

4. Méthodologie

4.1 Échantillonnage

Au mois de juin 2015, des carottes de sédiments ont été extraites du fond des lacs Sans Nom et Carheil à l'aide d'un carottier à percussion muni de tubes de carottage d'environ 6,7 cm de diamètre interne. Pour chaque lac, deux carottes de longueurs différentes ont été prélevées au même endroit; les plus courtes (SN-1 et CAR-1) possédant une interface eau-sédiment intacte et les plus longues (SN-2 et CAR-2) offrant une séquence sédimentaire plus étendue, mais perturbée en surface. Les carottes du lac Sans Nom ont été prélevées à une profondeur de 20,6 m dans le bassin principal (Figure 4). Pour le lac Carheil, le carottage s'est déroulé dans la partie nord, à plus grande proximité de la ville et de la source d'eaux usées, à une profondeur d'environ 10,2 m (Figure 5). La surface des quatre carottes a été stabilisée à l'aide de la poudre *Zorbitrol* (Tomkins et al. 2008) préalablement à leur transport.

Une fois en laboratoire, les tubes de carottage ont été coupés longitudinalement à l'aide d'une scie Dremel et les sédiments ont été séparés en deux moitiés à l'aide d'un fil de pêche. La première partie de chacune des carottes a par la suite été sous-échantillonnée transversalement à des intervalles de 0,5 cm, tandis que la deuxième partie a été gardée intacte en vue d'être soumise à des analyses géochimiques par microfluorescence X (voir section 4.4). Les demi-carottes analysées ont ensuite été archivées au frais (~ 4 °C) avant d'être, dans certains cas, ultérieurement sous-échantillonnées à leur tour. Tous les sous-échantillons produits ont été séchés en vue des analyses subséquentes, soit en étant congelés, puis lyophilisés sur une période de 48 à 72 h; ou en étant placés dans un four à 105 °C pendant environ 24 h. Le contenu en eau (% Eau) des sédiments a été estimé en pesant les échantillons avant et après le séchage.

4.2 Stratégies d'analyse

Les quatre carottes de sédiments ont été soumises intégralement aux analyses par microfluorescence X et à la technique de perte-au-feu (voir sections 4.4 et 4.5). Les carottes

en provenance d'un même lac ont ensuite été comparées visuellement et selon les données obtenues pour ces analyses et le séchage des échantillons. De cette manière, il a été possible de corrélérer les séquences stratigraphiques des carottes courtes et longues et de les combiner afin de former des carottes composites. Les carottes composites sont formées de l'intégralité des carottes courtes et du bas des carottes longues. Les analyses subséquentes, qui incluent des datations, ainsi que des analyses granulométriques, diatomifères et de contenu en carbone et en azote (C-N), ont par la suite été réalisées uniquement sur ces carottes composites, plutôt que sur l'intégralité des carottes courtes et longues, afin de réduire le temps et le coût des travaux en laboratoire (voir sections 4.3, 4.6, 4.7 et 4.8).

De manière générale, les analyses ont été effectuées à des intervalles de 0,5 cm pour la perte-au-feu et de 1 cm pour la granulométrie et le contenu en C-N. Les analyses diatomifères ont été réalisées à des intervalles de 0,5 cm pour les 10 premiers centimètres des carottes composites; de 1 cm pour les centimètres 10 à 30; et de 2 cm pour les centimètres au-delà.

4.3 Datations et chronologie

La chronologie de la portion supérieure des carottes a été établie à l'aide de la méthode du plomb 210 (^{210}Pb) qui permet de dater les sédiments récents (< 150 ans; Appleby 2001). Pour ce faire, 20 échantillons de 0,5 g (SN) et 19 échantillons de 1,0 g (CAR) de matière sèche en provenance de différents niveaux des carottes courtes ont été soumis au Laboratoire de radiochronologie du Centre d'études nordiques (CEN; Université Laval, Québec) où leur concentration en ^{210}Pb total, césium 137 (^{137}Cs) et radium 226 (^{226}Ra) a pu être mesurée à l'aide d'un détecteur High-Purity Germanium (HPGe).

La concentration totale en ^{210}Pb correspond à la somme des concentrations du ^{210}Pb non-supporté et du ^{210}Pb supporté. Le ^{210}Pb non-supporté est déposé dans les lacs à partir de l'atmosphère et est rapidement incorporé dans les sédiments. Il provient à la base de la désintégration du radon 222 (^{222}Rn) présent dans l'air qui est lui-même un produit du ^{226}Ra retrouvé naturellement dans le sol. Le ^{210}Pb non-supporté se désintègre dans les sédiments pour former du bismuth 210 (^{210}Bi) selon un temps de demi-vie de 22,3 années et, par

conséquent, sa concentration diminue progressivement en profondeur (Appleby 2001). En comparaison, le ^{210}Pb supporté est directement incorporé dans les sédiments à partir de la désintégration du ^{226}Ra dans le sol, et ce, de manière soutenue. La concentration du ^{210}Pb supporté est donc habituellement à peu près identique à tous les niveaux de profondeur et peut être estimée en évaluant la concentration en ^{210}Pb total lorsque celle-ci devient constante suite à la désintégration complète du ^{210}Pb non-supporté. Il arrive cependant que la concentration du ^{210}Pb supporté présente des variations somme toute importantes. C'est pourquoi il est plutôt préférable de la calculer de manière précise pour chaque échantillon de sédiments analysé en mesurant l'activité du ^{226}Ra (Appleby 1998). Il est ensuite possible de déterminer la concentration du ^{210}Pb non-supporté selon l'équation suivante :

$$^{210}\text{Pb}_{\text{non-supporté}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{supporté}}$$

Selon la courbe de décroissance de la concentration en $^{210}\text{Pb}_{\text{non-supporté}}$, plusieurs modèles peuvent être utilisés afin d'établir la chronologie d'une carotte de sédiments. Les deux principaux sont ceux du « Constant Rate of Supply » (CRS) et de la « Constant Initial Concentration » (CIC). Le modèle CRS assume que le taux de sédimentation, et par conséquent la concentration de ^{210}Pb , est variable dans le temps alors que le modèle CIC considère que la concentration initiale de ^{210}Pb dans les sédiments est constante peu importe les taux d'accumulation (Appleby 2001). La chronologie établie peut ensuite être validée à l'aide des pics d'activité mesurés pour le ^{137}Cs . Les tests d'armements nucléaires du milieu du XX^e siècle ont projeté dans l'atmosphère une concentration importante de cet isotope radioactif qui a atteint un sommet en 1963, tout juste avant l'interdiction des essais. Cet évènement a laissé une signature importante dans les sédiments de lacs partout à la surface du globe. Dans certaines séquences sédimentaires, un autre pic d'activité du ^{137}Cs peut également être observé en lien avec la tragédie nucléaire de Tchernobyl de 1986 (Appleby 2001).

Afin de compléter la chronologie et de dater la portion inférieure et plus ancienne des carottes, quelques échantillons de macrorestes (bouts de bois) extraits des sédiments et de matériel brut ont été datés au carbone 14 (^{14}C). Une partie des échantillons a été soumise au

Laboratoire de radiochronologie du CEN où ils ont d'abord été prétraités, lorsque possible, à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) et transformés en dioxyde de carbone (CO₂) par combustion avant d'être expédiés vers un laboratoire externe (Keck Carbon Cycle AMS Facility, University of California, Irvine) pour être datés par AMS (Accelerator Mass Spectrometry). L'autre partie des échantillons a été envoyée au laboratoire de datation au radiocarbone Beta Analytic (Miami, Floride) où les échantillons ont été prétraités et transformés de manière semblable, puis datés par AMS sur place. Les dates obtenues ont été corrigées en fonction du fractionnement isotopique par les laboratoires d'analyse, puis calibrées (i.e. transformées en âge calendaire; cal.) selon l'ensemble de données IntCal13 à l'aide du programme CALIB 7.1 (Stuiver et al. 2017).

Le ¹⁴C est produit naturellement dans l'atmosphère et est absorbé par les organismes vivants. Durant leur vie, la concentration de ¹⁴C dans leur tissu est en équilibre isotopique avec celle de leur milieu. Puis, à leur mort, elle décroît selon une demi-vie d'environ 5568 années. La datation est basée sur ce principe de désintégration et peut être appliquée pour environ les 40 000 dernières années, à l'exception des années plus récentes où la méthode du ²¹⁰Pb convient beaucoup mieux (Björck et Wohlfarth 2001).

4.4 Microfluorescence X

Les analyses par microfluorescence X, ou « micro X-ray fluorescence » (μ-XRF), ont été effectuées au Centre Eau Terre Environnement (ETE) de l'Institut national de la recherche scientifique (INRS) situé à Québec. Elles ont été pratiquées sur les demi-carottes de sédiments dans le but d'analyser leur composition chimique élémentaire. Les travaux ont été réalisés à l'aide d'un « ITRAXTM Core Scanner » en utilisant un tube à rayons X muni d'une anode au chrome (Cr), laquelle permet d'obtenir une meilleure détection des éléments chimiques plus légers (Croudace et al. 2006). Les demi-carottes ont été scannées selon des intervalles de 1 mm et un temps d'acquisition de 20 s. Préalablement, la surface des sédiments a été prudemment lissée à l'aide d'une spatule glissée de manière parallèle aux couches. Les scans ont permis l'obtention de données pour 28 éléments présents dans les carottes des lacs Sans Nom et Carheil : le magnésium (Mg), l'aluminium (Al), le silicium (Si), le soufre (S), le chlore (Cl), le potassium (K), le calcium (Ca), le titane (Ti), le

vanadium (V), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le rubidium (Rb), le strontium (Sr), l'yttrium (Y), le zirconium (Zr), le molybdène (Mo), le cadmium (Cd), le baryum (Ba), le lanthane (La), le néodyme (Nd), le tantale (Ta), le plomb (Pb), l'actinium (Ac), le thorium (Th) et l'uranium (U).

Les analyses par fluorescence X utilisent un puissant rayon X qui irradie les sédiments. Les atomes excités émettent un rayonnement qui est caractéristique pour chaque élément chimique. L'amplitude des pics produits dans le spectre XRF est théoriquement proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant dans l'échantillon (Richter et al. 2006). La méthode a l'avantage d'être non destructive et d'offrir une haute résolution. Les résultats finaux offerts par le scanneur ITRAX sont exprimés en l'intégral des surfaces de pic (« peak area integral ») pour chaque élément et sont de nature semi-quantitative (Croudace et al. 2006). Généralement, les données ont ici été représentées en tant que ratio de l'élément détritique titane (Ti) afin de permettre une meilleure détection des variations géochimiques reliées à des facteurs autres que des modifications des processus sédimentaires et diagénétiques de base (e.g., Antoniadou et al. 2011). Les résultats pour Ti ont été divisés par le nombre total de coups par seconde (cps) reçus par le détecteur pendant le temps d'acquisition de chaque section afin de prendre en considération l'hétérogénéité des matrices sédimentaires.

Des photographies et des microradiographies des carottes de sédiments ont également été prises à partir du scanneur ITRAX. Les radiographies (pixels : 0,1 x 0,025 mm) permettent d'illustrer les variations de densité des sédiments.

4.5 Perte-au-feu

La technique de perte-au-feu permet d'estimer de manière simple le contenu en matière organique d'échantillons (Dean 1974). Tout d'abord, des quantités de 0,20 à 0,25 g de sédiments secs ont été prélevées et conservées pendant environ 24 h dans un four à 105 °C afin d'éliminer toute trace d'humidité résiduelle suivant la lyophilisation. Les échantillons ont ensuite été repesés avant d'être placés dans un four à combustion sous une température de 550°C pendant environ 4 h. Suivant cette étape, la masse des sédiments a de nouveau été

mesurée et le pourcentage de matière organique (% MO) a pu être estimé selon la formule suivante :

$$\% \text{ MO} = ((m_{105} - m_{550})/m_{105}) * 100$$

où m_{105} représente la masse de l'échantillon après le séchage à 105°C et m_{550} , la masse suivant la combustion à 550°C. La durée et la température d'exposition des sédiments utilisés pour la perte-au-feu suivent les recommandations formulées par Heiri et al. (2001) afin d'assurer l'efficacité maximale de la méthode.

4.6 Analyses granulométriques

Les analyses granulométriques ont été effectuées au Laboratoire de géomorphologie et de sédimentologie de l'Université Laval (UL). Elles ont été réalisées sur les échantillons récupérés suite à la perte-au-feu, et donc dépourvus de matière organique, en vue d'y mesurer la taille moyenne des grains formant la matrice sédimentaire. Afin de favoriser la défloculation de la matière, une solution d'hexametaphosphate de sodium (10 %) a préalablement été ajoutée aux échantillons environ 24 h avant les manipulations en laboratoire. Puis, ceux-ci ont été analysés selon la technique de granulométrie par diffraction du laser à l'aide d'un granulomètre Horiba. La méthode est basée sur le principe général selon lequel les particules diffractent le laser dans un angle inversement proportionnel à leur taille (Agrawal et al. 1991). Les particules des sédiments en provenance du lac Sans Nom semblaient toujours quelque peu amalgamées malgré l'ajout de la solution de défloculation. Chaque échantillon de ce lac a par conséquent été soumis à un bain d'ultrasons d'environ 60 s tout juste avant d'être analysé. Les données obtenues ont par la suite été analysées à l'aide du programme GRADISTAT version 8.0 (Blott 2010) selon la méthode arithmétique des moments statistiques (Krumbein et Pettijohn 1938).

4.7 Analyses C-N

Les analyses C-N ont été réalisées sur une nouvelle série d'échantillons soumise au Laboratoire de radiochronologie du CEN. La concentration en carbone (% C) et en azote

(% N) a été estimée à l'aide d'un analyseur élémentaire LECO CHN628 sur des quantités de sédiments secs d'environ 0,10 g.

4.8 Analyses diatomifères

4.8.1 Préparation, identification et comptages

Pour chaque échantillon sélectionné, 50 mg de sédiments (ou 20 à 40 mg dans quelques cas) ont été prélevés, puis transférés dans des vials avec une solution de HCl (10 %) dans le but d'éliminer toutes traces potentielles de carbonate de calcium (CaCO_3). La solution a été retirée environ 24 h plus tard, puis les sédiments ont été rincés à l'aide d'eau distillée. Un mélange d'acides sulfurique (H_2SO_4) et nitrique (HNO_3) a ensuite été ajouté aux vials afin de digérer la matière organique présente dans les sédiments. Le lendemain, les échantillons ont été placés dans un bassin d'eau chaude ($\sim 60^\circ\text{C}$) pendant environ deux heures afin d'augmenter l'efficacité de la réaction digestive. Les échantillons ont ensuite de nouveau été rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les résidus acides soient éliminés. Les solutions résultantes ont été diluées en compagnie de microsphères ($C_{\text{initiale}} = 3,135 \times 10^6/\text{ml}$; $d_{\text{moyen}} = 8\mu\text{m}$), puis 0,5 ml de chaque mélange ont été séchés sur des lamelles. Celles-ci ont par la suite été fixées sur des lames de microscopie à l'aide de la résine synthétique Naphrax.

L'identification et le recensement des diatomées préservées sur les lamelles ont ensuite été réalisés à l'aide d'un microscope optique Leica DMRB sous un grossissement de 1000x. Pour chaque niveau analysé, environ 400 valves ont été comptées le long de transects aléatoires. Ce nombre a été choisi afin d'obtenir une bonne représentation des taxons dominants et de l'ensemble de la diversité diatomifère dans chacun des échantillons tout en optimisant le temps consacré aux comptages. L'identification des valves a généralement été menée à la plus petite échelle taxonomique possible (i.e. espèce ou variété/morphotype). Certaines variétés ou formes différentes d'une même espèce ont cependant par la suite été regroupées sous un même complexe taxonomique en vue de l'analyse des données. Les travaux d'identification ont principalement été réalisés à l'aide des ouvrages taxonomiques de Krammer et Lange-Bertalot (1986, 1988, 1991 a, b), Fallu et al. (2000) et Spaulding et

al. (2010). Plusieurs autres références ont néanmoins également été consultées (Camburn et Kingston 1986; Lange-Bertalot 1993, 2001; Lange-Bertalot et Moser 1994; Cumming et al. 1995; Lange-Bertalot et Metzeltin 1996; Krammer 1997a, b, 2000, 2002, 2003; Reavie et Smol 1998; Reichardt 1999; Camburn et Charles 2000; Van de Vijver et al. 2004; Siver et al. 2005; Antoniadou et al. 2008; Lavoie et al. 2008; Levkov 2009; Hook et al. 2010; Zimmermann et al. 2010; Hofmann et al. 2011; Lange-Bertalot et al. 2011; Levkov et al. 2016). Les résultats des comptages ont été exprimés sous forme d'abondance relative en divisant le nombre de valves recensées pour chaque taxon de diatomées par le nombre total de valves comptées dans chaque niveau de profondeur.

Parallèlement au comptage des valves de diatomées, les microsphères et kystes de chrysophycées rencontrés au passage ont été dénombrés. Les microsphères, dont la concentration initiale est connue, permettent d'estimer efficacement l'abondance absolue des valves de diatomées présentes dans un échantillon selon l'équation suivante :

$$C_{\text{valves}} = \frac{C_{\text{microsphères}} * n_{\text{valves}}}{n_{\text{microsphères}}}$$

où C_{valves} est la concentration des valves; $C_{\text{microsphères}}$, la concentration des microsphères; n_{valves} , le nombre de valves comptées; et $n_{\text{microsphères}}$, le nombre de microsphères comptées (Battarbee et Kneen 2002). La concentration des valves a ici été ensuite normalisée pour 1 g de matière sèche (m. s.).

4.8.2 Représentations graphiques et analyses de zonation

Pour chaque lac, les données d'abondance relative des taxons de diatomées les plus communs (généralement $\geq 2,5$ % dans au moins un niveau) ont été représentées dans un diagramme stratigraphique en utilisant le logiciel C2 version 1.7.6 (Juggins 2014). À l'aide du programme PSIMPOLL version 4.27 (Bennett 2009), les données ont également été soumises à différentes techniques de division et de regroupement statistiques dans le but d'objectivement délimiter des zones distinctes au niveau des assemblages de diatomées. Afin de réduire l'influence des taxons rares, seulement ceux ayant une abondance relative

≥ 1 % dans au moins un niveau ont été considérés pour ces analyses. L'abondance relative des taxons utilisés a ensuite été recalculée afin que leur somme soit égale à 100 % pour chacun des niveaux, tel que suggéré par Bennett (1999). De même, les données ont été transformées à l'aide de racines carrées afin d'augmenter le poids statistique des taxons présents en moins grande abondance.

Grimm (1987) souligne que les techniques de regroupement (e.g., CONISS, CONSLINK) conviennent davantage aux zonations que les méthodes de division (binaire ou optimale) étant donné que les groupes y sont construits localement. En comparaison, ces dernières utilisent des coupures qui dépendent de la séquence biostratigraphique entière et dont la position peut, par conséquent, bouger si elle est tronquée. Les méthodes de division discerneraient cependant potentiellement mieux les changements faibles, mais stratigraphiquement constants, dans les assemblages biologiques (Gordon et Birks 1972). En pratique, Birks (2012) mentionne que les deux types de techniques offrent en fait des rendements souvent comparables et que le choix de la mesure de dissimilarité (« sums-of-squares » ou « information content ») pourrait être plus déterminant. Dans le cas présent, les différentes combinaisons de techniques de zonation et de mesures de dissimilarité ont généralement offert des résultats assez similaires. Les approches de partition binaire et optimale par somme des carrés (« sums-of-squares ») ont cependant donné des résultats identiques et quelque peu plus satisfaisants et ont donc été sélectionnées afin de délimiter les zones biostratigraphiques. Le nombre de zones significatives a été validé à l'aide du modèle « broken-stick », tel que décrit par Bennett (1996).

4.8.3 Reconstitution du phosphore total de l'eau

Afin de reconstituer quantitativement l'évolution de la concentration de phosphore total de l'eau des lacs Sans Nom et Carheil, les assemblages fossiles de diatomées préservés dans les carottes de sédiments ont été comparés aux assemblages modernes de 55 lacs du Québec méridional présentant des taux de phosphore très variables (Tremblay et al. 2014). Cet ensemble de données a été sélectionné à titre comparatif en raison de la proximité géographique entre la région de Fermont et le Québec méridional. De plus, plusieurs des

lacs étudiés par Tremblay et al. (2014) sont situés sur le Bouclier canadien et présentent donc un contexte géologique semblable aux lacs Sans Nom et Carheil.

Dans le but d'évaluer le degré de similitude entre les assemblages fossiles de diatomées des lacs Sans Nom et Carheil et les assemblages modernes des lacs du Québec méridional, un test d'analogie a tout d'abord été pratiqué sur les données. À l'image de l'approche adoptée par Tremblay et al. (2014), le degré de dissimilarité entre les données a été mesuré selon la distance de corde d'Orlóci (« Orlóci's chord distance »; voir Overpeck et al. 1985). Les calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel C2 grâce à la méthode des analogues modernes (« Modern analog technique »; MAT) sur les taxons de diatomées présentant une occurrence ≥ 4 dans l'ensemble de données des lacs du Québec méridional et une abondance relative $\geq 1\%$ dans au moins un échantillon analysé des carottes de sédiments des lacs Sans Nom et Carheil. Les 75^e et 95^e percentiles de la distribution des coefficients de dissimilarité entre les lacs du Québec méridional ont ensuite été déterminés afin de définir des intervalles de confiance. Puis, la moyenne des coefficients de dissimilarité entre les lacs du Québec méridional et les lacs Sans Nom et Carheil ont été calculés pour chaque niveau analysé des carottes de sédiments. Selon des critères similaires fréquemment utilisés dans la littérature (e.g., Laing et al. 1999; Köster et al. 2005), il est permis d'établir que les niveaux possédant des valeurs moyennes de dissimilarité inférieures à l'intervalle de confiance de 75 % peuvent être considérés comme de bons analogues aux lacs d'un ensemble de données de référence, tandis que les niveaux situés entre les intervalles de 75 et 95 % possèdent plutôt un faible degré d'analogie et ceux excédant l'intervalle de 95 % ne présentent aucune similitude.

Les concentrations historiques de phosphore total de l'eau des lacs Sans Nom et Carheil ont été reconstituées grâce aux modèles d'inférence créés par Tremblay et al. (2014) à partir des taxons de diatomées présentant une occurrence ≥ 4 dans les lacs du Québec méridional et basés sur l'analyse de régression par moyenne pondérée de dé-rétrécissement dite classique (« weighted average regression analysis with classical deshrinking »; WA classique) et l'analyse de régression par moyenne pondérée des moindres carrés partiels (« Weighted averaging partial least squares regression »; WA-PLS). À l'aide du logiciel R version 3.3.2

(R Core Team 2016), les fonctions de transfert résultant de ces modèles ont été appliquées sur les données de composition des assemblages de diatomées fossiles (abondance relative $\geq 1\%$ dans au moins un échantillon) des niveaux analysés des carottes de sédiments des lacs Sans Nom et Carheil. Les données d'abondance relative des taxons de diatomées ont préalablement été soumises à la transformation d'Hellinger par souci de cohérence avec la procédure utilisée par Tremblay et al. (2014) pour la création des modèles d'inférence. Cette transformation permet notamment de réduire l'influence des taxons très abondants lors des analyses numériques (Tremblay et al. 2014).