

**The role of environmental factors on trace-metal concentrations in urban lakes  
Lake Pampulha (Brazil), Lake Créteil and 49 lakes in the Ile-de-France region  
Viet Tran Khac – Leesu Ecole des Ponts ParisTech and EHR UFMG**

**Abstract**

Lakes have a particular influence on the water cycle in urban catchments. Thermal stratification and a longer water residence time in the lake boost the phytoplankton production. Most metals are naturally found in the environment in trace amounts. Trace metals are essential to growth and reproduction of organisms. However, some are also well known for their toxic effects on animals and humans. Total metal concentrations do not reflect their ecotoxicity that depends on their properties and speciation (particulate, dissolved: labile or bioavailable and inert fractions). Trace metals can be adsorbed to various components in aquatic systems including inorganic and organic ligands. The ability of metal binding to dissolved organic matter (DOM), in particular humic substances, has been largely studied. In urban lakes, the phytoplankton development can produce autochthonous DOM, non humic substances that can have the ability of metal binding. But there are few studies about trace metal speciation in lake water column.

The main objectives of this thesis are (1) to obtain a consistent database of trace metal concentrations in the water column of representative urban lakes; (2) to access their bioavailability through an adapted speciation technique; (3) to analyze the seasonal and spatial evolution of the metals and their speciation; (4) to study the potential impact of environmental variables, particularly of dissolved organic matter related to phytoplankton production on metal bioavailability and (5) to link the metal concentrations to the land use in the lake watershed.

Our methodology is based on a dense field survey of the water bodies in addition to specific laboratory analysis. The research has been conducted on three study sites: Lake Créteil (France), Lake Pampulha (Brazil) and a panel of 49 peri-urban lakes (Ile de France). Lake Créteil is an urban lake impacted by anthropogenic pollution. It benefits of a large number of monitoring equipment, which allowed us to collect a part of the data set. In Lake Pampulha catchment, the anthropogenic pressure is high. Lake Pampulha has to face with many pollution point and non-point sources. The climate and limnological characteristics of the lakes are also very different. The panel of 49 lakes of Ile de France was sampled once during three successive summers (2011-2013); they provided us with a synoptic, representative data set of the regional metal contamination in a densely anthropized region.

In order to explain the role of the environmental variables on the metal concentrations, we applied the Random Forest model on the Lake Pampulha dataset and on the 49 urban lake dataset with 2 specific objectives: (1) in Lake Pampulha, understanding the role of environmental variables on the trace metal labile concentration, considered as potentially bioavailable and (2) in the 49 lakes, understanding the relationship of the environmental variables, more particularly the watershed variables, on the dissolved metal concentrations. The analysis of the relationships between the trace metal speciation and the environmental variables provided the following key results of this thesis.

In Lake Pampulha, around 80% of the variance of the labile cobalt is explained by some limnological variables: Chl a, O<sub>2</sub>, pH, and total phosphorus. For the other metals, the RF model did not succeed in explaining more than 50% of the relationships between the metals and the limnological variables.

In the 49 urban lakes in Ile de France, the RF model gave a good result for Co (66% of explained variance) and very satisfying for Ni (86% of explained variance). For Ni, the best explanatory variables are landuse variables such as “activities” (facilities for water, sanitation and energy, logistical warehouses, shops, office...) and “landfill”. This result fits with Lake Creteil where dissolved Ni concentration is particularly high and where the “activities” and “landfill” landuse categories are the highest.

**Keywords Urban lakes; trace metal; speciation; bioavailability, land use, Random Forest model**

**Le rôle des variables environnementales sur les concentrations en métaux-traces dans les lacs urbains  
Lac de Pampulha (Brésil), Lac de Créteil and 49 lacs d'Ile-de-France  
Viet Tran Khac – Leesu Ecole des Ponts ParisTech et EHR UFMG**

## **Résumé**

Les lacs jouent un rôle particulier dans le cycle de l'eau dans les bassins versants urbains. La stratification thermique et le temps de séjour de l'eau élevé favorisent le développement phytoplanctonique. La plupart des métaux sont naturellement présents dans l'environnement à l'état de traces. Ils sont essentiels pour les organismes vivants. Néanmoins, certains métaux sont connus pour leurs effets toxiques sur les animaux et les humains. La concentration totale des métaux ne reflète pas leur toxicité. Elle dépend de leurs propriétés et de leur spéciation (fractions particulières, dissoutes: labiles ou biodisponibles et inertes). Dans les systèmes aquatiques, les métaux peuvent être absorbés par des ligands organiques ou minéraux. Leur capacité à se complexer avec la matière organique dissoute (MOD), particulièrement les substances humiques, a été largement étudiée. Dans les lacs, le développement phytoplanctonique peut produire de la MOD non-humique, connue pour sa capacité complexante des métaux. Pourtant, peu de recherche sur la spéciation des métaux dans la colonne d'eau des lacs urbains a été réalisée jusqu'à présent.

Les objectifs principaux de cette thèse sont (1) d'obtenir une base de données fiables des concentrations en métaux traces dans la colonne d'eau de lacs urbains représentatifs; (2) d'évaluer leur biodisponibilité via une technique de spéciation adéquate ; (3) d'analyser leur évolution saisonnière et spatiale et leur spéciation; (4) d'étudier l'impact des variables environnementales, en particulier de la MOD autochtone sur leur biodisponibilité; (5) de lier la concentration des métaux au mode d'occupation du sol du bassin versant.

Notre méthodologie est basée sur un suivi in-situ des lacs en complément d'analyses spécifiques en laboratoire. L'étude a été conduite sur trois sites: le lac de Créteil (France), le lac de Pampulha (Brésil) et 49 lacs péri-urbains (Ile de France). Sur le lac de Créteil, plusieurs dispositifs de mesure en continu nous ont fourni une partie de la base de données limnologiques. Dans le bassin versant du lac de Pampulha, la pression anthropique est très importante. Le climat et le régime hydrologique des 2 lacs sont très différents. Les 49 lacs de la région d'Ile de France ont été échantillonnés une fois pendant trois étés successifs (2011-2013). Ces lacs nous ont fourni une base de données synoptique, représentative de la contamination métallique à l'échelle d'une région fortement anthropisée.

Afin d'expliquer le rôle des variables environnementales sur la concentration métallique, le modèle Random Forest a été appliqué sur les bases de données du lac de Pampulha et des 49 lacs urbains avec deux objectifs spécifiques: (1) dans le lac de Pampulha, comprendre le rôle des variables environnementales sur la fraction labile des métaux traces, potentiellement biodisponible et (2) dans les 49 lacs, comprendre la relation des variables environnementales, particulièrement au niveau du bassin versant, sur la concentration dissoute des métaux. L'analyse des relations entre métaux et variables environnementales constitue l'un des principaux résultats de cette thèse. Dans le lac de Pampulha, environ 80% de la variance du cobalt labile est expliqué par des variables limnologiques: Chla, O<sub>2</sub>, pH et P total. Pour les autres métaux, le modèle n'a pas réussi à expliquer plus de 50 % de la relation entre fraction labile et variables limnologiques. Dans les 49 lacs, le modèle Random Forest a donné un bon résultat pour le cobalt (60% de la variance expliquée) et un très bon résultat pour le nickel (86% de la variance expliquée). Pour Ni les variables explicatives sont liées au mode d'occupation du sol : « Activités » (Equipements pour l'eau et l'assainissement, entrepôts logistiques, bureaux...) et « Décharge ». Ce résultat est en accord avec le cas du lac de Créteil où la concentration en Ni dissous est très élevée et où les catégories d'occupation du sol « Activités » et « Décharges » sont dominantes.

**Mots clés: Lacs urbains; métaux traces, spéciation; biodisponibilité; mode d'occupation du sol; modèle Random Forest**