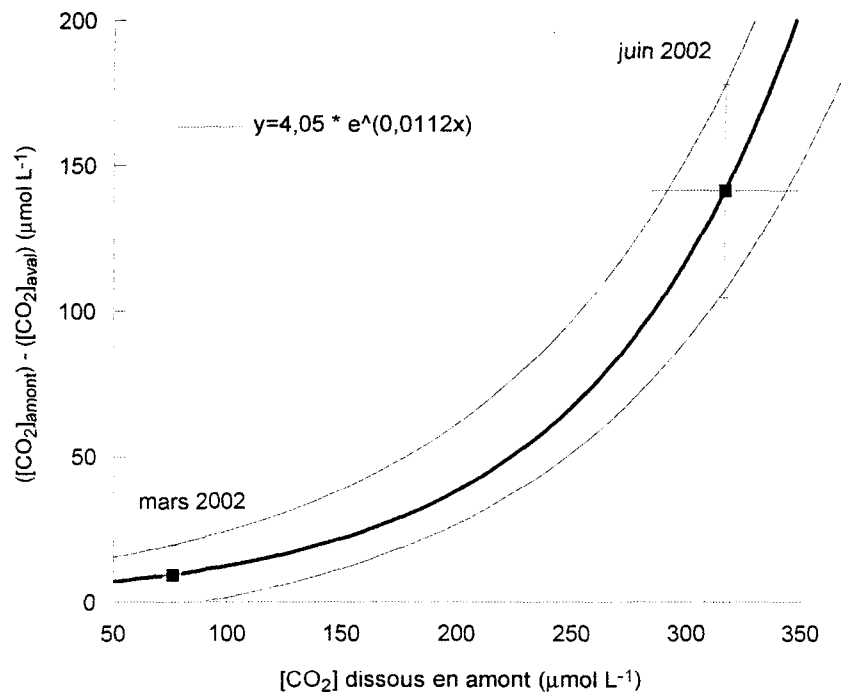


Figure 3. Calibration de la perte de CO_2 aux turbines en fonction de la $[\text{CO}_2]$ dissous en amont de la centrale.

À l'aide des $[\text{CO}_2]_{\text{diss}}$ mesurées à la surface du réservoir Robert-Bourassa en amont de la prise d'eau de la centrale LG-2A, en 2001-2002, les pertes en CO_2 aux turbines (tableau 5) ont été calculées à partir de l'équation [11] pour un débit moyen turbiné d'environ $272 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ (L. Varfalvy - Hydro-Québec, communication personnelle). Elles pourraient être légèrement sous-estimées pour les raisons qui précèdent.

Tableau 5. Perte de CO₂ au turbinage des centrales LG-2 et LG-2A à chacun des échantillonnages du bilan annuel.

	[CO ₂] _{diss} amont ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Perte CO ₂ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Perte CO ₂ max ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Perte CO ₂ min ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
19-07-2001	63,86	8,28	18,63	0
29-09-2001	38,97	6,27	14,49	0
7-11-2001	31,85	5,79	13,49	0
12-12-2001	39,20	6,28	14,52	0
16-01-2002	51,41	7,20	16,43	0
20-02-2002	52,48	7,29	16,61	0
20-03-2002	337,73	177,92	295,17	60,67
17-04-2002	234,57	56,03	104,25	7,81
14-05-2002	411,99	272,33	433,10	111,55
25-06-2002	360,09	228,53	369,83	87,23
4-08-2002	46,47	6,82	15,63	0

En cumulant les pertes journalières interpolées entre les journées d'échantillonnage de l'année (logiciel KaleidagraphTM), on estime les pertes annuelles en CO₂ aux turbines des centrales LG-2 et LG-2A à environ $(3,3 \pm 2,2) \cdot 10^{11}$ gCO₂. Ainsi, les pertes de CO₂ dues au turbinage, sont-elle du même ordre de grandeur que celles dues à la diffusion à travers l'interface eau-air. En fait, les pertes de CO₂ annuelles par turbinage seraient même de 3 à 8 fois supérieures à celles par diffusion. Cette conclusion contredit de ce point de vue l'étude de Duchemin (2000) qui concluait à une perte marginale de GES par turbinage. L'estimation de Duchemin (2000) fixait cette perte à $5,3 \cdot 10^{10}$ gCO₂ pour la période estivale. Puisque Duchemin (2000) ne considère que les pertes estivales et non les pertes annuelles, la perte de CO₂ au turbinage qu'il présente est fortement sous-estimée.

4.3. Dégazage à la fonte du couvert de glace

En 1994, 1996 et 1997, Duchemin (2000) a mesuré la [CO₂] dissous sous la glace dans une petite baie du réservoir Robert-Bourassa. À partir de ces mesures, il a calculé une perte

moyenne de $10\,700\text{ mg CO}_2\cdot\text{m}^{-2}$, par diffusion, lors des débâcles printanières de 1994, 1996 et 1997. En supposant que cette valeur soit représentative du flux annuel moyen lors de la débâcle, à la surface de tout le réservoir Robert-Bourassa et en admettant une surface du réservoir de 2835 km^2 , la perte totale en CO_2 à la débâcle ne serait alors que de l'ordre de $3,03\cdot 10^{10}\text{ gCO}_2$. Il est clair que cette composante des émissions de GES à partir du réservoir demandera à être mieux estimée pour un bilan annuel réaliste.

4.4. Comparaison des différentes pertes de CO_2

On admettra, en première approximation, que les pertes totales de CO_2 à partir du réservoir Robert-Bourassa représentent la somme des pertes annuelles par diffusion à travers l'interface eau-air, par turbinage et suite à la débâcle printanière. Considérant les pertes par turbinage calculées ici, celles de la débâcle printanière estimée à partir de Duchemin (2000) (en supposant que la moyenne des années 1994, 1996 et 1997 est représentative de ce que l'on aurait pu mesurer en 2000 et 2001) et celles par diffusion à l'interface eau-air, on peut pondérer chacune des composantes de la perte totale annuelle (tableau 6).

Tableau 6. Estimation des composantes des émissions de CO_2 sur une base annuelle.

		Diffusion	Turbinage	Débâcle	Totales
		(%)	(%)	(%)	($\cdot 10^{11}\text{ gCO}_2\cdot\text{an}^{-1}$)
2000		23	71	6	4,64
	min	37	50	13	2,25
	max	18	78	4	7,05
2001		34	60	5	5,79
	min	51	38	10	2,88
	max	28	68	4	8,10

Les pertes de CO₂ au turbinage représenteraient ainsi entre 40 et 80% des émissions annuelles, celles par diffusion à travers l'interface eau-air en période libre de glace, entre 20 et 50% et les pertes à la débâcle printanières, entre 4 et 10% seulement. Les calculs effectués pour 2000 et 2001 indiquent par ailleurs que le Réservoir Robert-Bourassa émettrait annuellement entre 2,25 et $8,10 \cdot 10^{11}$ g de CO₂. Il est raisonnable de penser que ces émissions se maintiendront au même niveau pour toute sa durée de vie puisque "l'effet réservoir" initial est terminé. En effet, à la suite de l'inondation d'un territoire forestier par la construction d'un ouvrage hydroélectrique, les sels nutritifs ainsi que les substances humiques présents dans les sols diffusent dans la colonne d'eau (Jackson et Hecky, 1980). Ce surplus de sels nutritifs entraîne une augmentation des organismes zooplanctoniques, dont les bactéries (Shetagne, 1991), et l'oxydation bactérienne de la MOD est accrue. Ainsi, aussitôt après sa mise en eau, un réservoir hydroélectrique émet plus de CO₂ et l'on se réfère à ce phénomène par l'expression "effet réservoir". Pour le réservoir Robert-Bourassa ce phénomène s'est estompé dans les 9 à 10 ans suivant l'inondation (Hayeur, 2000). Puisque le réservoir Robert-Bourassa a été inondé en 1978, l'effet réservoir devrait être terminé ici depuis plus de 15 ans. On ne peut donc estimer rétroactivement les émissions de CO₂ pendant la période de l'effet réservoir.

5. Conclusion

L'utilisation des isotopes stables du carbone afin d'estimer les flux annuels de CO₂ à l'interface eau-air s'est avérée pertinente puisque le temps de séjour isotopique du CID est beaucoup plus long que son temps de séjour purement physico-chimique. On sait que les

teneurs en ^{13}C du CID dans les lacs et les réservoirs rendent compte de bilans du carbone sur une période de plus d'un mois. Ainsi, un modèle "isotopique" de calcul de flux de CO_2 à l'interface eau-air peut-il être retenu. Les deux pôles, du mélange isotopique, entrant dans le modèle ont été identifiés comme étant d'une part, le CO_2 issu de l'oxydation de la MOD dans le réservoir (celui-ci posséderait la même composition isotopique que le COD) et, d'autre part, la composition isotopique moyenne mondiale du CO_2 atmosphérique établie à $\sim -8\text{‰}$. De plus, on a déterminé qu'il est préférable de travailler en terme de CID et non de CO_2 dissous puisque le CO_2 produit dans le réservoir se répartit entre les différentes espèces carbonatées et que sa composition isotopique en est par le fait même modifiée. Ainsi, le modèle isotopique livre un rapport de flux isotopiques $F_{\text{CO}_2 \text{ prod.}}/F_{\text{CO}_2 \text{ éq. atm.}}$ représentant respectivement les flux isotopiques produit dans le réservoir et le flux isotopique entrant depuis l'atmosphère dans un milieu aquatique où la concentration en CO_2 dissous serait nulle. Il est donc nécessaire de calibrer ce rapport de flux afin d'obtenir le flux chimique de CO_2 à l'interface eau-air du réservoir.

Cette calibration a été effectuée en estimant le flux isotopique entrant dans le réservoir ($F_{\text{CO}_2 \text{ éq. atm.}}$). Pour ce faire, on a utilisé l'équation classique de diffusion. Afin d'utiliser cette équation, on a dû estimer un coefficient de transfert à partir de la vitesse du vent. Puisque le rapport des flux rend compte de bilans du carbone à l'échelle du mois, on a dû utiliser une vitesse moyenne mensuelle du vent mesurée en plusieurs endroits sur le réservoir. Il existe plusieurs équations qui rendent compte de la relation entre la vitesse du vent et le coefficient de transfert. Cependant, il n'existe que deux équations qui produisent un flux non nul pour une vitesse de vent nulle. L'une est établie à partir de données tirés

d'un petit lac (Cole et Caraco, 1998), l'autre, à partir de données océaniques (McGillis *et al.*, 2001). Ici on a supposé que les coefficients de transfert dans le réservoir étaient intermédiaires entre ceux calculés pour un petit lac et pour l'océan. On a donc calculé des flux de CO₂ à l'interface eau-air minimum et maximum à partir de ces deux relations en tenant compte des différentes zones de production de CO₂ établies au chapitre précédent.

À l'aide du modèle isotopique et de la calibration du rapport de flux, on estime que le réservoir Robert-Bourassa a émis environ $1,04 \pm 0,21 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ en 2000 et environ $1,09 \pm 0,41 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ en 2001, par diffusion à travers l'interface eau-air. On a aussi estimé les pertes annuelles de CO₂ au turbinage et à la débâcle printanière respectivement à $3,3 \pm 2,2 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ (présente étude) et $0,3 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ (d'après Duchemin, 2000). Ainsi, le réservoir Robert-Bourassa émettrait-il annuellement de $2,25$ à $8,10 \cdot 10^{11}$ g de CO₂, la plupart (de 40 à 80%), par perte au turbinage. Une étude antérieure avait conclu que la perte au turbinage était marginale par rapport au flux à travers l'interface eau-air (Duchemin, 2000). Il semble cependant que les flux diffusifs aient été surestimés et que les pertes au turbinage aient été sous-estimées dans celle-ci.

Pour toute étude visant à estimer le flux moyen de CO₂ à l'interface eau-air à l'aide des isotopes stables du carbone, il est clair qu'il faut d'abord échantillonner la surface du plan d'eau lors de conditions calmes rendant compte de l'état stationnaire. Il n'est pas nécessairement indispensable de mesurer des flux en période agitée puisqu'il s'agit d'un phénomène qui ne fait que "vider" temporairement la colonne d'eau d'une partie de son CO₂ dissous jusqu'au retour à l'état stationnaire. Il faut cependant cartographier les zones de forte production de CO₂ afin d'établir des moyennes de rapport de flux représentatives de

l'ensemble des plans d'eau. Enfin il faut procéder à la calibration du rapport de flux. La méthode retenue ici possède l'avantage de rendre aussi compte du bilan du carbone à long terme.

Finalement, puisque le dégazage au turbines semble être le processus dominant d'émission de CO₂ à partir d'un réservoir hydroélectrique boréal, un programme d'échantillonnage à pas de temps serré (deux semaines) devrait être initié. Il pourrait consister en l'installation d'instruments de mesure de température et de pH permanents à l'entrée et la sortie des turbines d'une ou plusieurs centrales hydroélectriques et en la prise d'échantillons stabilisés et envoyés par avion par l'opérateur de la centrale. À la lumière de l'étude des bilans de carbones dans le fleuve Saint-Laurent (chapitre 1), il serait pertinent de resserrer le pas de temps de l'échantillonnage à une semaine lors de la débâcle printanière. Il serait aussi pertinent de recueillir des données représentatives de pertes en CO₂ lors de celle-ci, pour l'ensemble du plan d'eau, afin de s'assurer que cette composante des émissions est effectivement négligeable devant les deux autres.

Références

- Anonyme, 2001. Stable Isotopic Composition of Atmospheric Carbon Dioxide (^{13}C and ^{18}O), University of Colorado, Institute of Arctic and Alpine Research NOAA, Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, Carbon Cycle Group.
<ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/>
- Arain, M.A., T.A. Black, A.G. Barr, P.G. Jarvis, J.M. Massheder, D.L. Versegny et Z. Nesic, 2002. Effects of seasonal and interannual climate variability on net ecosystem productivity of boreal deciduous and conifer forests. *Canadian Journal of Forest Research* 32:878-891.
- Barr, A.G., T.J. Griffis, T.A. Black, X. Lee, R.M. Staebler, J.D. Fuentes, Z. Chen et K. Morgenstern, 2002. Comparing the carbon budgets of boreal and temperate deciduous forest stands. *Canadian Journal of Forest Research* 32:813-822.
- Broecker, H.Ch. et W. Siems, 1984. The role of bubbles for gas transfer from water to air at higher windspeeds. Experiments in the wind-wave facility in Hamburg *In: Gas transfer at water surfaces*. W. Brutsaert et G.H. Jirka [Eds.], D. Reidel Publishing Company, 229-236.
- Broecker, W.S. et T.H. Peng, 1974. Gas exchange rates between air and sea. *Tellus* 26:21-35.
- Clark, J.F., P. Schlosser, R. Wanninkhof, H.J. Simpson, W.S.F. Schuster et D.T. Ho, 1995. Gas transfer velocities for SF_6 and ^3He in a small pond at low wind speeds. *Geophysical Research Letters* 22:93-96.

- Cole, J.J. et N.F. Caraco, 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. *Limnology & Oceanography* 43:647-656.
- Coplen, T.B., 1995. Discontinuance of SMOW and PDB. *Nature* 375: 285.
- Côté, C., N. Thérien et K. Kinnunen, 1992. Finneco :modèle global de la qualité des eaux adapté au réservoir de La Grande 2 *In* : Les enseignements de la phase I du complexe La Grande, Actes du colloque 22-23 mai 1991, Hydro-Québec, 43-52.
- Cubasch U., X. Dai, Y. Ding , D.J. Griggs , B. Hewitson, J.T. Houghton , I. Isaksen , T. Karl , M. McFarland , V.P. Meleshko , J.F.B. Mitchell , M. Noguer , B.S. Nyenzi , M. Oppenheimer , J.E. Penner , S. Pollonais , T. Stocker , K.E. Trenberth, 2001. Technical summary *In*: Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881pp.
- Duchemin, E., 2000. Hydroélectricité et gaz à effet de serre: évaluation des émissions et identification de processus biogéochimiques de production. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 312pp.
- Duchemin, E., M. Lucotte et R. Canuel, 1999. Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environmental Science & Technology* 33:350-357.

- Duchemin, E., M. Lucotte, R. Canuel et A. Chamberland, 1995. Production of the greenhouse gases CH₄ and CO₂ by hydroelectric reservoirs of the boreal region. *Global Biogeochemical Cycles* 9:529-540.
- Gagnon, L. et J.F. van de Vate, 1996. Greenhouse gas emissions from hydropower, the state of research in 1996. *Energy Policy* 25:7-13.
- GLOBALVIEW-CO₂: Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Carbon Dioxide. CD-ROM, NOAA CMDL, Boulder, Colorado [Also available on Internet via anonymous FTP to <ftp://ftp.cmdl.noaa.gov> , Path: ccg/co2/GLOBALVIEW], 2002.
- Hamilton, J.D., C.A. Kelly, J.W.M. Rudd, R.H. Hesslein et N.T. Roulet, 1994. Flux to the atmosphere of CH₄ and CO₂ from wetland ponds on the Hudson Bay lowlands (HBLs). *Journal of Geophysical Research* 99 (D1):1495-1510.
- Hayeur, G., 2001. Synthèse des connaissances environnementales acquises en milieu nordique de 1970 à 2000. Montréal, Hydro-Québec. 110pp.
- Hillaire-Marcel, C., G. Bilodeau, L. Luther et L. Varfalvy, 2000. Rapport sommaire sur l'utilisation des isotopes stables aux fins de quantification des émissions de GES. Chaire de recherche en environnement Hydro-Québec/CRSNG/UQÀM, Université du Québec à Montréal. 16pp.
- Huttunen J.T., T.S. Väisänen, S.K. Hellsten, M. Heikkinen, H. Nykänen, H. Jungner, A. Niskane, M.O. Virtane, O.V. Lindqvist, O.S. Nenonen et P.J. Martikainen, 2002. Fluxes of CH₄, CO₂, and N₂O in hydroelectric reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland. *Global Biogeochem Cycles* 16:1-17.

- Jackson, T.A. et R.E. Hecky, 1980. Depression of primary productivity by humic matter in lake and reservoir waters of the boreal forest zone. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 37:2300-2317.
- Jähne, B., K.O. Münnich, R. Börsinger, A. Dutzi, W. Hubert et P. Libner, 1987. On the parameters influencing air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research* 92 (C2):1937-1949.
- Jean-Baptiste, P. et A. Poisson, 2000. Gas transfer experiment on a lake (Kerguelen Islands) using ^3He and SF_6 . *Journal of Geophysical Research* 105 (C1):1177-1186.
- Liu, J., C. Peng, M. Appsd, Q. Dang, E. Banfield et W. Kurz, 2002. Historic carbon budgets of Ontario's forest ecosystems. *Forest Ecology and Management* 169:103-114.
- Livingstone, D.M. et D.M. Imboden, 1993. The non-linear influence of wind-speed variability on gas transfer in lakes. *Tellus* 45B:275-295.
- Luther, L., 2000. Suivi isotopique ($^{13}\text{CO}_2$) du métabolisme du carbone et des émissions de CO_2 dans un réservoir hydroélectrique du Nouveau Québec. Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Montréal, 79pp.
- Matthews, C.J.D., V.L. St-Louis et R.H. Hesslein, 2003. Comparison of three techniques used to measure diffusive gas exchange from sheltered aquatic surfaces. *Environmental Science & Technology* 37:772-780.
- McGillis, W.R., J.B. Edson, J.E. Hare et C.W. Fairall, 2001. Direct covariance air-sea CO_2 fluxes. *Journal of Geophysical Research* 106 (C8):16 729-16 745.

- Shetagne, R., 1991. Suivi de la qualité de l'eau, du phytoplancton, du zooplancton et du benthos au complexe La Grande, territoire de la Baie James *In*: Les enseignements de la phase I du complexe La Grande, Actes du colloque 22-23 mai 1991 au 59^e congrès de l'ACFAS. Hydro-Québec. 13-25.
- Szaran, J., 1997. Achievement of carbon isotope equilibrium in the system HCO_3^- (solution) - CO_2 (gas). *Chemical Geology* 142:79-86.
- Upstill-Goddard, R.C., A.J. Watson, P.S. Liss et M.I. Liddicoat, 1990. Gas transfer velocities in lakes measured with SF_6 . *Tellus* 42B:364-377.
- Wang, S., R.F. Grant, D.L. Versegny et T.A. Black, 2002. Modelling carbon dynamics of boreal forest ecosystems using the canadian land surface scheme. *Climatic Change* 55:451-477.
- Wanninkhof, R., W. Asher, R. Weppernig, H. Chen, P. Schlosser, C. Langdon et R. Sambrotto, 1993. Gas transfer experiment on Georges Bank using two volatile deliberate tracers. *Journal of Geophysical Research* 98 (C11):20 237-20 248.
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship between windspeed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research* 97 (C5):7373-7382.
- Wanninkhof, R., J. Ledwell et J. Crusius, 1991. Gas transfer velocities on lakes measured with sulfur hexafluoride *In*: Air-water mass transfer. Sc. Wiehelms et J.S. Gulliver [Eds.], American Society of Civil Engineers, 441-458.
- Wanninkhof, R.H. et L.F. Bliven, 1991. Relationship between gas exchange, wind speed, and radar backscatter in a large wind-wave tank. *Journal of Geophysical Research* 96 (C2):2785-2796.

- Wanninkhof, R., J.R. Ledwell, W. Broecker et M. Hamilton, 1987. Gas exchange on Mono lake and Crowley lake, California. *Journal of Geophysical Research* 92 (C13):14 567-14 580.
- Wanninkhof, R., J.R. Ledwell et W.S Broecker, 1985. Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science* 227:1224-1226.
- Watson, A.J., R.C. Upstill-Goddard et P.S. Liss, 1991. Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature* 349:145-147.
- Wirth, C., E.D. Schulze, B. Lühker, S. Grigoriev, M. Siry, G. Hardes, W. Ziegler, M. Backor, G. Bauer et N.N. Vygodskaya, 2002. Fire and site type effects on the long-term carbon and nitrogen balance in pristine Siberian Scots pine forests. *Plant and Soil* 242:41-63.
- Yarie, J. et S. Billings, 2002. Carbon balance of the taiga forest within Alaska: present and future. *Canadian Journal of Forest Research* 32:757-767.

Conclusion générale

Volet fluvial

Le fleuve Saint-Laurent exporte vers son estuaire de $0,10$ à $0,13 \times 10^{12}$ g de carbone organique particulaire (COP), environ $1,38 \times 10^{12}$ g de carbone organique dissous (COD) et de $5,24$ à $5,54 \times 10^{12}$ g de carbone inorganique dissous (CID). Ainsi, les flux de carbone dissous sont-ils largement supérieurs aux flux de carbone particulaire, ce qui est attendu d'un fleuve possédant un grand bassin de tête, tels les Grands-Lacs canado-américains. Par ailleurs, le COP présent dans le fleuve est majoritairement d'origine aquatique et produit dans le fleuve même. Ce qui n'est pas nécessairement le cas pour le COP des tributaires. En effet, tandis que le POC exporté par la rivière des Outaouais vers le fleuve Saint-Laurent est majoritairement terrigène, celui de la rivière Mascouche paraît majoritairement d'origine aquatique, en été, et terrestre, en hiver. Le cycle saisonnier des teneurs en ^{13}C du COP dans le fleuve indique que le COP des tributaires ne contribue que modérément à l'exportation vers l'estuaire. Il est possible que le COP des tributaires soit dégradé dans le fleuve ou trappé dans l'élargissement que constitue le lac St-Pierre, environ 100 Km en amont de l'estuaire.

En contrepartie, le COD, qui est dix fois plus abondant que le COP, semble être majoritairement terrigène toute l'année, aussi bien dans le fleuve Saint-Laurent, que dans ses tributaires. De plus, le COD est fortement dégradé et oxydé dans le Saint-Laurent avant son exportation vers l'estuaire, sauf durant l'hiver. Durant l'été et l'automne, jusqu'à 25% du

COD entrant dans le fleuve est dégradé et oxydé. Annuellement, cette perte de COD représente près de 10% du COD exporté vers l'estuaire.

Le CID du fleuve Saint-Laurent est proche de l'équilibre, aussi bien chimique qu'isotopique, avec le CO₂ atmosphérique, à la sortie des Grands-Lacs (Hélie *et al.*, 2002). Par contre, à son exutoire vers l'estuaire, le fleuve présente un mélange du CID des Grands-Lacs et de celui des tributaires (Hélie *et al.*, 2002). Tandis que la proportion de CID en provenance des tributaires est plus importante lors de la crue printanière, celle du CID provenant des Grands-Lacs semble dominer le reste de l'année (Hélie *et al.*, 2002). Le CID des tributaires provient essentiellement de la dégradation de la matière organique, tant dans les sols que dans le fleuve.

Les flux instantanés de carbone du fleuve Saint-Laurent vers son estuaire sont liés au débit à Québec. Quoique la relation entre le flux de COP et le débit soit peu satisfaisante, celles liant les COD et CID au débit sont assez "robustes". Dans la mesure où ceux-ci représentent l'essentiel du flux total de carbone exporté, on admettra que le débit à Québec peut aussi constituer un "proxy" du flux total de carbone exporté. On peut aussi utiliser la concentration moyenne de chacune des formes de carbone afin d'en estimer le flux annuel puisqu'elles varient assez peu au cours de l'année. Il est cependant important d'utiliser un débit journalier puisque celui-ci est fort changeant et que l'utilisation d'une moyenne tend à atténuer les événements de forte intensité comme la crue printanière, donc à sous-estimer les flux de carbone.

Plusieurs éléments rendent compte de l'originalité de cette étude, notamment: *i)* l'utilisation à la fois des approches isotopique et élémentaire, *ii)* une analyse intégrée des

trois principales formes de carbones présentes dans le fleuve Saint-Laurent, soit le carbone organique particulaire, la carbone organique dissous et la carbone inorganique dissous, *iii*) un échantillonnage annuel à pas de temps de deux semaines illustrant assez bien les variations saisonnières et, *iv*) l'échantillonnage non seulement de la tête du fleuve Saint-Laurent et de son embouchure (vers l'estuaire), mais aussi de deux tributaires à charge particulaire et dissoute très différentes.

Les résultats de cette étude pourront également être utilisés afin de mieux estimer les flux mondiaux de carbone, aussi bien inorganiques que organiques, des continents vers l'océan et, ainsi, d'aider à mieux comprendre le cycle global du carbone.

Volet gaz à effet de serre (GES)

On a démontré que le CID du réservoir Robert-Bourassa était bien issu de l'oxydation de la matière organique dissoute (MOD), comme le suggéraient des études antérieures (Hillaire-Marcel *et al.*, 2000; Luther, 2000; et Weissenberger *et al.*, 1999). On a aussi montré que cette MOD était essentiellement d'origine terrestre, et non aquatique, et qu'elle était relativement récente. Ainsi, le CO₂ émis à la surface du réservoir provient-il en majeure partie de l'oxydation d'une MOD originaire du bassin versant, photosynthétisée au cours des quelques dernières années (~10 ans). Ainsi, il semble que, pour un réservoir boréal relativement ancien (plus de 20 ans), l'oxydation de la biomasse inondée reste marginale. Puisque la MOD présente dans le réservoir est produite dans le bassin versant, il est raisonnable de supposer qu'en l'absence de l'aménagement Robert-Bourassa réservoir, cette MOD se serait rendue à la rivière La Grande. Le devenir de cette MOD en l'absence

de l'aménagement hydro-électrique n'est toutefois pas clair. Il est par ailleurs certain que le réservoir contribue à augmenter significativement le temps de séjour de la MOD dans le milieu aquatique continental et qu'il favorise ainsi sa dégradation et son oxydation en CO_2 avant qu'elle n'atteigne l'estuaire. Cette conclusion générale n'est probablement pas vraie pour un réservoir jeune (<10 ans), à cause de l'effet réservoir. Il serait donc pertinent dans une prochaine étape, d'étudier les flux et le devenir de la MOD dans une rivière boréale ainsi que dans son estuaire, et de répéter l'étude isotopique et élémentaire, pour un réservoir jeune.

La MOD présente dans le réservoir Robert-Bourassa est principalement issue de l'eau turbinée à la centrale LG-3 et a donc séjourné dans les réservoirs en amont du complexe hydroélectrique La Grande. Toutefois, une quantité non négligeable de MOD y est aussi apportée par la rivière Sakami et donc par le réservoir Opinaca. Ces deux sources convergent dans la partie sud-est du réservoir. C'est dans cette section que l'oxydation de la MOD semble la plus intense puisque l'on y mesure les plus faibles teneurs en ^{13}C du CID.

Bien que l'activité photosynthétique soit un processus important dans l'épilimnion (zone photique), notamment durant l'été (Planas *et al.*, 2002), il semble qu'elle n'ait pas d'effet significatif sur les signatures isotopiques du CID et du COD. Ce qui suggère un recyclage très rapide de la MO photosynthétisée dans la colonne d'eau. Ainsi, les mesures de compositions isotopiques effectuées entre 10h30 et 15h30, dans le carbone de l'eau de surface de l'ensemble du réservoir, sont probablement représentatives de celles que l'on aurait pu faire au cours d'autres périodes, bien qu'un léger enrichissement en ^{13}C ait été observé exceptionnellement dans le CID l'après-midi d'une journée calme.

Les épisodes de vents forts augmentent le dégazage du CO₂. Il est cependant probable que cette augmentation des émissions de CO₂ n'est que temporaire (*c.f.* également Barrette, 2000). Le brassage rapide et efficace de la couche de surface pourrait toutefois augmenter le taux d'oxydation de la MOD par photolyse en ramenant celle-ci vers la surface de l'eau: un phénomène qui reste à vérifier.

L'hiver, la dégradation de la MOD semble fortement réduite, voire même complètement arrêtée, dans les réservoirs boréaux. Une MOD fraîche s'accumule dans le réservoir à la fin du printemps. Puis, quelques semaines avant la fonte des glaces, il semble que cette MOD fraîche accumulée soit fortement oxydée.

Quoi qu'il en soit, on sait que le temps de séjour "isotopique" est supérieur au temps de séjour purement physico-chimique (Broecker et Peng, 1974). Les teneurs en ¹³C du CID dans les lacs et les réservoirs rendent ainsi compte de bilans du carbone sur une période de plus d'un mois. Ainsi, un modèle "isotopique" de calcul de flux de CO₂ à l'interface eau-air présente-t-il un intérêt particulier. Les deux pôles du mélange isotopique entrant dans ce modèle ont été identifiés comme étant, d'une part, le CO₂ issu de l'oxydation de la MOD dans le réservoir (celui-ci posséderait la même composition isotopique que le COD) et, d'autre part, la composition isotopique moyenne mondiale du CO₂ atmosphérique établie à ~ -8‰. De plus, on a déterminé qu'il est préférable de travailler en terme de CID et non de CO₂ dissous puisque le CO₂ produit dans le réservoir se répartit entre les différentes espèces carbonatées et que sa composition isotopique en est par le fait même modifiée. Ainsi, le modèle isotopique livre un rapport de flux isotopique $F_{CO_2 \text{ prod.}}/F_{CO_2 \text{ éq. atm.}}$ représentant respectivement les flux isotopique sortant du réservoir et le flux isotopique

maximal entrant depuis l'atmosphère dans un milieu aquatique où la concentration en CO₂ dissous serait nulle. Il est donc nécessaire de calibrer ce rapport de flux afin d'obtenir le flux net de CO₂ à l'interface eau-air du réservoir.

Cette calibration a été effectuée en estimant le flux isotopique entrant dans le réservoir (F_{CO_2} *ég. atm.*). Pour ce faire, on a utilisé l'équation classique de diffusion pour un CO₂ "isotopiquement lourd" (qui ne contient que du ¹³C). Afin d'utiliser cette équation, on a dû estimer un coefficient de transfert à partir de la vitesse du vent. Puisque le rapport des flux rend compte de bilans du carbone à l'échelle du mois, on a dû utiliser une vitesse moyenne mensuelle du vent mesurée en plusieurs endroits sur le réservoir. Il existe plusieurs équations qui rendent compte de la relation entre la vitesse du vent et le coefficient de transfert. Cependant, il n'existe que deux équations qui produisent un flux non nul pour une vitesse de vent nulle. L'une est établie à partir données tirés d'un petit lac (Cole et Caraco, 1998), l'autre, à partir de données océaniques (McGillis *et al.*, 2001). Ici on a supposé que les coefficients de transfert dans le réservoir étaient intermédiaires entre ceux calculés pour un petit lac et pour l'océan. On a donc calculé des flux de CO₂ à l'interface eau-air minimum et maximum à partir de ces deux relations en tenant compte des différentes zones de production de CO₂ préalablement établies.

À l'aide du modèle isotopique et de la calibration du rapport de flux, on estime que le réservoir Robert-Bourassa a émis de $1,04 \pm 0,21 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ en 2000 et $1,89 \pm 0,41 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ en 2001, par diffusion à travers l'interface eau-air. On a aussi estimé les pertes annuelles de CO₂ au turbinage et à la débâcle printanière respectivement à $3,3 \pm 2,2 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ (présente étude) et $0,30 \cdot 10^{11}$ g de CO₂ (d'après Duchemin, 2000). Ainsi, le réservoir

Robert-Bourassa émettrait-il annuellement de $2,25$ à $8,10 \cdot 10^{11}$ g de CO_2 , la plupart (de 50 à 80%), par perte au turbinage. Une étude antérieure avait conclu que la perte au turbinage était marginale par rapport au flux à travers l'interface eau-air (Duchemin, 2000). Il semble cependant que les flux diffusifs aient été surestimés et que les pertes au turbinage aient été sous-estimées, dans celle-ci.

À la lumière de l'étude du réservoir Robert-Bourassa, il paraît souhaitable que tout programme de recherche sur les sources et le cycle du carbone inclue à l'avenir, des suivis de teneurs en ^{13}C du CID, du COD et du CO_2 de l'air, ainsi que de l'activité ^{14}C et du rapport C:N de la MOD, en plus des paramètres physico-chimiques usuels (température de l'eau, pH, alcalinité, température de l'air, vitesse du vent, [CID] et [COD]). Il paraît également important de tenir compte de la distribution spatiale et du cycle saisonnier de ces différents paramètres. On retiendra le fait que l'état stationnaire, tant isotopique que physico-chimique, n'est atteint qu'après quelques jours (au moins 48 heures) de conditions calmes (vitesse du vent $< 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). De façon similaire, les deux couches d'eau sont bien homogènes après au moins 48 heures de conditions agitées soutenues (vitesse du vent $> 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Ces observations ont des implications en ce qui a trait à la représentativité de toute mesure ou prise d'échantillons. Toutefois, il n'est pas nécessairement indispensable de mesurer des flux en période agitée puisqu'il s'agit d'un phénomène qui ne fait que "vider" temporairement la colonne d'eau d'une partie de son CO_2 dissous jusqu'au retour à l'état stationnaire. Enfin, pour utiliser une approche isotopique afin de déterminer les flux à l'interface eau-air, il faut préalablement procéder à une calibration. La méthode retenue ici possède l'avantage de rendre compte du bilan du carbone à relativement long terme.

Puisque le dégazage aux turbines semble être le processus dominant d'émission de CO_2 à partir d'un réservoir hydroélectrique boréal, un programme d'échantillonnage à pas de temps serré (deux semaines) devrait être initié. Il pourrait consister en l'installation d'instruments de mesure de température et de pH permanents à l'entrée et la sortie des turbines d'une ou plusieurs centrales hydroélectriques et en la prise d'échantillons stabilisés et envoyés par avion par l'opérateur de la centrale. À la lumière de l'étude des bilans de carbones dans le fleuve Saint-Laurent (chapitre 1), il serait pertinent, dans l'étude des bilans du carbone d'un réservoir boréal, de resserrer le pas de temps de l'échantillonnage à une semaine lors de la débâcle printanière. Il serait aussi pertinent de recueillir des données représentatives de pertes en CO_2 lors de celle-ci, pour l'ensemble du plan d'eau, afin de s'assurer que cette composante des émissions est effectivement négligeable devant les deux autres.

Les difficultés rencontrées dans la présente étude concernent la mesure de la vitesse du vent et celle du pH. La vitesse du vent devrait être suivie en continu en plusieurs endroits du réservoir et à pas de temps fixe et régulier. Il est difficile de mesurer précisément la vitesse instantanée du vent puisque celui-ci est par définition variable. Ainsi une véritable moyenne sur quelques heures serait préférable à une approximation de la part de l'échantillonneur à partir d'une mesure effectuée en quelques secondes. Quant à la mesure du pH, elle est critique ici pour la détermination de la concentration du CO_2 dissous puisque l'eau des réservoirs boréaux est acide et que le pH se situe au point d'inflexion entre le CO_2 et le bicarbonate sur un diagramme Bjerrum. Ainsi, une légère surestimation ou sous-estimation du pH engendrera respectivement une forte sous-estimation ou surestimation de

la concentration en CO_2 dissous et en carbone inorganique dissous. Il est aussi très difficile de mesurer le pH l'hiver puisque l'électrode ne fonctionne pas lorsque l'eau est au point de congélation. Il serait donc souhaitable, à l'avenir, d'élaborer une stratégie de mesure du pH utilisant un autre type d'instrument ou même une mesure directe de la concentration en CO_2 dissous et en CID total.

Quoi qu'il en soit, il est clair que la combinaison des approches isotopique et élémentaire s'est révélée efficace aussi bien dans la détermination des sources des différentes formes du carbone dans le fleuve Saint-Laurent que dans celles du CO_2 émis à la surface du réservoir Robert-Bourassa. Aussi, l'approche isotopique s'est révélée être intéressante pour l'estimation des flux annuels de CO_2 à l'interface eau-air de ce réservoir.

Références

- Barrette, N., 2000. Réservoirs hydroélectriques du moyen nord québécois: mesures et modélisation numériques des flux et des concentrations de gaz à effet de serre. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 167pp.
- Cole, J.J. et N.F. Caraco, 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. *Limnology & Oceanography* 43:647-656.
- Duchemin, E., 2000. Hydroélectricité et gaz à effet de serre: évaluation des émissions et identification de processus biogéochimiques de production. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, 312pp.
- Hélie J-F, C. Hillaire-Marcel et B. Rondeau, 2002. Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River – isotopic and chemical constraint. *Chemical Geology* 186:117-138.
- Hillaire-Marcel, C., G. Bilodeau, L. Luther et L. Varfalvy, 2000. Rapport sommaire sur l'utilisation des isotopes stables aux fins de quantification des émissions de GES. Chaire de recherche en environnement Hydro-Québec/CRSNG/UQÀM, Université du Québec à Montréal. 16pp.
- Luther, L., 2000. Suivi isotopique (¹³CO₂) du métabolisme du carbone et des émissions de CO₂ dans un réservoir hydroélectrique du Nouveau Québec. Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Montréal, 79pp.
- McGillis, W.R., J.B. Edson, J.E. Hare et C.W. Fairall, 2001. Direct covariance air-sea CO₂ fluxes. *Journal of Geophysical Research* 106 (C8):16 729-16 745.

- Planas, D., S. Paquet et A. St-Pierre, 2002. Comparison of planktonic metabolism between reservoirs and lakes in Northern Québec (Canada). *Phytoplankton Productivity Symposium*. Bangor, United Kingdom, 18- 22 mars 2002.
- Weissenberger, S., E. Duchemin, S. Houel, R. Canuel et M. Lucotte, 1999. Greenhouse gas emissions and carbon cycle in boreal reservoirs. *In: Rapport annuel des activités de recherche 1998, Chaire de recherche en Environnement Hydro-Québec – CRSNG – UQÀM*, 136-152.

Annexes

Les deux annexes sont présentées sous forme électronique sur le disque compacte (CD) fournit à la dernière page de la thèse. Deux annexes sont présentées, soit l'annexe 1 qui contient les données utilisées pour l'écriture du chapitre 1, et l'annexe 2 qui contient les données utilisées pour l'écriture des chapitres 2 et 3. Chacun des jeux de données présentés sur le CD a été sauvegardé sous trois formats différents:

- fichier.xls (Microsoft Excel XP)
- fichier.txt (fichier texte délimité par des tabulations - *Tab delimited text*)
- fichier.htm (fichier HTML - format WEB)

Annexe 1

L'annexe 1 comprend quatre jeux de données:

- A) Station de Montréal (fleuve Saint-Laurent)
- B) Station de Québec (fleuve Saint-Laurent)
- C) Station de Carillon (rivière des Outaouais - *Ottawa River*)
- D) Station de Mascouche (rivière Mascouche)

Afin de faciliter la lecture, le nom des colonnes a été contracté comme suit:

- date: date en format AAAA-MM-JJ
- pH : pH de l'eau
- temp: température de l'eau (°C)
- alc: alcalinité (méq L⁻¹)
- CS: conductivité spécifique (µS cm⁻¹)
- Débit: débit instantané (m³ s⁻¹)
- 13C-CID: δ¹³C du carbone inorganique dissous (‰ vs V-PDB)
- pCO₂: pression partielle du CO₂ dans l'eau (µatm)
- [CID]: concentration en carbone inorganique dissous (mg L⁻¹)

- 13C-HCO3: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone du bicarbonate dissous (‰ vs V-PDB)
- 13C-CO2: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone du CO_2 dissous (‰ vs V-PDB)
- 13C-CO3: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone du carbonate dissous (‰ vs V-PDB)
- %C-MPS: pourcentage de carbone dans la matière particulaire en suspension
- %N-MPS: pourcentage d'azote dans la matière particulaire en suspension
- C:N-MPS: rapport carbone-azote atomique de la matière particulaire en suspension
- 13C-COP: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique particulaire (‰ vs V-PDB)
- [COP]: concentration en carbone organique particulaire ($\mu\text{g L}^{-1}$)
- [COD]: concentration en carbone organique dissous (mg L^{-1})
- 13C-COD: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique dissous (‰ vs V-PDB)
- %N-MOD: pourcentage d'azote dans la matière organique dissoute
- %C-MOD: pourcentage de carbone dans la matière organique dissoute
- C:N-MOD: rapport carbone-azote atomique de la matière organique dissoute

Annexe 2

L'annexe 2 comprend 38 jeux de données massées au cours de campagnes des étés de 2000, 2001 et 2002:

- 2000
 - CDE PP1 12-8-00: première colonnes d'eau de la station PP
 - CDE PP2 9-8-00: deuxième colonnes d'eau de la station PP
 - CDE PP3 14-8-00: troisième colonnes d'eau de la station PP
 - CDE PP4 15-8-00: quatrième colonnes d'eau de la station PP
 - CDE P1 8-8-00: première colonnes d'eau de la station P
 - CDE P2 9-8-00: deuxième colonnes d'eau de la station P
 - CDE TP1 8-8-00: première colonnes d'eau de la station TP
 - CDE TP2 9-8-00: deuxième colonnes d'eau de la station TP
 - CDE TP3 14-8-00: troisième colonnes d'eau de la station TP
 - CDE TP4 15-8-00: quatrième colonnes d'eau de la station TP
 - CDE Nathalie 1: première colonnes d'eau du lac Nathalie
 - CDE Nathalie 2: deuxième colonnes d'eau du lac Nathalie
 - S24h PP 8&9-8-00: Suivi 24h à la station PP les 8 et 9 août 2000
 - S24h PP 14&15-8-00: Suivi 24h à la station PP les 14 et 15 août 2000
 - S24h P 8&9-8-00: Suivi 24h à la station P les 8 et 9 août 2000
 - S24h TP 8&9-8-00: Suivi 24h à la station TP les 8 et 9 août 2000
 - S24h TP 14&15-8-00: Suivi 24h à la station TP les 14 et 15 août 2000
 - TB1 2000: première traverse bassin (ensemble du réservoir)
 - TB2 2000: deuxième traverse bassin (ensemble du réservoir)

- Lacs et rivières: lacs et rivières naturelles échantillonnées
- 2001
 - CDE PP1 18-8-01: première colonnes d'eau de la station PP
 - CDE PP2 18-8-01: deuxième colonnes d'eau de la station PP
 - CDE P1 18-8-01: première colonnes d'eau de la station P
 - CDE P2 19-8-01: deuxième colonnes d'eau de la station P
 - CDE TP1 19-8-01: première colonnes d'eau de la station TP
 - CDE TP2 20-8-01: deuxième colonnes d'eau de la station TP
 - CDE TP3 21-8-01: troisième colonnes d'eau de la station TP
 - CDE Nathalie 20-8-01: colonnes d'eau du lac Nathalie
 - CDE PP sept: colonne d'eau échantillonnée en septembre à la station PP
 - CDE P sept: colonne d'eau échantillonnée en septembre à la station P
 - CDE TP sept: colonne d'eau échantillonnée en septembre à la station TP
 - TB1 2001: première traverse bassin (ensemble du réservoir)
 - TB2 2001: deuxième traverse bassin (ensemble du réservoir)
 - Smensuel LG-2: Suivi mensuel à la centrale LG-2
 - Smensuel LG-3: Suivi mensuel à la centrale LG-3
- 2002
 - CDE TP 05-08-02 8h: colonnes d'eau de la station TP échantillonnée à 8h le 5 août 2002
 - CDE TP 05-08-02 23h30: colonnes d'eau de la station TP échantillonnée à 23h30 le 5 août 2002

Afin de faciliter la lecture, le nom des colonnes a été contracté comme suit:

- prof: profondeur à laquelle l'échantillon a été récolté (m)
- pH : pH de l'eau
- T: température de l'eau (°C)
- alc: alcalinité (méq L⁻¹)
- 13C-CID: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous (‰ vs V-PDB)
- pCO₂: pression partielle du CO₂ dans l'eau (µatm)
- [CID]: concentration en carbone inorganique dissous (mg L⁻¹)
- 13C-HCO₃: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone du bicarbonate dissous (‰ vs V-PDB)
- 13C-CO₂: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone du CO₂ dissous (‰ vs V-PDB)
- 13C-CO₃: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone du carbonate dissous (‰ vs V-PDB)
- [COD]: concentration en carbone organique dissous (mg L⁻¹)
- 13C-COD: $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique dissous (‰ vs V-PDB)