

## MONITORING THE ORIGIN, REACTIVITY AND RESIDENCE TIME OF SUSPENDED PARTICULATE MATTER IN TRANSITIONAL ENVIRONMENTS USING Th ISOTOPES (<sup>234</sup>Th, <sup>232</sup>Th, <sup>230</sup>Th, <sup>228</sup>Th) - EXAMPLE FROM THE SAGUENAY FJORD (QUÉBEC)

Patrick Poulin, Bassam Ghaleb, Claude Hillaire-Marcel and Alfonso Mucci  
GEOTOP - UQAM & McGill

### ABSTRACT

In the Saguenay Fjord the pycnocline, which separates the fresh water of the Saguenay River from the marine water that originates from the St. Lawrence estuary, displays high concentrations (2-5 mg/L) of suspended particulate matter (SPM). This SPM is the locus of a number of processes, including adsorption, desorption and coagulation, that play a major role on the fate of contaminants in the fjord. In this study, we pay special attention to the composition (i.e., organic/inorganic) and mineralogy of the SPM, to its adsorption of short-lived thorium isotopes (<sup>228</sup>Th and <sup>234</sup>Th), produced by the decay of dissolved <sup>228</sup>Ra and <sup>238</sup>U, respectively, as well as to its content in other Th isotopes (<sup>230</sup>Th-<sup>232</sup>Th) in relation to its mineralogy, grain size and origin (i.e., Precambrian vs. Paleozoic bedrocks or Quaternary deposits). The primary objective of the study is to document the residence and/or transit time of the SPM in the Fjord, as well as to assess scavenging rates of heavy metals, based on the ratios of short-lived Th isotopes to the other isotopes of the element.

SPM samples were collected from large volumes of water (300-600 L) taken at the pycnocline, and concentrated by tangential filtration. Sampling was conducted in May and September 2001 with the complementary goal to understand the impact of seasonal hydrographic variations on SPM composition and fluxes and on Th-isotope scavenging rates. Th isotopes were analyzed by alpha (<sup>230</sup>Th-<sup>232</sup>Th-<sup>228</sup>Th) or beta (<sup>234</sup>Th) spectrometry. Complementary analyses included measurements of organic carbon and total nitrogen contents, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N-isotope compositions, and semi-quantitative mineralogical analysis by X-ray diffraction.

Results show that the organic fraction of the SPM consists primarily of algal and bacterial material produced within the Fjord or upstream in the Saguenay River. The mineral fraction of SPM is essentially inherited from the migmatites of the Precambrian basement. <sup>234</sup>Th, <sup>232</sup>Th, <sup>230</sup>Th, and <sup>228</sup>Th activities in SPM increase from the head towards the outlet of the Fjord and display a seasonal pattern. The downstream increase in <sup>232</sup>Th and <sup>230</sup>Th is interpreted as a consequence of the decreasing grain size of the particles. The increase in <sup>234</sup>Th and <sup>228</sup>Th (relative to <sup>232</sup>Th) is the result of subsequent adsorption of these isotopes produced *in-situ* by the decay of dissolved <sup>238</sup>U and <sup>228</sup>Ra, respectively. <sup>228</sup>Th/<sup>232</sup>Th ratios vary seasonally and spatially between 0.5 and 2, with up to a 2 fold increase downstream relative to the head of the Fjord. <sup>234</sup>Th/<sup>232</sup>Th activity ratios as high as 80 are observed in the SPM recovered from the pycnocline, indicating a high production rate in the overlying surface water and an efficient adsorption/scavenging of <sup>234</sup>Th. In order to estimate transit or residence times of SPM, through the Fjord, we assumed a constant <sup>238</sup>U/<sup>228</sup>Ra ratio in the surface water layer, thus a constant ratio between the production rates of <sup>234</sup>Th and <sup>228</sup>Th (R<sub>0</sub>). The ratio (R) between the excess <sup>234</sup>Th and <sup>228</sup>Th in the SPM was used to calculate a transit time  $t = \ln(R_0/R) * [1/(\lambda_{234} - \lambda_{228})]$ , where  $\lambda_{234}$  and  $\lambda_{228}$  are the decay constants of <sup>234</sup>Th and <sup>228</sup>Th, respectively. Since  $\lambda_{234} \gg \lambda_{228}$ ,  $t \sim \ln(R_0/R) * 1/\lambda_{234}$ . Residence or transit times ranging from 3 to 21 days, were obtained. Measurements of <sup>238</sup>U and <sup>228</sup>Ra in the water column are planned in order to validate this approach. Delayed measurements of <sup>228</sup>Th/<sup>232</sup>Th ratios in aliquots of SPM collected in year 2001 are in progress and will provide insights into the initial <sup>228</sup>Ra/<sup>232</sup>Th disequilibria in SPM, due to <sup>228</sup>Ra losses.

### RÉSUMÉ

Dans le fjord du Saguenay, la couche turbide de la pycnocline séparant la couche de surface relativement diluée, de la couche profonde, plus salée, est le lieu d'intenses processus de coagulation, d'adsorption et de désorption dans lesquels la matière particulaire en suspension (MPS) joue un rôle important. Afin de mieux comprendre la dynamique de cette MPS, la présente étude vise à: 1) déterminer sa nature organique/inorganique, sa minéralogie; 2) déterminer la composition isotopique du Th adsorbé ou inclus, afin de préciser les sources de la fraction minérale, les échanges entre les phases dissoute et particulaire et; 3) déterminer le temps de séjour de la MPS à partir des isotopes à plus courte période (<sup>228</sup>Th et <sup>234</sup>Th) produits respectivement par le <sup>228</sup>Ra et <sup>238</sup>U dissous. Selon les échantillonnages, de 4 à 8 stations ont été visitées le long de l'axe principal du fjord. A chacune d'elles la MPS a été récupérée à partir d'échantillons de 300 à 600 L d'eau puisée à la hauteur de la pycnocline, après filtration tangentielle *in-situ*. Sur les trois campagnes d'échantillonnage prévues, afin d'établir l'impact des variations saisonnières sur les flux de thorium, deux ont déjà été complétées (mai 2001; septembre 2001). Les isotopes du thorium ont été analysés, selon le cas, en spectrométrie alpha ou bêta. Les analyses complémentaires effectuées incluent les rapports C<sub>org</sub>/N<sub>total</sub>, les teneurs en <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, ainsi que des analyses par diffraction X.

Les résultats démontrent que la MPS est constituée 1) d'une fraction organique associée à la production algale et bactérienne, locale, ou d'eau douce en amont; 2) d'une fraction minérale héritée essentiellement de la province précambrienne de Grenville (migmatite). Les isotopes du thorium ( $^{234}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ , et  $^{228}\text{Th}$ ) indiquent tous une concentration relative croissante, de l'amont vers l'aval, et une distribution saisonnière spécifique. Les teneurs en  $^{230}\text{Th}$ - $^{232}\text{Th}$  croissantes sont interprétées comme un changement de taille des particules, plus fines, en aval, tandis que les augmentations des teneurs en  $^{234}\text{Th}$  et  $^{228}\text{Th}$ , normalisées aux précédentes, rendent compte de leur adsorption *in-situ*, donc de la réactivité des particules porteuses. En postulant une production de  $^{234}\text{Th}$  constante, à la hauteur de la pycnocline, nous avons élaboré un modèle chronologique qui livre des temps de séjour pour la MPS de 3 jours à un maximum de trois semaines. Bien que cette approche vienne confirmer que le  $^{234}\text{Th}$  est un outil efficace pour évaluer la durée de processus rapides, des mesures d'activité d' $^{238}\text{U}$  et de  $^{228}\text{Ra}$  devons être effectuées pour la valider. La complexité de l'effet du fractionnement granulométrique qui affecte la MPS doit être mieux documentée, afin de comprendre l'implication de ce processus dans la problématique du temps de séjour de la MPS dans le fjord.