

ÉVALUATION DE L'IMPACT DES ACTIVITÉS MINIÈRES SUR LA SANTÉ DES POISSONS ET LEUR ENVIRONNEMENT DANS LE NORD DU QUÉBEC

Par
Anthony Fontaine

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès Sciences (M.Sc.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et
Examineur interne

Claude Fortin
INRS-ETE

Examineur externe

Marc Amyot
Département de sciences biologiques
Université de Montréal

Directeur de recherche

Patrice Couture
INRS-ETE

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de recherche, le professeur Patrice Couture, qui m'a accordé une confiance aveugle pour mener à bien ce projet. Sous sa direction j'ai pu appréhender le vaste monde de la recherche, vivre des aventures inoubliables dans le nord du Québec et profiter d'un soutien sans faille dans un projet passionnant. Je remercie par la même occasion toute l'équipe du projet MiraNor et notamment Émilie Reny-Nolin pour la coordination générale. De plus, j'adresse toute ma reconnaissance au personnel de l'INRS, avec une pensée particulière pour S. Prémont, J. Perreault et J.F. Dutil pour avoir si souvent répondu à mes « petites » questions.

Je remercie toute l'équipe Couture (Elyas A., Charlotte B., Roxanne B., Nishodi I.H., Camille G., Mariem F. et Charles G.) pour leur intégration, leur entraide et leur bienveillance. Je n'aurai pas pu rêver meilleur environnement pour m'épanouir dans ce projet, vous avez tout mon respect et ma gratitude. Bien évidemment, je remercie tout spécialement Mackenzie Martyniuk qui a dû endurer quotidiennement mon caractère breton, merci pour tout ce que tu m'as apporté, tant sur le plan professionnel que personnel, je t'en suis très reconnaissant. Un grand merci à tous les étudiants des labos Fortin, Langlois et Laurion avec qui nous avons toujours partagé de bons moments, qu'ils soient orientés écotoxicologie ou zythologie.

Enfin, même si ces quelques mots ne seront jamais assez, je veux remercier ma famille sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. À mes parents Monique et Dominique qui m'ont donné la chance de vivre cette expérience inoubliable et qui m'ont soutenu sans conditions, mon frère Martial, ma belle-sœur Marie-Charlotte et les deux tornades Soan et Luka qui m'ont accompagné tout au long de cette maîtrise, je vous remercie du fond du cœur. Finalement je voudrais dire merci à ma petite amie Mathilde, pour ta patience, pour tes sacrifices et pour tous ces beaux moments qui font ce que nous sommes.

RÉSUMÉ

Bien que les réponses écologiques et physiologiques des poissons face à une contamination minière soient bien documentées dans les régions tempérées, les connaissances ne sont pas directement transférables dans le nord du Québec où le climat subarctique influence grandement la biologie des espèces. Cette étude a pour objectif d'évaluer les impacts des opérations minières sur la santé des poissons et de leur environnement dans le bassin versant de la rivière Caniapiscau. Dans ce projet, un lac directement affecté par les activités minières passées dans la région de Schefferville (Lac Denault), deux lacs proches d'installations minières (Lac Cherny à Fermont et Lac Houston à Schefferville) et un lac référence (Lac Perroche) ont été échantillonnés pour l'eau, les sédiments et les poissons. Huit espèces de poissons ont été capturés comprenant le grand brochet (*Esox lucius*), le touladi (*Salvelinus namaycush*), l'omble de fontaine (*Salvelinus fontinalis*), le grand corégone (*Coregonus clupeaformis*), le ménomini rond (*Prosopium cylindraceum*), le meunier rouge (*Catostomus catostomus*), le meunier noir (*Catostomus commersonii*) et le mené de lac (*Couesius plumbeus*). La santé des poissons a été évaluée à travers l'estimation d'indices biométriques, la quantification des concentrations de quatorze éléments dans plusieurs tissus ainsi que l'analyse de cinq biomarqueurs du stress oxydant (8-OHdG, MDA) et des capacités antioxydantes (CAT, SOD, GPx). Les poissons capturés dans la région de Schefferville présentent des concentrations élémentaires généralement plus élevées que les individus échantillonnés à Fermont et comparés au site référence. Par ailleurs, la bioaccumulation des éléments ainsi que les impacts associés diffèrent selon les sous-familles étudiées (*Salmoninae*, *Coregoninae*, *Catostominae*). Les *Catostominae* et les *Coregoninae* ont démontré d'importantes concentrations hépatiques de manganèse qui étaient positivement corrélées à l'activité de la SOD chez les *Coregoninae* ainsi qu'à l'activité de la CAT et les concentrations de 8-OHdG en plus d'être négativement corrélée à l'activité de la GPx chez les *Catostominae*. Chez les *Salmoninae*, des concentrations élevées de sélénium dans le foie étaient associées à une augmentation de l'activité de la SOD et des concentrations de 8-OHdG. Quelle que soit la sous-famille étudiée, les concentrations de mercure dans le foie étaient positivement corrélées aux variables biométriques (longueur, masse, âge). Cette étude met donc en évidence une variabilité interspécifique dans les effets associés à une contamination minière sur la santé des poissons, particulièrement dans la région de Schefferville.

Mots-clés : poissons, contamination métallique, stress oxydant, Fermont, Schefferville, mines

ABSTRACT

Physiological and ecological responses of fish to mining contamination have been well documented in Southern regions; yet, research is limited in more Northern locations where climate has a major influence on fish biology. Therefore, this study aims to assess the ecotoxicological impacts of mining operations on fish and their environment in the Caniapiscau river watershed. In this project, one lake directly affected by historical mining activities (Lake Denault in Schefferville), two lakes close to mining operations (Lake Cherny in Fermont and Lake Houston in Schefferville) and one reference lake (Lake Perroche) were sampled for water, sediment and fish. Eight species were collected including Northern pike (*Esox Lucius*), Lake charr (*Salvelinus namaycush*), Brook charr (*Salvelinus fontinalis*), Lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*), Round whitefish (*Prosopium cylindraceum*), Longnose sucker (*Catostomus catostomus*), White sucker (*Catostomus commersonii*) and Lake chub (*Couesius plumbeus*). Fish health was evaluated by using biometric indices, quantification of fourteen elements concentrations in fish tissues and the analysis of biomarkers of antioxidant capacities (CAT, SOD, GPx) and oxidative damage (MDA, 8-OHdG). Fish collected in the Schefferville area exhibited generally higher trace element concentrations than individuals from the Fermont area and compared to the reference site. Moreover, element bioaccumulation and associated impacts differed among the sub-families under study (*Salmoninae*, *Coregoninae* and *Catostominae*). *Catostominae* and *Coregoninae* displayed important liver concentrations of manganese, which were positively correlated with SOD activity in *Coregoninae* as well as CAT activity and 8-OHdG concentrations, in addition a negative correlation with GPx activity, in *Catostominae*. In *Salmoninae*, elevated liver concentrations of selenium were associated with an increase of SOD activity and 8-OHdG concentrations. Regardless of the studied sub-family, hepatic mercury concentrations were positively correlated to biometric variables (length, weight and age). This research highlights an interspecific variability in the effects of mining contamination on fish health, especially in the Schefferville area.

Keywords : fish, metal contamination, oxidative stress, Fermont, Schefferville, mines

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-------------|
| REMERCIEMENTS | III |
| RÉSUMÉ | V |
| ABSTRACT | VII |
| TABLE DES MATIÈRES | IX |
| LISTE DES FIGURES | XI |
| LISTE DES TABLEAUX | XIII |
| LISTE DES ÉQUATIONS | XVII |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS | XIX |
| 1 INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 MISE EN CONTEXTE DU PROJET | 1 |
| 1.2 EXPLOITATION MINIÈRE ET ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX | 2 |
| 1.2.1 <i>Historique</i> | 2 |
| 1.2.2 <i>Importance économique</i> | 5 |
| 1.2.3 <i>Impacts environnementaux et sociaux</i> | 5 |
| 1.3 SITES D'ÉTUDE | 7 |
| 1.3.1 <i>Le Québec nordique</i> | 7 |
| 1.3.2 <i>Les territoires traditionnels</i> | 8 |
| 1.3.3 <i>Fermont et Schefferville</i> | 9 |
| 1.4 BIOLOGIE DES POISSONS DANS LES CLIMATS FROIDS | 13 |
| 1.4.1 <i>Mené de lac (Couesius plumbeus)</i> | 14 |
| 1.4.2 <i>Meunier noir (Catostomus commersonii), meunier rouge (Catostomus catostomus)</i> | 14 |
| 1.4.3 <i>Grand corégone (Coregonus clupeaformis), ménomini rond (Prosopium cylindraceum)</i> | 14 |
| 1.4.4 <i>Omble de fontaine (Salvelinus fontinalis), touladi (Salvelinus namaycush)</i> | 15 |
| 1.4.5 <i>Grand brochet (Esox lucius)</i> | 16 |
| 1.5 IMPACT DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ET NON MÉTALLIQUES | 16 |
| 1.5.1 <i>Biodisponibilité des métaux et voies de contamination</i> | 16 |
| 1.5.2 <i>Éléments essentiels et non essentiels</i> | 18 |
| 1.5.3 <i>Condition et croissance</i> | 19 |
| 1.5.4 <i>Stress oxydant</i> | 21 |
| 1.5.5 <i>Reproduction</i> | 23 |
| 1.5.6 <i>Bioamplification</i> | 24 |
| 1.6 TRAVAUX EFFECTUÉS À CE JOUR | 25 |
| 1.7 OBJECTIFS DU PROJET | 25 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2 | ASSESSING THE IMPACTS OF MINING ACTIVITIES ON FISH HEALTH IN NORTHERN QUEBEC | 29 |
| 2.1 | ABSTRACT..... | 30 |
| 2.2 | INTRODUCTION | 31 |
| 2.3 | MATERIALS AND METHODS | 33 |
| 2.3.1 | <i>Study area</i> | 33 |
| 2.3.2 | <i>Sample collection</i> | 36 |
| 2.3.3 | <i>Trace Element Analyses</i> | 37 |
| 2.3.4 | <i>Enzyme activities, protein concentration, lipid peroxidation and DNA damage analyses</i> | 39 |
| 2.3.5 | <i>Statistical analyses</i> | 40 |
| 2.4 | RESULTS..... | 41 |
| 2.4.1 | <i>Lakes characteristics</i> | 41 |
| 2.4.1 | <i>Biometric variables</i> | 44 |
| 2.4.2 | <i>Trace element bioaccumulation</i> | 46 |
| 2.4.3 | <i>Relationships between trace element concentrations and biomarkers</i> | 51 |
| 2.5 | DISCUSSION..... | 60 |
| 2.5.1 | <i>Element concentrations in water and sediment among sampling sites</i> | 60 |
| 2.5.2 | <i>Element bioaccumulation among fish sub-family and relationships with biometric and biochemical biomarkers</i> | 61 |
| 2.6 | CONCLUSION..... | 66 |
| 2.7 | ACKNOWLEDGEMENTS | 67 |
| 2.8 | SUPPLEMENTAL INFORMATION..... | 68 |
| 3 | DISCUSSION GÉNÉRALE | 73 |
| 3.1 | RETROSPECTIVE SUR LES OBJECTIFS FIXES | 73 |
| 3.2 | DIFFICULTES RENCONTREES | 75 |
| 3.3 | PERSPECTIVES..... | 76 |
| | BIBLIOGRAPHIE | 79 |
| 4 | ANNEXE | 95 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| FIGURE 1.1 : ÉVOLUTION DE LA VALEUR DES LIVRAISONS MINÉRALES SELON LES RÉGIONS ADMINISTRATIVES DU QUÉBEC, 2000-2019. SOURCE : INSTITUT DE LA STATISTIQUE DU QUÉBEC, RECENSEMENT ANNUEL SUR LA PRODUCTION MINÉRALE. | 3 |
| FIGURE 1.2 : CARTE DES MINES ACTIVES ET EN MAINTENANCE AU QUÉBEC EN 2020. SOURCE : MINISTÈRE DE L'ÉNERGIE ET DES RESSOURCES NATURELLES..... | 4 |
| FIGURE 1.3 : ZONES NORDIQUES DU CANADA, DIVISÉES ENTRE LE CANADA DE BASE, LE MOYEN NORD, LE GRAND NORD ET L'EXTREME NORD, D'APRES BEAULE & DE CONINCK (2018). | 8 |
| FIGURE 1.4 : CARTE DU QUÉBEC NORDIQUE AVEC LA DERIVATION LAFORGE, D'APRES HAYEUR (2001). LE SENS D'ÉCOULEMENT D'UNE PARTIE DES EAUX DU RESERVOIR CANIAPISCAU VERS LE COMPLEXE LA GRANDE EST INDIQUÉE PAR UNE FLECHE. | 10 |
| FIGURE 1.5 : PHOTO DE LA VILLE DE FERMONT ENTOURÉE PAR LE LAC DAVIAULT, JUILLET 2019. SOURCE : ARCHIVE PERSONNELLE. | 11 |
| FIGURE 1.6 : PHOTO DE SCHEFFERVILLE, ENTOURÉE PAR LES EAUX DU LAC KNOB, AOÛT 2019. SOURCE : ARCHIVE PERSONNELLE. | 13 |
| FIGURE 1.7 : ILLUSTRATION SCHEMATIQUE DES SOURCES DE CONTAMINATION MÉTALLIQUE POUR LES POISSONS. LA LARGEUR DES FLECHES REPRÉSENTE L'IMPORTANCE RELATIVE DE CHACUNE DES SOURCES POUR LES DIFFÉRENTS RÉSEAUX TROPHIQUES. LES EMBRYONS DE POISSONS NE PRÉSENTENT AUCUNE ACTIVITÉ ALIMENTAIRE ET PEUVENT UNIQUEMENT ÊTRE CONTAMINÉ À TRAVERS L'EAU. LE ZOOPLANCTON NE REPRÉSENTE PAS UN FACTEUR DE CONTAMINATION SIGNIFICATIF POUR LES POISSONS PISCIVORES SELON LES AUTEURS. LES AUTRES SOURCES DE MÉTAUX POUR LES POISSONS JUVÉNILES ET LES ADULTES PEUVENT GRANDEMENT VARIER, D'APRES COUTURE & PYLE (2011) | 18 |
| FIGURE 1.8 DIAGRAMMES CONCEPTUELS ILLUSTRANT LES DIFFÉRENCES DANS LES RELATIONS DOSE-REPONSE SUR LA SANTÉ DE L'ORGANISME ENTRE (A) LES MÉTAUX ESSENTIELS ET (B) LES MÉTAUX NON ESSENTIELS, D'APRES WOOD <i>ET AL.</i> (2011A). | 19 |
| FIGURE 1.9 : SCHEMA SYNTHETIQUE DE LA PRODUCTION D'ESPÈCES REACTIVES DE L'OXYGÈNE OU <i>REACTIVE OXYGEN SPECIES (ROS)</i> ET DES MÉCANISMES DE DÉFENSE ANTIOXYDANTS. LES BIOMARQUEURS À L'ÉTUDE DANS CE MÉMOIRE SONT IDENTIFIÉS EN CARACTÈRE GRAS. ADAPTÉ DE DI GIULIO ET AL. (1989). | 23 |
| FIGURE 2.1: MAP OF THE SAMPLED LAKES IN THE REGION OF SCHEFFERVILLE (ON THE LEFT) AND FERMONT (ON THE RIGHT) DURING SUMMER 2019. THE ORANGE TRIANGLE ON THE BOTTOM MAP INDICATES THE RELATIVE DISTANCE OF LAKE PERROCHE FROM FERMONT AND SCHEFFERVILLE. | 35 |
| FIGURE 2.2: PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA) OF BIOMETRIC BIOMARKERS (LENGTH, WEIGHT, AGE, FCF AND HSI), BIOCHEMICAL BIOMARKERS (8-OHdG, MDA, CAT, SOD AND GPx) AND TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS (AL, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se AND Zn) OF <i>SALMONINAE</i> (N = 53) AMONG THE SAMPLED LAKES. EACH POINT INDICATES AN INDIVIDUAL FISH AND ELLIPSES REPRESENT INDIVIDUALS FROM THE SAME SITE. | 52 |
| FIGURE 2.3: PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA) OF BIOMETRIC BIOMARKERS (LENGTH, WEIGHT, AGE, FCF AND HSI), BIOCHEMICAL BIOMARKERS (8-OHdG, MDA, CAT, SOD AND GPx) AND TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS (AL, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se AND Zn) OF <i>COREGONINAE</i> (N = 51) AMONG THE SAMPLED SITES. EACH POINT INDICATES AN INDIVIDUAL FISH AND ELLIPSES REPRESENT INDIVIDUALS FROM THE SAME SITE. | 55 |

FIGURE 2.4: PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS (PCA) OF BIOMETRIC BIOMARKERS (LENGTH, WEIGHT, AGE, FCF AND HSI), BIOCHEMICAL BIOMARKERS (8-OHDG, MDA, CAT, SOD AND GPX) AND TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS (AL, CD, CO, CR, CU, FE, MN, PB, SE AND ZN) OF *CATOSTOMINAE* (N = 41) AMONG THE SAMPLED SITES. EACH POINT INDICATES AN INDIVIDUAL FISH AND ELLIPSES REPRESENT INDIVIDUALS FROM THE SAME SITE. 58

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| TABLE 2.1: WATER PARAMETERS (TEMPERATURE, PH, CONDUCTIVITY AND OXYGEN CONCENTRATION) AND TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, CD, CO, CR, CU, FE, MN, PB, SE AND ZN FOR WATER AND SEDIMENT FROM LAKES SAMPLED IN THE SUMMER 2019. WATER (N = 2) AND SEDIMENT (N = 2) TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/L}$ AND $\mu\text{G/G DW}$ RESPECTIVELY; N.D., NOT DETECTABLE. | 43 |
| TABLE 2.2: FORK LENGTH, TOTAL WEIGHT, FULTON'S CONDITION FACTOR (FCF), HEPATOSOMATIC INDEX (HSI), SEX RATIO AND AGE OF WHITE SUCKER, LONGNOSE SUCKER, LAKE WHITEFISH, ROUND WHITEFISH, LAKE CHARR AND BROOK CHARR CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM); N.A., NOT AVAILABLE. DIFFERENT LETTERS INDICATE SIGNIFICANT DIFFERENCES FOR THE GIVEN SPECIES BETWEEN SAMPLED LAKES AND SAMPLE NUMBER IS PROVIDED FOR HSI AND AGE IN BRACKETS WHEN DIFFERENT FROM TOTAL SAMPLE NUMBER. | 45 |
| TABLE 2.3: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, CD, CO, CR, CU, FE, HG, MN, PB, SE, ZN IN THE LIVER OF <i>SALMONINAE</i> , <i>COREGONINAE</i> AND <i>CATOSTOMINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G DW}$ AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS. HG CONCENTRATIONS ARE EXPRESSED IN WET WEIGHT ($\mu\text{G/G}$). DIFFERENT LETTERS INDICATE SIGNIFICANT DIFFERENCES OF THE GIVEN SUB-FAMILY AMONG LAKES. | 49 |
| TABLE 2.4: SPEARMAN CORRELATIONS (R_s) AMONG BIOMETRIC BIOMARKERS (LENGTH, WEIGHT, FCF, HSI AND AGE), BIOCHEMICAL BIOMARKERS (8-OHDG, MDA, CAT, SOD AND GPX) AND TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS (CD, CU, HG, MN AND SE) IN THE LIVER OF <i>SALMONINAE</i> (N = 53) FROM SAMPLED LAKES IN THE SUMMER 2019. BOLDDED VALUES INDICATE SIGNIFICANT CORRELATIONS AND THE SIGNIFICANCE LEVEL OF THE CORRELATION IS DENOTED AS FOLLOWS: $P < 0.05$ *; $P < 0.001$ **; $P < 0.0001$ ***. | 53 |
| TABLE 2.5: SPEARMAN CORRELATIONS (R_s) AMONG BIOMETRIC BIOMARKERS (LENGTH, WEIGHT, FCF, HSI AND AGE), BIOCHEMICAL BIOMARKERS (8-OHDG, MDA, CAT, SOD AND GPX) AND TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS (CD, CU, HG, MN AND SE) IN THE LIVER OF <i>COREGONINAE</i> (N = 51) FROM SAMPLED LAKES IN THE SUMMER 2019. BOLDDED VALUES INDICATE SIGNIFICANT CORRELATIONS AND THE SIGNIFICANCE LEVEL OF THE CORRELATION IS DENOTED AS FOLLOWS: $P < 0.05$ *; $P < 0.001$ **; $P < 0.0001$ ***. | 56 |
| TABLE 2.6: SPEARMAN CORRELATIONS (R_s) AMONG BIOMETRIC BIOMARKERS (LENGTH, WEIGHT, FCF, HSI AND AGE), BIOCHEMICAL BIOMARKERS (8-OHDG, MDA, CAT, SOD AND GPX) AND TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS (CD, CU, HG, MN AND SE) IN THE LIVER OF <i>CATOSTOMINAE</i> (N = 41) FROM SAMPLED LAKES IN THE SUMMER 2019. BOLDDED VALUES INDICATE SIGNIFICANT CORRELATIONS AND THE SIGNIFICANCE LEVEL OF THE CORRELATION IS DENOTED AS FOLLOWS: $P < 0.05$ *; $P < 0.001$ **; $P < 0.0001$ ***. | 59 |
| TABLE 2.7 : CAPTURE DATA FOR FISH SPECIES SAMPLED DURING THE FIELDWORK SEASON (SUMMER 2019) AT THE REFERENCE SITE (LAKE PERROCHE), FERMONT (LAKE CHERNY) AND SCHEFFERVILLE (LAKES HOUSTON, DENAULT AND STAR) AREAS. | 68 |
| TABLE 2.8: DETECTION LIMITS FOR WATER, SEDIMENT AND LIVER TISSUE ANALYSES ON THE ICP-AES (BOLDDED DATA) AND THE ICP-MS (NON-BOLDDED DATA). VALUES ARE EXPRESSED IN PPB. | 69 |
| TABLE 2.9: WATER AND SEDIMENT TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AS, BA AND NI FROM SAMPLED LAKES IN THE SUMMER 2019. WATER (N = 2) AND SEDIMENT (N = 2) TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/L}$ AND $\mu\text{G/G DRY WEIGHT (DW)}$ RESPECTIVELY; N.D., NOT DETECTABLE.. | 69 |

| | |
|--|-----|
| TABLE 2.10: GONADOSOMATIC INDEX (GSI) OF BROOK CHARR, LAKE CHARR, LAKE WHITEFISH, ROUND WHITEFISH, WHITE SUCKER AND LONGNOSE SUCKER CAPTURED IN SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED AS MEAN ± STANDARD DEVIATIONS AND RANGES (MINIMUM; MAXIMUM); N.A., NOT AVAILABLE..... | 70 |
| TABLE 2.11: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AS, BA AND NI IN LIVER OF <i>SALMONINAE</i> , <i>COREGONINAE</i> AND <i>CATOSTOMINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. | 71 |
| TABLE 5.1: FORK LENGTH, TOTAL WEIGHT, FULTON'S CONDITION FACTOR (FCF), HEPATOSOMATIC INDEX (HSI), GONADOSOMATIC INDEX (GSI), SEX RATIO AND AGE OF NORTHERN PIKE AND LAKE CHUB CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED AS MEANS ± STANDARD DEVIATIONS AND RANGES (MINIMUM; MAXIMUM); N.A., NOT AVAILABLE..... | 95 |
| TABLE 5.2: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, HG, MN, NI, PB, SE AND ZN IN LIVER OF NORTHERN PIKE CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. HG CONCENTRATIONS ARE EXPRESSED IN WET WEIGHT (µG/G)..... | 96 |
| TABLE 5.3: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN GILLS OF NORTHERN PIKE CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. | 97 |
| TABLE 5.4: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN KIDNEY OF NORTHERN PIKE CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. | 98 |
| TABLE 5.5: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, HG, MN, NI, PB, SE AND ZN IN MUSCLE OF NORTHERN PIKE CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. HG CONCENTRATIONS ARE EXPRESSED IN WET WEIGHT (µG/G). | 99 |
| TABLE 5.6: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN STOMACH CONTENT OF NORTHERN PIKE CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.A., NOT AVAILABLE; N.D., NOT DETECTABLE. | 100 |
| TABLE 5.7: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN THE WHOLE FISH OF LAKE CHUB CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS..... | 101 |
| TABLE 5.8: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN GILLS OF <i>SALMONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. | 102 |
| TABLE 5.9: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN PYLORIC CAECA OF <i>SALMONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE..... | 103 |
| TABLE 5.10: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN KIDNEY OF <i>SALMONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN µG/G DW AS MEAN ± STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. | 104 |

| | |
|--|-----|
| TABLE 5.11: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, HG, MN, NI, PB, SE AND ZN IN MUSCLE OF <i>SALMONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. HG CONCENTRATIONS ARE EXPRESSED IN WET WEIGHT ($\mu\text{G/G}$). | 105 |
| TABLE 5.12: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN STOMACH CONTENT OF <i>SALMONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. | 106 |
| TABLE 5.13: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN GILLS OF <i>COREGONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS. | 107 |
| TABLE 5.14: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN PYLORIC CAECA OF <i>COREGONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS. | 108 |
| TABLE 5.15: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN KIDNEY OF <i>COREGONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. | 109 |
| TABLE 5.16: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, HG, MN, NI, PB, SE AND ZN IN MUSCLE OF <i>COREGONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. HG CONCENTRATIONS ARE EXPRESSED IN WET WEIGHT ($\mu\text{G/G}$). | 110 |
| TABLE 5.17: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN STOMACH CONTENT OF <i>COREGONINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. | 111 |
| TABLE 5.18: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN GILLS OF <i>CATOSTOMINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS. | 112 |
| TABLE 5.19: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN KIDNEY OF <i>CATOSTOMINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. | 113 |
| TABLE 5.20: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, HG, MN, NI, PB, SE AND ZN IN MUSCLE OF <i>CATOSTOMINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS; N.D., NOT DETECTABLE. HG CONCENTRATIONS ARE EXPRESSED IN WET WEIGHT ($\mu\text{G/G}$). | 114 |
| TABLE 5.21: TRACE ELEMENT CONCENTRATIONS OF AL, AS, BA, CD, CO, CR, CU, FE, MN, NI, PB, SE AND ZN IN STOMACH CONTENT OF <i>CATOSTOMINAE</i> CAPTURED IN THE SUMMER 2019. VALUES ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G/G}$ DW AS MEAN \pm STANDARD DEVIATION WITH RANGES (MINIMUM; MAXIMUM) AND SAMPLE NUMBER IN BRACKETS. | 115 |

LISTE DES ÉQUATIONS

| | |
|---|----|
| ÉQUATION 1.1 : CALCUL DE L'INDICE DE CONDITION DE FULTON (FCF) AVEC P_T = MASSE TOTALE DU POISSON (G); LF = LONGUEUR A LA FOURCHE DU POISSON (CM). | 20 |
| ÉQUATION 1.2 : CALCUL DE L'INDICE HEPATOSOMATIQUE (HSI) AVEC P_F = MASSE DU FOIE DU POISSON (G); P_T = MASSE TOTALE DU POISSON (G). | 20 |
| ÉQUATION 1.3 : CALCUL DE L'INDICE GONADOSOMATIQUE (GSI) AVEC P_G = MASSE DES GONADES DU POISSON (G); P_T = MASSE TOTALE DU POISSON (G). | 23 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS

8-OHdG : 8-hydroxy-2'-désoxyguanosine

Al : Aluminium

AMEM : *ArcelorMittal Mining Canada G.P.*

ANOVA : *Analysis of variance*

As : Arsenic

Ba : Baryum

BLM : *Biotic Ligand Model*

CAT : Catalase

CBJNQ : Convention de la Baie-James et du Nord québécois

Cd : Cadmium

CIPA : Comité Institutionnel de Protection des Animaux

CMQC : Compagnie minière Québec Cartier

CNEQ : Convention du Nord-Est québécois

Co : Cobalt

Cr : Chrome

Cu : Cuivre

DNA : *Deoxyribonucleic acid*

DW : *Dry weight*

ERA : Ententes sur les Répercussions et Avantages

FCF : *Fulton's condition factor*

FDE : Fonds pour dommages à l'environnement

Fe : Fer

FIAM : *Free Ion Activity Model*

GPx : Glutathion peroxydase

GSH : Glutathion réduit

GSI : *Gonadosomatic index*

GSSG : Glutathion oxydé

GST : *Glutathione-S-transferase*

Hg : Mercure

HSI : *Hepatosomatic index*

ICP-AES : *Inductively coupled atomic emission spectroscopy*

ICP-MS : *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*

INRS-ETE : Institut National de la Recherche Scientifique, centre Eau Terre Environnement

IOC : *Iron Ore Company of Canada*

LIM : *Labrador Iron Mines*

MDA : Malondialdehyde

MeHg : Méthylmercure

MFFP : Ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs

Mn : Manganèse

Ni : Nickel

NRCC : *National Research Council of Canada*

PCA : *Principal component analysis*

Pb : Plomb

PWQO : *Provincial Water Quality Objectives*

ROS : *Reactive oxygen species*

S.E : *Standard error*

Se : Sélénium

SOD : Superoxyde dismutase

SPM : *Subcellular Partitioning Model*

THg : *Total mercury*

TSMC : *Tata Steel Minerals Canada*

Zn : Zinc

1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte du projet

Le nord du Québec est une région très convoitée pour ses ressources minérales. L'exploitation du minerai de fer, l'un des principaux minéraux recherchés avec l'or (Institut de la statistique du Québec, 2020), engendre la production de résidus miniers qui, s'ils se retrouvent dans l'environnement, peuvent provoquer un stress toxique important pour le milieu récepteur. En 2011, Cliffs Natural Resources rachète le site de la mine du lac Bloom, à Fermont (WSP, 2020). Après plusieurs incidents, dont le bris d'un barrage de sédimentation entraînant le déversement de résidus miniers dans l'environnement, la société est condamnée à payer une amende de 7,5 millions de dollars en vertu de la *Loi sur les pêches*, en 2014 (Gouvernement du Canada, 2014). De cette somme, 6,83 millions de dollars sont versés au Fonds pour dommages à l'environnement (FDE) d'Environnement et Changement climatique Canada, ce qui permettra le financement de quatre études environnementales (Gouvernement du Canada, 2018b) dont le projet MiraNor (pour Mines-Rivières-Habitats-Nord). C'est un projet multidisciplinaire qui réunit cinq chercheurs de l'Institut national de la recherche scientifique, centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE), regroupant des spécialités en écotoxicologie, hydrologie, hydrogéologie, ainsi qu'en géomorphologie et habitat fluvial. En combinant ces champs d'expertise, l'objectif est de caractériser les effets des opérations minières sur les poissons et leur environnement dans le nord du Québec. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de maîtrise.

Le Québec nordique, défini géographiquement comme la partie située au nord du 49^e parallèle (Hamelin, 2005a), se caractérise par un climat subarctique. Les poissons étant des organismes ectothermes, la température joue un rôle majeur parmi les nombreux paramètres biotiques et abiotiques qui rythment leurs cycles de vie (Jobling *et al.*, 1997; Power, 1978). Dans un environnement froid, ceci se traduit généralement par de courtes saisons de croissance, un âge à maturité tardif et une longue durée de vie (Houde, 1989; Kipling, 1983; Le Cren, 1987). Au cours du développement, le maintien de l'homéostasie, la croissance, la reproduction, le stockage énergétique et l'éventuelle migration constituent les principales demandes énergétiques. Elles sont modulées par des variables d'états comme l'âge ou la longueur et des variables environnementales comme la disponibilité alimentaire (Jørgensen & Fiksen, 2006). L'ajout d'un stress toxique dans l'environnement représente un coût énergétique supplémentaire pour les poissons. Ainsi, l'énergie dépensée pour la détoxification ne sera plus disponible pour les autres demandes énergétiques ce qui peut avoir de nombreux impacts sur la santé des poissons. Bien

que ces effets soient bien documentés dans les régions canadiennes plus au sud (Couture, 2007; Ponton *et al.*, 2016), il n'existe que très peu d'études dans le nord du Québec. Ce projet a pour but d'évaluer les impacts des activités minières sur la santé des poissons et leur environnement dans le nord du Québec avec un focus sur le bassin versant de la rivière Caniapiscau. En plus d'établir des connaissances scientifiques nécessaires en milieu nordique, les travaux sont réalisés en relation avec les communautés autochtones pour lesquelles les poissons représentent une ressource alimentaire essentielle à leur mode de vie.

1.2 Exploitation minière et enjeux environnementaux

1.2.1 Historique

La majorité du sol québécois repose sur le Bouclier canadien. Il est constitué de roches vieilles de 900 à 2500 millions d'années qui représentent des ressources minérales très recherchées (Biays, 1960). Dans cet immense territoire, la fosse du Labrador, la fosse de l'Ungava et la ceinture de Cadillac-Pontiac sont identifiées comme les zones les plus riches en métaux (Simard, 2018). Les premières exploitations minières au Québec débutent en 1847 après la découverte de pépites d'or en Beauce quelques années plus tôt (Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles, 2016). Pendant environ cinquante ans, l'industrie minière québécoise se résume à six secteurs d'activité principaux soit l'or, le cuivre, le phosphate, le minerai de fer, l'amiante et les carrières et sablières (Paquette, 1984). Dans les années 1900, le progrès scientifique et technique constant multiplie les explorations et permet l'extraction de nouveaux minéraux à grande échelle. Ainsi, les premières décennies du 20^e siècle seront marquées par la hausse constante de la demande de minerai et donc la nécessité d'étendre les productions. Entre 1900 et 1975, la valeur de la production minérale au Québec est multipliée par soixante-cinq (Paquette, 1984). Le développement technologique permet d'explorer des territoires plus vastes, d'exploiter de façon plus massive et plus rapide. De nouveaux gisements voient le jour et les nouvelles méthodes d'exploitation modifient considérablement l'environnement. L'exploitation minière dans des environnements nordiques pose de nouveaux défis. On assiste alors à la création de villes minières comme Schefferville, Gagnon ou encore Fermont (Simard & Brisson, 2013). À la fin du 20^e siècle, la mise en place de la mine de Raglan située dans la péninsule d'Ungava instaure un nouveau système, c'est l'apparition du navettage aérien ou *fly-in / fly-out* (Simard, 2018). Ce mode de travail s'est aujourd'hui largement développé au Québec et se pratique couramment (Simard, 2017). Toutes ces innovations technologiques, organisationnelles et structurelles ont

permis d'augmenter considérablement la production minérale au Québec, notamment dans les régions nordiques (Figure 1.1).

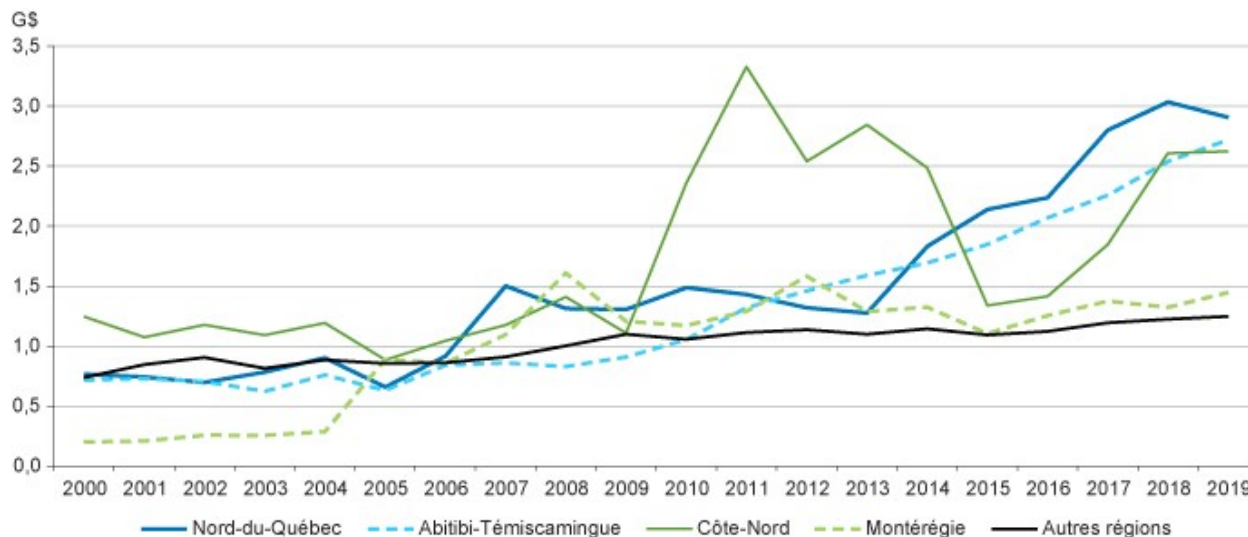


Figure 1.1 : Évolution de la valeur des livraisons minérales selon les régions administratives du Québec, 2000-2019. Source : Institut de la statistique du Québec, Recensement annuel sur la production minérale.

En 2020, on recense vingt-et-une mines actives et cinq mines en maintenance au Québec (Figure 1.2). Parmi les minéraux exploités, le minerai de fer (36,9%) et l'or (30,7%) constituent la majorité de la valeur des livraisons minérales en 2018 (Institut de la statistique du Québec, 2020). Selon les régions administratives, le Nord-du-Québec et la Côte-Nord représentent 52,6% de la valeur des livraisons minérales, toujours en 2018 (Institut de la statistique du Québec, 2020). Le Québec nordique est donc un enjeu majeur pour l'industrie minière, en particulier le minerai de fer.

Mines actives et en maintenance

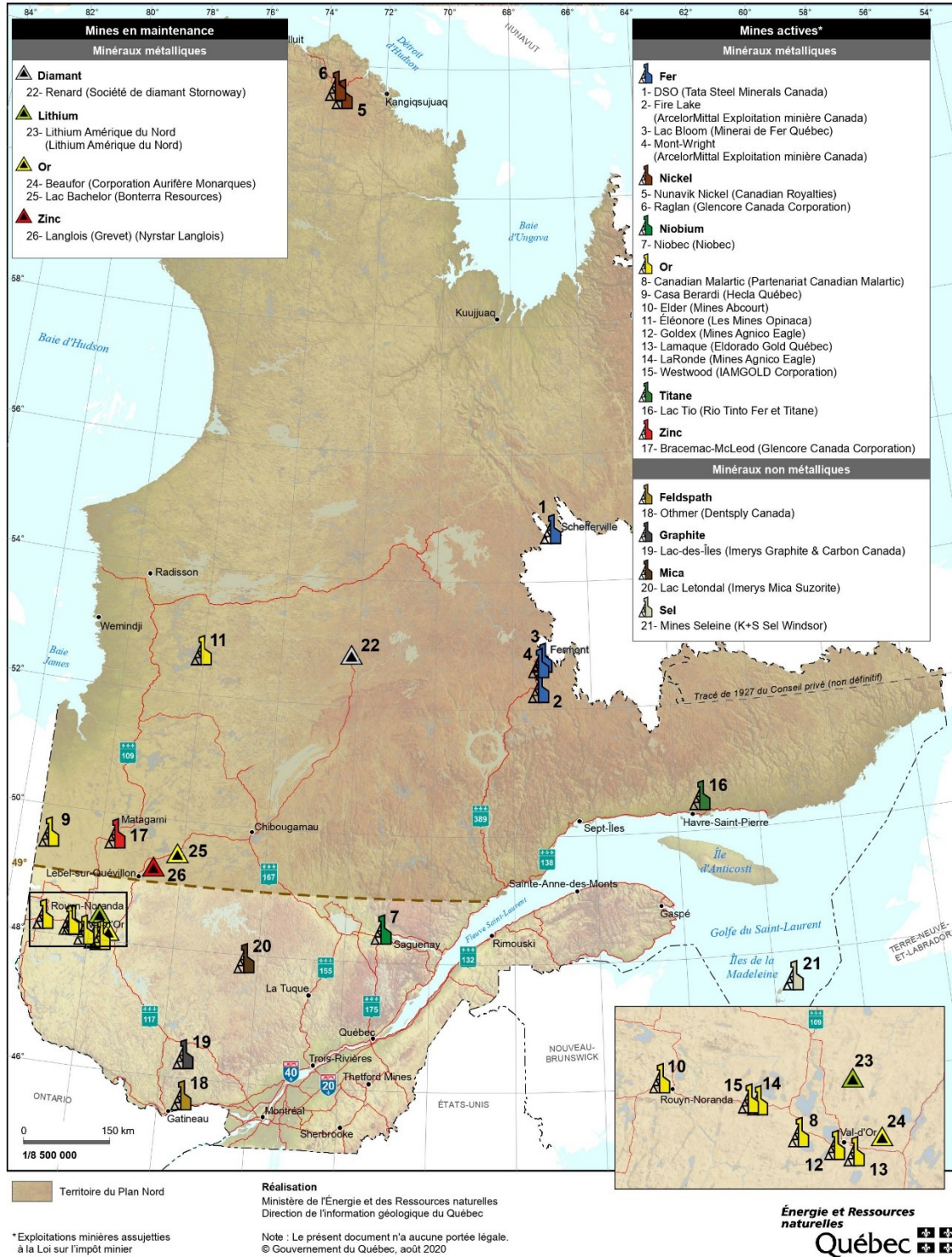


Figure 1.2 : Carte des mines actives et en maintenance au Québec en 2020. Source : Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles.

1.2.2 Importance économique

À l'échelle nationale et provinciale, l'industrie minière est une ressource économique essentielle. En 2018, avec au total 1060 installations sur le territoire, le secteur minier contribue à 5% du PIB canadien (L'association minière du Canada, 2020). Toujours à l'échelle canadienne, les minières emploient 409 000 travailleurs de façon directe (extraction minière, fonte et traitement de fabrication) et 217 000 personnes de manière indirecte en 2018 (L'association minière du Canada, 2020). La même année, parmi les treize provinces et territoires du Canada, le Québec pointe au 2^e rang (9,98 milliards de dollars) de production minérale après l'Ontario (10 milliards de dollars) (L'association minière du Canada, 2020). Même si l'exploration et l'exploitation minière s'accroissent depuis les années 2000, l'industrie reste fortement dépendante du marché économique. Le marché du fer est un très bon exemple. À Fermont (ville située dans la région administrative de la Côte-Nord), le site de la mine du Lac Bloom est exploité par Cliffs Natural Resources entre 2011 et 2014, période durant laquelle le prix du fer atteint 146,72\$ la tonne (Simard & Brisson, 2013). La chute de la valeur du minerai de fer a significativement diminué son exploitation dans les années suivantes (Simard, 2018).

1.2.3 Impacts environnementaux et sociaux

Depuis sa création en 1880, la *Loi sur les mines* a évolué à de nombreuses reprises devant la nécessité de mettre à jour les normes environnementales (Boivin, 2005). Pendant des dizaines d'années, les minières n'avaient aucune obligation légale de restaurer les sites endommagés. Plusieurs mesures ont été adoptées à la fin du 20^e siècle (1987, 1991, 1998), mais ce n'est qu'en 2013 qu'une nouvelle réforme oblige les compagnies minières à fournir l'intégralité des garanties financières pour réaménager et restaurer les sites miniers après la fin des opérations (Guilbault & Trudeau, 2013). La vie d'une mine peut engendrer des dommages conséquents pour l'écosystème, que ce soit pendant la phase d'exploration, d'exploitation ou après la fin des opérations (Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2016). Au Québec, on recense 499 sites miniers abandonnés en 2017 (Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles, 2017) et selon le procédé de traitement des résidus, les problématiques associées sont variables. Les mines d'or, plus largement répandues en Abitibi-Témiscamingue, peuvent générer des minéraux sulfureux qui, lorsqu'ils sont oxydés, sont à l'origine de drainage minier acide (Aubertin *et al.*, 2002; Bussière *et al.*, 2005; Maqsoud *et al.*, 2016). Ce phénomène est extrêmement nocif pour l'environnement car il facilite la solubilisation d'éléments à pH faible comme certains métaux (LTD, 2004). Ce cocktail acide peut

alors être entraîné par les eaux de pluie, la fonte des neiges ou percoler dans le sol pour se retrouver dans les cours d'eau. Le drainage neutre contaminé est une autre source de contamination qui peut subvenir lorsque les sulfures ne sont pas oxydés et qu'il y a production d'acide sulfurique. Les métaux qui présentent une forte solubilité près d'un pH neutre (comme le cobalt, le nickel et le cuivre) sont alors susceptibles de se retrouver en excès dans les eaux de drainages miniers (Roy, 2019). Enfin, les accidents tels que les bris de digues de parcs à résidus constituent une troisième source de contamination. Bien qu'ils soient épisodiques, ces événements représentent souvent plusieurs milliers de litres qui se déversent dans l'environnement (Blais, 2019; Journet, 2013; Lévesque, 2014) et conduisent à la contamination directe des plans d'eau situés aux alentours. Dès lors que les éléments métalliques se retrouvent en excès, ils deviennent un stress toxique important pour la faune aquatique. Pour reprendre la célèbre citation de Paracelse (1537), « *Tout est poison, rien n'est poison : c'est la dose qui fait le poison* ». Les mécanismes de toxicité dans le milieu naturel sont nombreux et très complexes et ils peuvent s'observer sur l'ensemble de la chaîne trophique. Ainsi, on observe des impacts à partir des producteurs primaires (Cattaneo *et al.*, 2004; Laperrière *et al.*, 2007), jusqu'aux superprédateurs (Munkittrick *et al.*, 1991; Rajotte & Couture, 2002; Sherwood *et al.*, 2002a).

En plus des impacts environnementaux, de nombreux conflits existent et perdurent entre les minières et les populations autochtones. Au Québec comme dans d'autres provinces canadiennes, le principe de *free mining* est à la base de l'industrie. Ce principe fondateur est défini comme *le système de libre accès à la propriété et à l'exploitation de la ressource* (Laforce, 2011). Les compagnies minières sont donc libres d'acquérir un droit de propriété des ressources minérales pour un faible prix, de les explorer et de les exploiter (Lapointe, 2012). Cependant, ces principes s'opposent aux revendications territoriales des peuples autochtones. En plus des dommages environnementaux qui affectent largement le mode de vie traditionnel des communautés basé sur les ressources naturelles, la vie d'une minière impose des changements sociaux importants (Brisson *et al.*, 2017). Le fossé culturel est immense et les autochtones se sentent dépossédés de leurs biens. Certaines expériences passées, comme la menace de fermeture pesant sur Schefferville après la fin des opérations minières en 1982 (Simard & Brisson, 2016) montrent la fragilité de ces villes créées et organisées autour d'une activité minière. La création de conventions dans les années 1970, à savoir la *Convention de la Baie-James et du Nord québécois* (CBJNQ) et *Convention du Nord-Est Québécois* (CNEQ), permet notamment la reconnaissance de droits ancestraux, de droits politiques et économiques exclusifs et favorise l'affirmation identitaire (Rodon & Therrien, 2017). Concernant le secteur minier, les *Ententes sur les Répercussions et Avantages* (ERA) sont introduites pour favoriser la

collaboration, le soutien et la participation des organisations autochtones aux projets. Toutefois, les ERA soulèvent encore énormément de problèmes (Knotsch *et al.*, 2012) et tout comme les conventions, elles présentent des failles essentielles pour les communautés autochtones. Même si les négociations aboutissent fréquemment à des compensations financières directes et indirectes comme des possibilités d'emplois, les bénéfices sociaux et la santé sont encore trop souvent absents des discussions.

1.3 Sites d'étude

1.3.1 Le Québec nordique

Le Québec nordique peut se caractériser selon de nombreuses variables et donc aboutir à des définitions différentes (Hamelin, 2005b). Il convient alors, pour représenter le Nord dans son ensemble, de prendre en compte des critères environnementaux (comme les types de glace ou la végétation), des critères humains (population ou service aérien) et un critère fixe, la latitude. De façon générale, le Québec est composé dans sa grande majorité d'un territoire nordique (Figure 1.3) où la ressource prédominante est l'eau. Que ce soit dans les lacs, les rivières, les estuaires ou encore sous forme solide, l'eau recouvre 22% de la province (Gouvernement du Québec, 2014) et constitue un enjeu majeur dans le nord du Québec. Le pergélisol qui est défini comme la couche du sol qui reste gelée tout au long de l'année représente une composante essentielle de l'écosystème nordique. Sa dégradation progressive au cours des dernières décennies pose de nombreux problèmes tels que l'affaissement des infrastructures ou le relargage de gaz à effet de serre (Allard & K.-Séguin, 2007; Fortier *et al.*, 2011; Laurion *et al.*, 2010). Ces changements brutaux sont d'une ampleur sans précédent pour les habitats et les populations de ces régions nordiques.

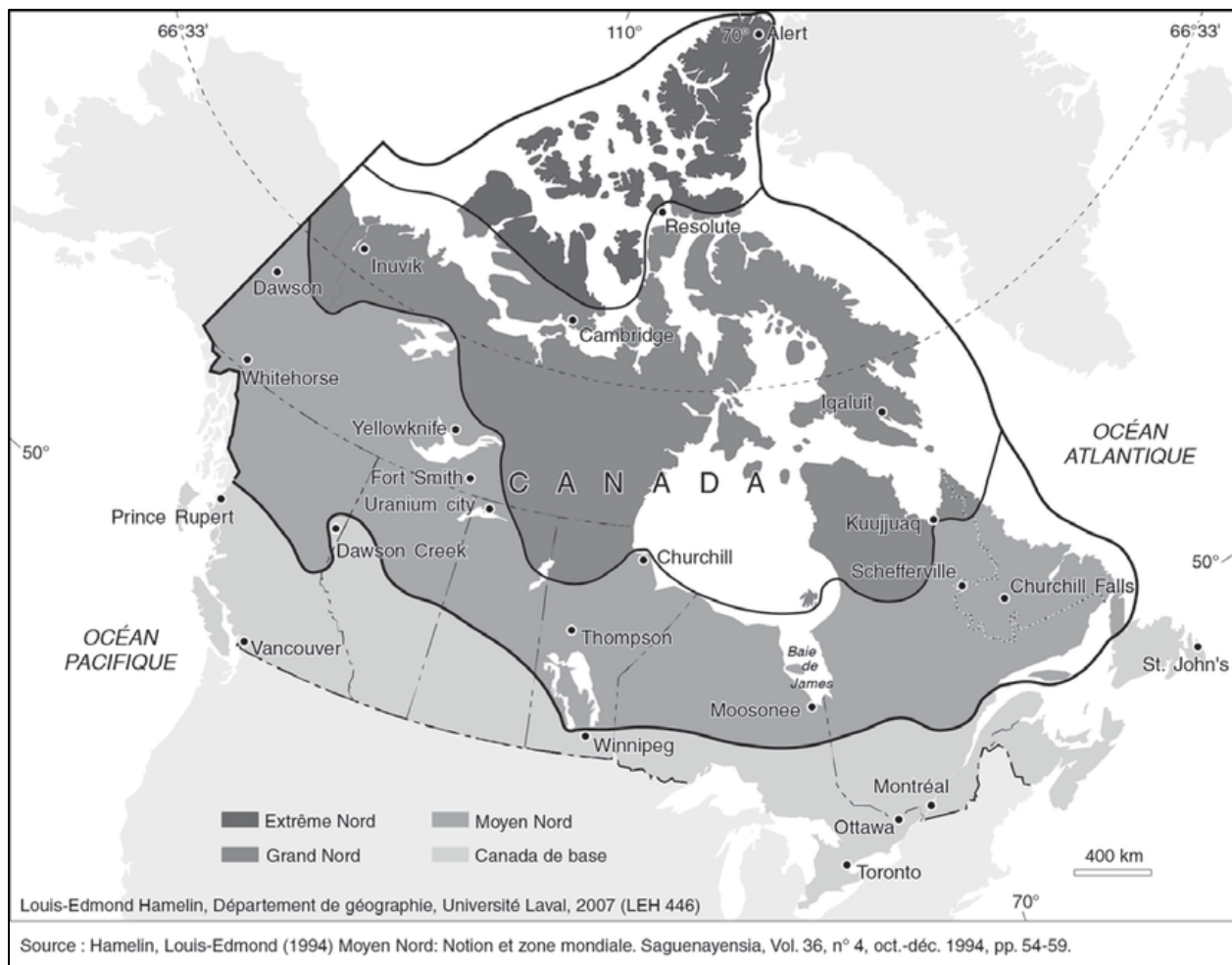


Figure 1.3 : Zones nordiques du Canada, divisées entre le Canada de base, le Moyen Nord, le Grand Nord et l'Extrême Nord, d'après Beaulé & De Coninck (2018).

1.3.2 Les territoires traditionnels

Bien avant l'arrivée des premiers Européens au Québec, les Premières Nations sillonnaient déjà le territoire depuis des centaines d'années (Institut Nordique du Québec, 2019). Au fur et à mesure du développement de projets nordiques, les populations se sont sédentarisées et la province compte aujourd'hui quatre nations autochtones au nord du 49^e parallèle : les Cris, les Naskapis, les Innus et les Inuits. Parmi ces peuples, certains ont des territoires clairement établis selon la CBJNQ et la CNEQ tandis que d'autres, comme les Innus, n'ont pas de territoires bien définis (Institut Nordique du Québec, 2019). Les communautés autochtones ont un mode de vie organisé autour des ressources environnementales et leur savoir traditionnel est transmis de génération en génération. Ainsi, les poissons, les mammifères marins et terrestres, les cultures et la cueillette sont à la base de leur alimentation depuis des centaines d'années (Fontaine *et al.*,

2008; Gagné *et al.*, 2012). En plus d'être de première nécessité, la pêche et la chasse sont également des ressources économiques, sociales et culturelles très importantes.

1.3.3 Fermont et Schefferville

Fermont et Schefferville sont toutes deux situées dans le Moyen Nord à la frontière entre le Québec et Terre-Neuve-et-Labrador. Fondées sur la fosse du Labrador qui offre un potentiel minier très important, ces deux villes font partie de la région administrative de la Côte-Nord et s'insèrent dans la municipalité régionale de comté de Caniapiscou (Ministère des Affaires municipales et de l'Habitation, 2010). Fermont est à la tête du bassin versant de la Caniapiscou qui s'étend sur 48 903 km² (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2020a). Sa superficie a été réduite de 39 089 km² en 1981 après la mise en place de la dérivation Laforge pour alimenter les centrales hydroélectriques (Figure 1.4). Avant cette date, la totalité des eaux s'écoulaient vers la baie d'Ungava et depuis la création du réservoir, 40% de cet écoulement a été perdu au profit du réservoir La Grande 4 et donc ultimement de la Baie-James (Hayeur, 2001; Jansson & Lidmar-Bergström, 2004).



Figure 1.4 : Carte du Québec nordique avec la dérivation Laforge, d'après Hayeur (2001). Le sens d'écoulement d'une partie des eaux du réservoir Caniapiscou vers le complexe La Grande est indiquée par une flèche.

La ville de Fermont (Figure 1.5) se situe à près de 15 km de la frontière avec le Labrador et est considérée comme la ville la plus nordique du Québec (52°47' de latitude nord et 67°05' de longitude ouest). À la limite entre la forêt boréale et la toundra, Fermont affiche un climat subarctique avec une température moyenne de -22,1°C en janvier et 13,5°C en juillet (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2020b). Au début des années 1950, la construction de nouvelles infrastructures, notamment de chemins de fer (Proulx, 2009), permet l'installation et le développement des activités minières dans le nord. En 1970, la Compagnie minière Québec Cartier (CMQC) débute les travaux de construction sur le site du Mont-Wright après avoir épuisé les stocks près de Gagnon (CLD de Caniapiscou, 2015a).

L'aménagement de la ville prend fin en 1974 (Simard & Brisson, 2013) et la CMQC exploite la mine du Mont-Wright pendant plus de trente ans. En 2006, la compagnie ArcelorMittal rachète la CMQC (devenant ArcelorMittal Exploitation minière Canada s.e.n.c (AMEM) en 2008) et marque un tournant pour l'exploitation minière à Fermont en fixant des objectifs de production bien plus importants (Messier-Moreau, 2014). La mine s'étale sur 24 km² ce qui en fait l'une des plus grandes d'Amérique du Nord et affiche une production 15 Mt de concentré en 2010 (Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles, 2010). En 2007, un nouveau projet minier voit le jour avec le site minier du Lac Bloom, situé à 13 km au nord de Fermont et à 10 km au nord de la mine du Mont-Wright. Consolidated Thompson devient le propriétaire du site et débute les travaux de construction en 2008. La minière est rachetée par Cliffs Natural Resources en 2011 qui exploite le site jusqu'en 2014. La société est condamnée à une amende de 7,5 millions de dollars pour avoir enfreint plusieurs normes environnementales (Gouvernement du Canada, 2014). Le site est alors repris en 2016 par Minerai de fer Québec, une filiale de Champion Iron, et l'exploitation du minerai a pu reprendre en 2018. Ces deux compagnies minières contribuent majoritairement à la production totale de fer au Québec qui est passée de 31 Mt en 2008 à 52 Mt en 2018 (L'association minière du Canada, 2020).



Figure 1.5 : Photo de la ville de Fermont entourée par le lac Daviault, juillet 2019. Source : archive personnelle.

À 226 km au nord de Fermont, Schefferville (54°48' de latitude nord et 66°49' de longitude ouest) est inaccessible par voie routière et les seuls moyens d'accès sont le train et l'avion ce qui en fait un territoire particulièrement isolé (Figure 1.6). Les saisons sont également rythmées par un climat subarctique avec une température moyenne de -23,3°C en janvier (Gouvernement du Canada, 2020a) et 13,8°C en juillet (Gouvernement du Canada, 2020b). Le potentiel minier très important de la région se développe dans les années 1950 sous l'impulsion de l'Iron Ore

Company of Canada (IOC) dans le but d'exploiter le minerai de fer (Boutet, 2012). Le fonctionnement d'une telle exploitation nécessite des travaux considérables tels que l'installation d'infrastructures pour loger les travailleurs, la construction d'un port à Sept-Îles ainsi que la mise en place d'une voie ferrée pour les relier (Simard & Brisson, 2016). La population est formée de travailleurs venus du Sud et de deux communautés autochtones déjà installées : les Naskapis de Kawawachikamach et les Innus de Matimekush-Lac-John (CLD de Caniapiscau, 2015b). Les relations demeurent extrêmement compliquées entre les allogènes et les autochtones qui sont largement affectés par ces nouvelles activités (Boutet, 2012; Simard & Brisson, 2016). Du côté des minières, IOC exploite les différents sites pendant près de trente ans et annonce l'arrêt des activités en 1982. Cet évènement constitue l'un des faits historiques les plus marquants au Québec puisque la totalité des habitants sont priés de quitter la région à ce moment. Après une longue bataille, les habitants retrouvent leurs logements mais l'abandon du site minier n'est pas sans conséquences pour l'environnement qui est largement transformé (Aebischer *et al.*, 2015; Laperrière *et al.*, 2007; Laperrière *et al.*, 2009). Avec la relance économique du marché du fer entre 2000 et 2010, deux compagnies reprennent l'exploitation minière à Schefferville : Tata Steel Minerals Canada (TSMC) et Labrador Iron Mine (LIM). Les opérations minières débutent en 2011 pour LIM mais s'arrêtent trois années plus tard, la compagnie ne pouvant faire face à la chute des prix du fer. TSMC est quant à lui toujours en opération depuis ses débuts en 2013 à travers le projet DSO (Direct Shipping Ore).



Figure 1.6 : Photo de Schefferville, entourée par les eaux du lac Knob, août 2019. Source : archive personnelle.

1.4 Biologie des poissons dans les climats froids

Les paramètres physico-chimiques des lacs situés dans des climats subarctiques ne permettent pas d'avoir une diversité de poissons telle que dans des climats plus chauds. Ainsi, dans notre zone d'étude, on retrouve communément quatorze espèces de poissons d'eau douce (Legendre & Legendre, 1984). Parmi ces quatorze espèces, nous avons capturé dix espèces : le meunier noir (*Catostomus commersonii*), le meunier rouge (*Catostomus catostomus*), le mené ou mulet de lac (*Couesius plumbeus*), la lotte (*Lota lota*), le grand corégone (*Coregonus clupeaformis*), le ménomini rond (*Prosopium cylindraceum*), l'omble de fontaine (*Salvelinus fontinalis*), le touladi (*Salvelinus namaycush*), le grand brochet (*Esox lucius*) et le chabot visqueux (*Cottus cognatus*). En raison d'un nombre d'échantillons trop faible, le chabot visqueux et la lotte n'ont pas été pris en compte dans ce projet.

1.4.1 Mené de lac (*Couesius plumbeus*)

Les menés de lac sont des petits poissons qui ont une aire de répartition très vaste, on les retrouve dans la majeure partie du Canada jusqu'au nord des États-Unis (Fuiman & Baker, 1981). Ils ont un cycle de vie court et sont la proie de nombreux prédateurs comme des poissons et des oiseaux piscivores (Gouvernement du Canada, 2019). Leur alimentation est essentiellement constituée de larves d'insectes aquatiques, de zooplancton et d'algues (Michaud *et al.*, 2010) ce qui les amène à fréquenter les zones peu profondes des lacs. Comme la majorité des poissons, la température de l'eau est un facteur déterminant pour la saison de reproduction qui s'étend généralement entre juin et juillet pour cette espèce dans une région septentrionale (Ahsan, 1966).

1.4.2 Meunier noir (*Catostomus commersonii*), meunier rouge (*Catostomus catostomus*)

Les meuniers sont largement répandus au Canada et dans le nord des États-Unis (Bernatchez & Giroux, 2012; Gagnon *et al.*, 1994). Il a été démontré que dans des climats subarctiques, les meuniers ont une croissance plus lente, un âge à maturité plus tardif et une longévité plus élevée que dans un climat méridional (Duchesne & Magnan, 1997). La maturité sexuelle étant dépendante de la taille plutôt que de l'âge, une longévité plus élevée semblerait être une adaptation retrouvée chez plusieurs espèces en climat froid pour atteindre le même nombre de cycles reproducteurs que des poissons ayant une croissance plus rapide (Duchesne & Magnan, 1997). Ce sont des poissons de fond, retrouvés dans une large gamme de profondeurs, qui se nourrissent presque exclusivement d'invertébrés benthiques. De ce fait, ils sont directement exposés aux contaminants présents dans le sédiment ce qui peut affecter leur condition ou leur reproduction (Munkittrick & Dixon, 1989; Urien *et al.*, 2018). Les meuniers ne souffrent presque pas de la pêche récréative ou de subsistance dans le nord et peuvent compétitionner avec d'autres espèces comme l'omble de fontaine lorsqu'ils utilisent les mêmes ressources (Tremblay & Magnan, 1991).

1.4.3 Grand corégone (*Coregonus clupeaformis*), ménomini rond (*Prosopium cylindraceum*)

Le grand corégone et le ménomini rond font partie de la sous-famille des *Coregoninae*, une des trois sous-familles de *Salmonidae*. Ces deux espèces sont largement répandues en Amérique du Nord et présentent des cycles de vie assez similaires. La reproduction est là aussi température-dépendante (Patrick *et al.*, 2013; Stewart *et al.*, 2007) et débute généralement peu avant l'hiver dans des écosystèmes nordiques. Comme pour les meuniers, le climat a une influence majeure

sur l'âge à maturité qui peut être deux fois plus élevé dans un environnement froid (Stewart *et al.*, 2007). Dans ce contexte, la survie est favorisée et l'effort reproductif est moins important (Morin *et al.*, 1982). Ce sont deux poissons opportunistes, leur régime alimentaire est habituellement composé d'invertébrés benthiques mais des petits poissons peuvent également faire partie de leur nourriture, surtout pour les corégones (MacPherson *et al.*, 2010; Qadri, 1961; Rawson, 1951). Le grand corégone peut atteindre des tailles plus conséquentes que le ménomini rond et fréquente des eaux plus profondes, ce qui tend à diminuer la compétition pour l'utilisation des ressources entre les deux espèces (MacPherson *et al.*, 2010). Il est également la cible d'une pêche commerciale et de subsistance bien plus importante que le ménomini rond qui est souvent moins abondant (Bernatchez & Giroux, 2012).

1.4.4 Omble de fontaine (*Salvelinus fontinalis*), touladi (*Salvelinus namaycush*)

L'omble de fontaine et le touladi sont deux espèces de la sous-famille des *Salmoninae* qui regroupe également les saumons et les truites. De façon générale, ce sont des poissons qui recherchent des eaux claires, fraîches et bien oxygénées. Naturellement, l'omble de fontaine et le touladi sont endémiques au nord des États-Unis et au Canada (Scott & Crossman, 1973) mais d'autres populations ont été introduites notamment en Europe centrale. L'omble de fontaine a une espérance de vie assez faible de l'ordre de cinq à huit ans pour les individus les plus âgés contrairement au touladi qui peut vivre plusieurs dizaines d'années, surtout dans des climats froids (Arvisais *et al.*, 2017). Tout comme les espèces précédentes, à des latitudes élevées la croissance est ralentie, l'espérance de vie augmente et la saison de reproduction est avancée. Même si l'omble de fontaine fréquente des eaux moins profondes que les touladis, le régime alimentaire est plutôt similaire et se constitue de crustacés, d'invertébrés benthiques, d'insectes, de petits poissons et même de petits mammifères pour les touladis (Scott & Crossman, 1973). Ces poissons sont tous deux extrêmement recherchés pour la pêche, à la fois commerciale, sportive et de subsistance (Bernatchez & Giroux, 2012; Scott & Crossman, 1973). En effet, ils représentent une part importante de l'alimentation pour les communautés autochtones dans les régions subarctiques. Néanmoins, ce sont deux espèces qui occupent un niveau élevé dans la chaîne alimentaire et de ce fait qui accumulent certains contaminants à travers leur alimentation. Les poissons des environnements nordiques sont particulièrement marqués par ce phénomène de bioamplification, notamment pour le mercure (Arvisais *et al.*, 2017; Lavigne *et al.*, 2010).

1.4.5 Grand brochet (*Esox lucius*)

Le grand brochet a une répartition holarctique, on le retrouve en Amérique du Nord et dans une vaste partie de l'Eurasie (Craig, 2008). Le cycle de vie du brochet est fortement influencé par des facteurs biotiques et abiotiques tels que la température et la transparence de l'eau, l'abondance et le type de proies ou encore la compétition avec d'autres espèces (Casselman & Lewis, 1996; Margenau *et al.*, 1998). Les brochets préfèrent les zones herbeuses peu profondes pour assurer leur reproduction entre la fin du printemps et le début de l'été (Craig, 2013). Dans des environnements plus froids, l'allocation d'énergie vers la reproduction est souvent retardée au profit de la croissance dans les deux premières années (Craig, 2013). Pouvant vivre jusqu'à cinquante ans (Craig, 2013), il se situe au sommet de la chaîne alimentaire ce qui en fait une espèce clé pour la régulation des populations de poissons, y compris sur sa propre espèce à travers le cannibalisme et la compétition (Craig, 2008). Les brochets sont piscivores pour la majorité de leur vie mais peuvent aussi se diriger vers d'autres proies comme des invertébrés benthiques, des petits mammifères ou même des oiseaux. À cet égard, plusieurs études ont démontré que les brochets accumulent de nombreux éléments toxiques à travers leur régime alimentaire (Burreau *et al.*, 2004; McFarlane & Franzin, 1980; Wren *et al.*, 1983).

1.5 Impact des éléments métalliques et non métalliques

Les éléments métalliques et non métalliques sont naturellement présents dans l'environnement depuis l'origine terrestre. Parmi eux, certains sont essentiels à la vie tandis que d'autres sont dits non essentiels. Au cours de l'évolution, les poissons se sont adaptés à travers des mécanismes de transport, de régulation et de détoxification de ces éléments (Wood *et al.*, 2011a). Cependant, les activités anthropiques des deux derniers siècles ont considérablement modifié les écosystèmes et ont intensifié les apports de contaminants dans les milieux aquatiques.

1.5.1 Biodisponibilité des métaux et voies de contamination

La biodisponibilité des métaux est majoritairement dépendante de la spéciation d'un métal, qui se définit comme la distribution d'un élément parmi plusieurs formes chimiques dans un environnement (Templeton *et al.*, 2000). C'est une notion essentielle dans les études d'écotoxicologie puisque la toxicité d'un élément est en partie expliquée par la spéciation, en plus d'autres facteurs comme la dose d'exposition (de Paiva Magalhães *et al.*, 2015). De nombreux paramètres environnementaux tels que le pH, la présence de matière organique dissoute, la dureté de l'eau ou encore la force ionique du milieu influencent la spéciation d'un élément et donc,

sa biodisponibilité. Afin d'étudier ces aspects, plusieurs modèles ont été développés pour prédire la biodisponibilité d'un métal et la toxicité potentielle. Le modèle de l'ion libre ou *Free Ion Activity Model* (FIAM) propose que l'assimilation d'un métal peut être étudiée selon la seule concentration d'ion métallique libre (Campbell, 1995) plutôt que la concentration totale. Le modèle du ligand biotique ou *Biotic Ligand Model* (BLM) complète le FIAM puisqu'en plus de considérer la biodisponibilité des métaux, le modèle a été développé pour estimer la toxicité des métaux pour les organismes aquatiques selon les sites d'action (Di Toro *et al.*, 2001; Paquin *et al.*, 2000; Santore *et al.*, 2001). De façon générale, le BLM examine la complexation possible des métaux avec des ligands ainsi que la compétition des métaux avec les cations sur les sites d'action. Un autre aspect permettant de décrire la spéciation des métaux et donc la toxicité induite réside dans la classification formulée par Nieboer & Richardson (1980) qui distingue les éléments de classe A, de classe B et les éléments intermédiaires. Ainsi, les métaux de classe A se lient préférentiellement à des ligands avec de l'oxygène, les métaux de classe B à des ligands azotés ou soufrés et les métaux intermédiaires se situent entre les deux classes. Cependant, cette classification est parfois controversée en raison du nombre important d'éléments classés comme intermédiaires (Wood, 2011). Enfin, plus récemment, le modèle de répartition subcellulaire ou *Subcellular Partitioning Model* (SPM) propose d'examiner le fractionnement subcellulaire d'un métal et la toxicité associée à la prise en charge des métaux (Wang & Rainbow, 2007).

Comme discuté dans Couture & Pyle (2011), il reste très difficile d'établir l'importance relative de la respiration et de l'alimentation dans la contamination métallique puisque là aussi, cela dépend d'une multitude de paramètres (Figure 1.7). En plus des aspects liés à la biodisponibilité, l'assimilation ou non d'un élément est aussi dépendante de la physiologie de chaque espèce (p. ex. respiration et ventilation, taux d'alimentation, type de proies consommées, métabolisme digestif). D'autres facteurs comme la saisonnalité (Audet & Couture, 2003; Levesque *et al.*, 2002) et l'écologie propre à chaque espèce (Banks *et al.*, 1999; Power *et al.*, 2002) sont essentiels à prendre en compte.

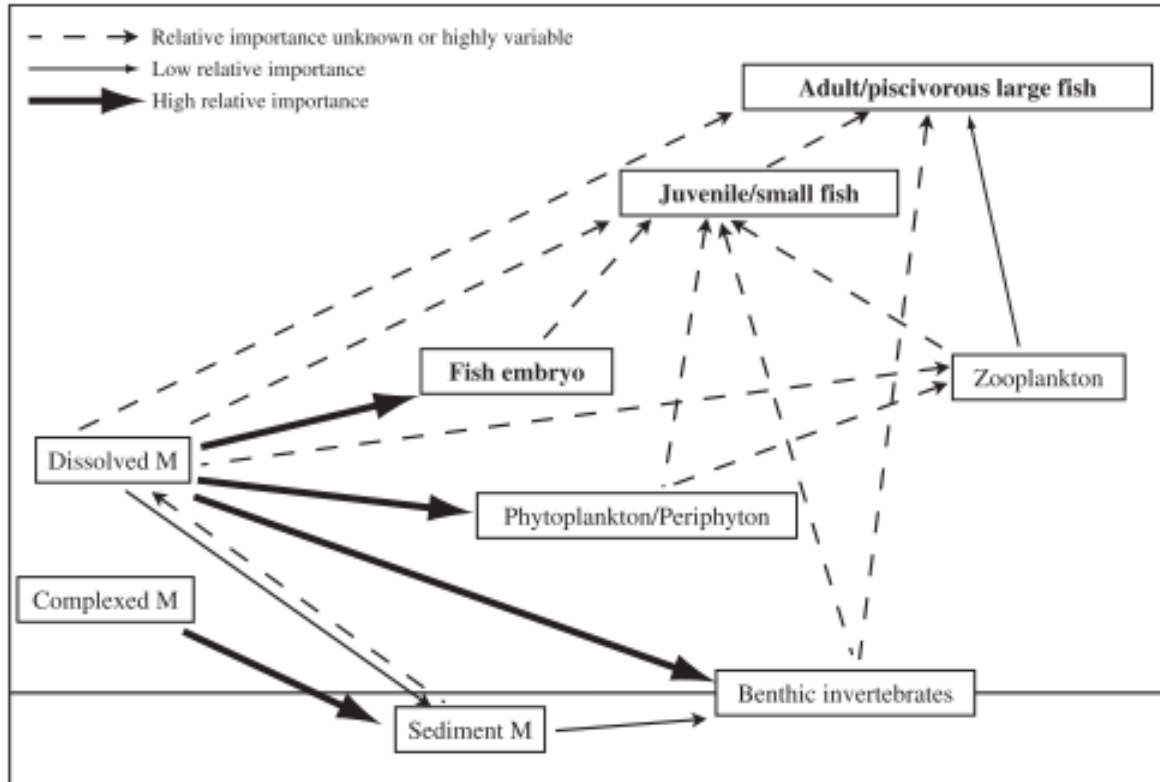


Figure 1.7 : Illustration schématique des sources de contamination métallique pour les poissons. La largeur des flèches représente l'importance relative de chacune des sources pour les différents réseaux trophiques. Les embryons de poissons ne présentent aucune activité alimentaire et peuvent uniquement être contaminé à travers l'eau. Le zooplancton ne représente pas un facteur de contamination significatif pour les poissons piscivores selon les auteurs. Les autres sources de métaux pour les poissons juvéniles et les adultes peuvent grandement varier, d'après Couture & Pyle (2011) .

1.5.2 Éléments essentiels et non essentiels

L'essentialité ou non de certains éléments se pose encore pour les poissons (Wood *et al.*, 2011a) et c'est une notion importante puisque ces éléments n'empruntent pas les mêmes voies de régulation ou de détoxification selon leurs rôles. Les éléments essentiels (comme le cobalt (Co), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le sélénium (Se) et le zinc (Zn)) sont nécessaires au bon fonctionnement de réactions métaboliques, en quantité de traces. Dans nombre de cas, ils agissent en tant que cofacteurs ou parties de cofacteurs de protéines (surtout le Zn), mais peuvent aussi participer à la chaîne de transport d'électrons (Cu, Fe) ou encore être un composant d'acide aminé (Se) (Goutte *et al.*, 2015; Wood *et al.*, 2011a). Néanmoins, lorsqu'ils sont présents en excès, les éléments essentiels peuvent avoir des effets néfastes sur la santé des poissons (Figure 1.8). Des concentrations élevées de Ni et de Cu retrouvées dans le foie de poissons provenant de lacs contaminés suggèrent que l'homéostasie

est surpassée à un certain point (Rajotte & Couture, 2002). Contrairement aux éléments essentiels, les éléments non essentiels (ex. aluminium (Al), arsenic (As), cadmium (Cd), mercure (Hg), plomb (Pb)) sont nocifs pour les poissons, parfois à très faibles concentrations (Figure 1.8). Selon les connaissances actuelles, ils ne jouent aucun rôle particulier au sein des organismes et leur absorption ne présente habituellement aucun bénéfice. Les mécanismes de régulation et de détoxification des éléments essentiels permettent d'éviter la bioaccumulation de ces éléments dans les tissus par la prise en charge active et l'élimination. Bien que des systèmes similaires s'observent pour les éléments non essentiels (p. ex. le rôle des métallothionéines et du glutathion dans la détoxification du Cd (Ochi *et al.*, 1988)), les mécanismes de régulation des éléments essentiels ne s'appliquent généralement pas aux éléments non essentiels qui peuvent s'accumuler dans plusieurs tissus comme le foie, le muscle ou les cæca pyloriques (Gauthier *et al.*, 2009; Rajotte & Couture, 2002).

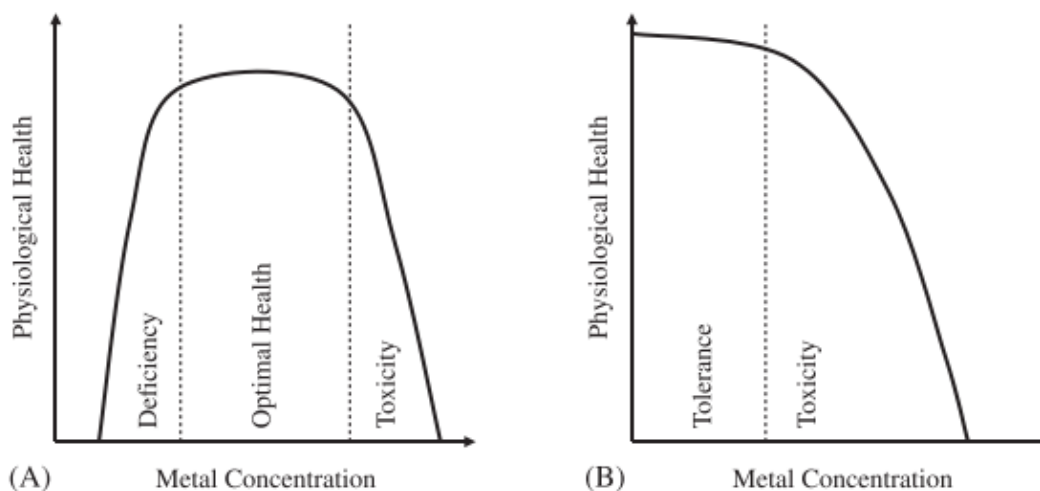


Figure 1.8 Diagrammes conceptuels illustrant les différences dans les relations dose-réponse sur la santé de l'organisme entre (A) les métaux essentiels et (B) les métaux non essentiels, d'après Wood *et al.* (2011a).

1.5.3 Condition et croissance

Les indices morphométriques ou indices de condition estiment la santé générale d'un poisson. Une condition élevée reflète de bonnes réserves énergétiques (généralement sous forme lipidique) qui sont disponibles pour les différentes demandes énergétiques. Au contraire, une condition faible démontre soit une diminution des disponibilités alimentaires, soit l'augmentation des demandes énergétiques, ce qui est notamment le cas lorsque des poissons contaminés dépensent beaucoup d'énergie pour la détoxification. L'indice de condition de Fulton (Équation

1.1) ou *Fulton's condition factor* (FCF) est un indice d'embonpoint fréquemment utilisé pour estimer la santé des poissons.

$$FCF = \frac{P_t}{L_f^3} * 100$$

Équation 1.1 : Calcul de l'indice de condition de Fulton (FCF) avec P_t = masse totale du poisson (g); L_f = longueur à la fourche du poisson (cm).

Plusieurs études de terrain démontrent que des organismes issus de lacs contaminés (Cd, Cu, Ni, Zn) présentent une moins bonne condition que des poissons provenant de sites non contaminés (Audet & Couture, 2003; Eastwood & Couture, 2002; Laflamme *et al.*, 2000; Levesque *et al.*, 2002). De plus, des études sur la perchaude démontrent que les individus issus de lacs contaminés sont moins tolérants aux variations saisonnières (Couture, 2007) qui affectent directement l'indice d'embonpoint. La condition est en partie expliquée par des variables naturelles comme l'abondance de proies, la prédation ou la compétition. La perchaude est un poisson tolérant aux contaminants ce qui peut lui procurer un avantage compétitif sur les autres espèces. La différence d'embonpoint entre les saisons est amplifiée dans les lacs contaminés suggérant l'idée que les poissons exploitent cet avantage mais aussi qu'ils supportent moins bien la période hivernale. Enfin, comparés aux lacs de référence, les lacs contaminés semblent produire des individus qui grandissent plus vite mais qui meurent plus vite également (Couture & Pyle, 2008). Considérant les stratégies de vie des espèces dans un milieu subarctique, les impacts d'une contamination minière pourraient s'avérer néfastes pour les populations de poissons.

L'indice hépatosomatique (Équation 1.2) ou *hepatosomatic index* (HSI) est un autre indice biométrique couramment calculé pour estimer la condition des poissons.

$$HSI = \frac{P_f}{P_t} * 100$$

Équation 1.2 : Calcul de l'indice hépatosomatique (HSI) avec P_f = masse du foie du poisson (g); P_t = masse totale du poisson (g).

Certains travaux montrent que le HSI diminue pour des poissons issus d'un lac contaminé au Hg (Larose *et al.*, 2008) tandis que d'autres ne démontrent aucune corrélation entre la contamination métallique et le HSI (Couture & Rajotte, 2003). Il semble que les résultats de cet indice et son interprétation soient dépendants de la saison d'échantillonnage des poissons (Audet & Couture, 2003) mais aussi de la physiologie des espèces. En effet, le HSI est un indice de condition pertinent pour les espèces qui accumulent des réserves énergétiques dans le foie comme la

morue (Lambert & Dutil, 1997), par contre, chez les espèces où les lipides ne sont que très peu ou pas stockés dans le foie comme la perchaude, le HSI ne présente pas d'intérêt particulier pour évaluer la condition des poissons (Eastwood & Couture, 2002). Enfin, la contamination métallique peut également avoir des effets indirects sur la croissance des poissons en affectant leur réseau trophique. Lorsque la contamination affecte la structure des communautés benthiques (invertébrés, larves d'insectes ou crustacés) sur lesquelles se nourrissent certains poissons, cela réduit la disponibilité de leurs ressources alimentaires habituelles (Gauthier *et al.*, 2009; Sherwood *et al.*, 2002a). Les poissons benthivores sont parfois incapables d'adapter leur régime alimentaire vers d'autres proies (zooplancton ou petits poissons) ce qui les conduit vers un goulot d'étranglement ou *energetic bottleneck* (Sherwood *et al.*, 2002b). De plus, même si la prise alimentaire n'est pas affectée, on peut observer une diminution de l'efficacité de conversion énergétique chez des poissons contaminés (Sherwood *et al.*, 2000). À l'inverse, des effets positifs peuvent aussi être observés lorsque les prédateurs et compétiteurs sont touchés par la toxicité des éléments métalliques et non métalliques.

1.5.4 Stress oxydant

Le stress oxydant est l'un des effets de la toxicité des métaux les plus connus et documentés. Les espèces réactives de l'oxygène ou *reactive oxygen species* (ROS) sont des produits naturels de la voie aérobie chez les organismes eucaryotes (Winston & Di Giulio, 1991). En situation d'homéostasie, la production de ROS (Figure 1.9) est régulée par deux systèmes de défense qui sont l'activité d'enzymes antioxydantes tels que la superoxyde dismutase (SOD), la catalase (CAT) et la glutathion peroxydase (GPx) et l'action des molécules antioxydantes comme le glutathion réduit (GSH) (Di Giulio *et al.*, 1989; Lackner, 1998; Livingstone, 2001). Les principaux ROS sont l'anion superoxyde (O_2^-), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le radical hydroxyle ($\bullet OH$) (Van der Oost *et al.*, 2003; Winston & Di Giulio, 1991), ils sont extrêmement instables et toxiques pour les organismes. Le stress oxydant résulte du déséquilibre entre les capacités antioxydantes de l'organisme et les ROS accumulés qui sont trop nombreux pour que la machinerie cellulaire puisse les réguler. Globalement, les métaux participent de deux façons à la production de ROS (Sevcikova *et al.*, 2011). Certains éléments comme le Fe, le Cu, ou le Cr génèrent des ROS à travers leur potentiel redox alors que le Hg, le Pb, le Cd ou le Ni affectent directement les mécanismes antioxydants. La littérature rapporte que l'activité de la SOD, de la CAT et de la GPx augmentent après une exposition aux métaux (Craig *et al.*, 2007; Defo *et al.*, 2014; Fadhloui & Couture, 2016; Hansen *et al.*, 2006). Cependant, les résultats inverses sont parfois constatés avec par exemple une baisse de l'activité de la SOD après une exposition au Cu (Vutukuru *et al.*,

2006). Ces différences observées suggèrent que la réponse au stress toxique est transitoire et que l'activité mesurée reflète à la fois la défense antioxydante face à l'accumulation de ROS et l'inhibition directe des mécanismes enzymatiques par la contamination (Wood *et al.*, 2011a). Lorsque le système antioxydant n'est pas capable d'éliminer l'excès de ROS, le stress oxydant peut induire des dommages oxydatifs comme la peroxydation lipidique, la dégradation de protéines et des dommages à l'ADN (Halliwell, 1999). Le malondialdéhyde (MDA) est un des produits issus de la peroxydation lipidique fréquemment utilisé pour estimer les dommages oxydatifs d'une contamination métallique. De très nombreuses études montrent une augmentation de la concentration de MDA après une exposition aux métaux et métalloïdes dont le Ni, le Cd (Fadhlaoui & Couture, 2016), le Fe (Desjardins *et al.*, 1987), le Cu (Vutukuru *et al.*, 2006), le Hg (Berntssen *et al.*, 2003), le Pb (Sanders *et al.*, 2009) et l'As (Allen *et al.*, 2004). Il est important de préciser que les études de laboratoire permettent d'attribuer plus facilement les effets observés, ici la peroxydation lipidique, à un ou plusieurs éléments identifiés, comparé aux études de terrain où les explications peuvent être multifactorielles en raison de la complexité environnementale. Les dommages oxydatifs peuvent également être estimés à partir de dommages à l'ADN, notamment la guanosine qui semble particulièrement sensible à l'oxydation (Lackner, 1998). La réparation de l'ADN endommagé produit des espèces oxydées de la guanine dont la 8-hydroxy-2'-désoxyguanosine (8-OHdG) qui peut également être mesurée pour estimer les dommages oxydatifs à l'ADN. Alak *et al.* (2018) ont démontré que des truites arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) alimentées avec une nourriture contaminée au Cu expriment une augmentation de la 8-OHdG dans le cerveau. Dans le milieu naturel, l'impact du stress oxydant semble être associé au comportement des poissons. En effet, Negrato *et al.* (2013) indique que chez une même espèce de poissons, les mâles produisent plus de 8-OHdG que les femelles car pendant la saison de reproduction ils passent plus de temps au contact du sédiment qui est plus contaminé que la colonne d'eau.

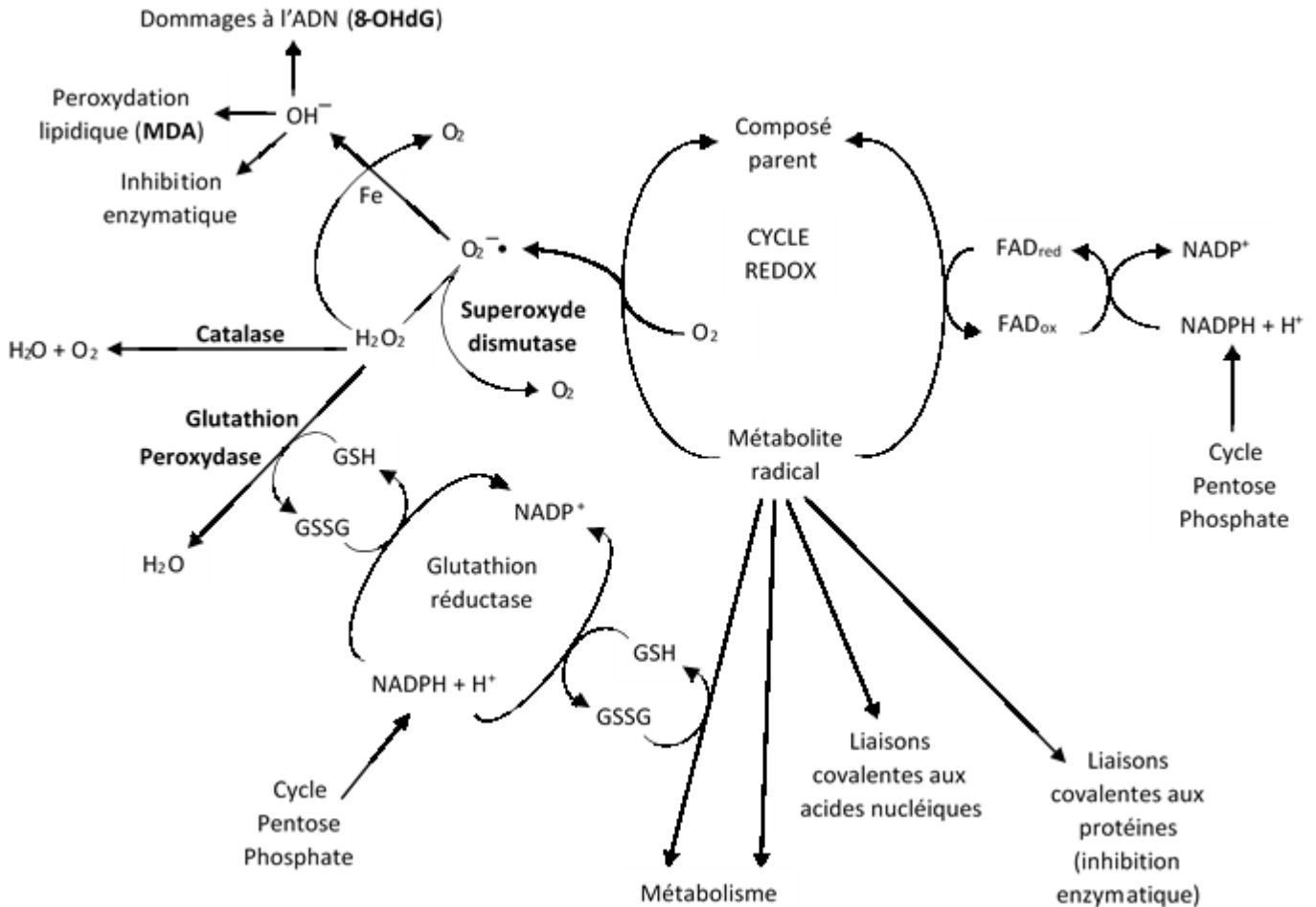


Figure 1.9 : Schéma synthétique de la production d'espèces réactives de l'oxygène ou *reactive oxygen species* (ROS) et des mécanismes de défense antioxydants. Les biomarqueurs à l'étude dans ce mémoire sont identifiés en caractère gras. Adapté de Di Giulio et al. (1989).

1.5.5 Reproduction

L'exposition à des éléments métalliques et non métalliques induit aussi des effets sur la reproduction des poissons. L'indice gonadosomatique (Équation 1.3) ou *gonadosomatic index* (GSI) est une méthode rapide pour estimer la maturité sexuelle des poissons.

$$GSI = \frac{P_g}{P_t} * 100$$

Équation 1.3 : Calcul de l'indice gonadosomatique (GSI) avec P_g = masse des gonades du poisson (g); P_t = masse totale du poisson (g).

Par exemple, une exposition au méthylmercure (MeHg) diminue significativement le GSI chez plusieurs espèces de poissons (Drevnick & Sandheinrich, 2003; Friedmann *et al.*, 1996; Kirubakaran & Joy, 1992). L'estimation du GSI fonctionne particulièrement bien pour les espèces

d'eaux froides qui synchronisent le développement de leurs gonades comme dans les milieux nordiques (Flores *et al.*, 2019). Le Hg est largement étudié depuis plusieurs décennies et il a été démontré que la contamination au Hg affecte plusieurs sites de l'axe reproducteur, à savoir l'hypothalamus, l'hypophyse et les gonades (Crump & Trudeau, 2009). Les effets observés en laboratoire incluent la réduction des organes reproducteurs, la diminution de la circulation de stéroïdes et de la production de gamètes ou encore une dégénérescence des neurones hypothalamiques (Crump & Trudeau, 2009). Parmi les éléments essentiels, le Se est connu pour avoir des effets toxiques et tératogènes sur les jeunes stades de vie, surtout pour les espèces ovipares (Janz *et al.*, 2010; Luoma & Presser, 2009). Plusieurs types de malformations (squelette, crâne, nageoires) des embryons ont été observés chez des espèces de poissons comme le meunier noir, le grand brochet ou les salmonidés qui sont particulièrement sensibles au Se (Lemly, 1993a), ce qui peut conduire à une diminution du recrutement des juvéniles (Wood *et al.*, 2011a). Par ailleurs, le Se peut avoir une relation antagoniste avec le Hg dans certains cas, ce qui peut conduire à une déficience de cet élément (Khan & Wang, 2009). D'autres impacts ont été documentés pour des expositions au Ni, à l'Al, au Cd, ainsi qu'à l'As (Wood *et al.*, 2011a; Wood *et al.*, 2011b). Par exemple, une exposition chronique à l'Al à pH acide peut provoquer un retard de maturation des oocytes ou de l'ovulation (Vuorinen *et al.*, 2003; Vuorinen *et al.*, 1990). Dans leur étude, Lizardo-Daudt & Kennedy (2008) ont exposé des œufs de truites arc-en-ciel au Cd et ont observé une éclosion prématurée aux plus faibles concentrations (0,05 et 0,25 µg/L) et retardée à la plus forte concentration (2,50 µg/L). Néanmoins, l'ensemble des effets décrits sur la reproduction s'étudient très souvent en laboratoire et ne sont pas nécessairement applicables dans le milieu naturel où beaucoup d'autres variables environnementales entrent en jeu.

1.5.6 Bioamplification

La bioamplification (en anglais *biomagnification*) représente une augmentation de la concentration d'un élément au fur et à mesure que l'on s'élève dans la chaîne alimentaire. Le Hg est sûrement l'un des contaminants les plus étudiés pour sa tendance à se bioaccumuler et à se bioamplifier via le transfert trophique (Chételat *et al.*, 2015). Sous sa forme méthylée (MeHg), la biodisponibilité du Hg augmente (Goutte *et al.*, 2015) et il devient plus long à détoxifier que sous sa forme inorganique (Kidd *et al.*, 2012). Les concentrations de Hg retrouvés dans les superprédateurs dépassent souvent la limite fixée pour la consommation humaine (0,5 mg/kg) (Gouvernement du Canada, 2018a). C'est particulièrement vrai pour des poissons comme le touladi ou le grand brochet qui ont de longues durées de vie et qui se nourrissent le plus souvent de poissons contenant des concentrations élevées de Hg. À part le Hg, quelques études

démontrent une bioamplification du Se (Luoma & Presser, 2009) et dans de très rares cas du Cd (Croteau *et al.*, 2005) mais ce sont des évènements moins fréquents et qui nécessitent des conditions environnementales très particulières.

1.6 Travaux effectués à ce jour

Il n'existe que très peu de documentation sur les impacts écotoxicologiques des activités minières dans les environs des deux villes nordiques étudiées dans le cadre de mon projet. Même si Fermont et Schefferville ont fait l'objet de plusieurs études concernant les effets des minières sur la société (Simard & Brisson, 2013; Simard & Brisson, 2016), peu de travaux ont été réalisées sur la faune et en particulier l'ichtyofaune. Seulement quelques projets se sont intéressés à l'évaluation des données paléolimnologiques à Fermont (Jacques *et al.*, 2020) et Schefferville (Aebischer *et al.*, 2015; Laperrière *et al.*, 2007). La plupart des données existantes dans ces régions proviennent de rapports réalisés par des firmes de génie-conseil (comme Génivar ou WSP) pour des études de suivi des effets sur l'environnement ou des études d'impacts sur l'environnement. Néanmoins, ces documents sont parfois difficiles d'accès et ne présentent pas un compte-rendu détaillé des effets d'une contamination métallique sur la santé des poissons. Généralement, on y retrouve des concentrations de métaux dans l'eau et les sédiments ainsi que des mesures biométriques (comme la longueur, le poids ou la condition) ou écologiques (comme la biodiversité, l'abondance ou les distributions de fréquence de longueur et d'âge) pour les poissons.

1.7 Objectifs du projet

Ce projet de maîtrise s'intéresse aux impacts écotoxicologiques des activités minières sur la santé des poissons dans le nord du Québec. Pour cela, deux lacs proches des opérations minières (Lac Cherny à Fermont et Lac Houston à Schefferville) et un lac directement touché par les exploitations passées dans la région de Schefferville (Lac Denault) ont été échantillonnés pendant l'été 2019. Les résultats observés dans ces trois lacs sont comparés à un lac référence (Lac Perroche) dont le bassin versant est vierge de toute activité minière. Des échantillons d'eau et de sédiments ont été prélevés et un maximum de vingt individus par espèce de poisson ont été capturés dans chaque plan d'eau. Les données biométriques ont été mesurées pour chaque poisson et des structures permettant d'estimer l'âge des individus (écailles, otolithes, os operculaire) ont été prélevées. Les analyses élémentaires ont été conduites sur les échantillons d'eau, de sédiments ainsi que sur cinq tissus de chaque poisson (foie, muscle, cæca pyloriques,

rein, branchie) en plus de leur contenu stomacal. Enfin, cinq biomarqueurs des capacités antioxydantes (SOD, CAT et GPx) et du stress oxydant (MDA et 8-OHdG) ont été analysés dans le foie de chaque poisson. À l'aide de ces données, ce projet de maîtrise comporte quatre objectifs majeurs :

- (1) quantifier les concentrations de quatorze éléments (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, et Zn) dans l'eau, les sédiments ainsi que dans cinq tissus de poissons (foie, muscle, branchie, cæca pyloriques, rein) en plus du contenu stomacal,
- (2) investiguer l'importance relative de l'alimentation et de la respiration dans la contamination,
- (3) évaluer les effets d'une potentielle contamination à travers des indices de condition (FCF, HSI et GSI) ainsi que des biomarqueurs des capacités antioxydantes (CAT, SOD et GPx) et du stress oxydant (MDA et 8-OHdG) dans le foie des poissons,
- (4) fournir des informations essentielles pour les communautés autochtones des secteurs étudiés pour qui les poissons représentent une ressource essentielle au mode de vie traditionnel.

Les éléments analysés dans ce projet ont été ciblés selon des études et rapports réalisés par des firmes de génie-conseil dans les secteurs d'intérêts, en plus de notre collaboration avec Minerai de fer Québec. La quantification de ces quatorze éléments est effectuée sur plusieurs tissus afin d'évaluer l'influence de l'alimentation (contenu stomacaux, cæca pyloriques) et de la respiration (branchie) dans la contamination des poissons. Le foie et le rein sont deux organes essentiels pour l'accumulation des contaminants et la détoxification tandis que le muscle permet de renseigner sur les risques liés à la consommation humaine. Enfin, la comparaison des concentrations mesurées dans chaque tissu permet d'investiguer l'organotropisme des éléments.

Dans le cadre de ce mémoire présenté sous forme d'article, les concentrations élémentaires déterminées dans le foie sont les seules données de métaux traces qui sont traitées dans le chapitre suivant. L'analyse détaillée des relations entre les concentrations élémentaires selon les tissus, que ce soit pour une même espèce de poisson entre plusieurs sites, ou bien parmi plusieurs espèces dans un même lac fera l'objet de prochaines publications. Pour les fins de l'article présenté dans ce manuscrit, les problématiques associées à l'organotropisme des éléments ne sont donc pas traitées puisque cela dépasse le cadre de l'article inséré dans ce mémoire de maîtrise. Néanmoins, l'ensemble des concentrations mesurées dans les branchies, le muscle, les cæca pyloriques, le rein et les contenus stomacaux, qui permettent de compléter le second objectif, peuvent être consultées en « Annexe » et seront investiguées dans des

travaux ultérieurs. De la même façon, les concentrations déterminées dans le muscle des poissons ne sont pas présentées dans l'article, mais les données sont recueillies pour informer les communautés et répondre au quatrième objectif de ce projet.

2 ASSESSING THE IMPACTS OF MINING ACTIVITIES ON FISH HEALTH IN NORTHERN QUEBEC

ÉVALUATION DE L'IMPACT DES ACTIVITÉS MINIÈRES SUR LA SANTÉ DES POISSONS ET LEUR ENVIRONNEMENT DANS LE NORD DU QUÉBEC

Fontaine, A.¹; Martyniuk, M.A.C.¹; Couture, P.¹

¹ *Institut National de la Recherche Scientifique, centre Eau-Terre-Environnement, Québec, Canada*

Titre de la revue ou de l'ouvrage où l'article sera soumis :

In preparation for submission to the Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences

Contribution des auteurs :

Anthony Fontaine : Planification et réalisation des travaux de terrain, analyse des échantillons et des données, interprétation, rédaction du manuscrit; **Mackenzie Anne Clifford Martyniuk** : Planification et réalisation des travaux de terrain, participation à l'analyse des échantillons de métaux, révision du manuscrit; **Patrice Couture** : Planification, gestion et supervision du projet; participation à certains travaux de terrain; révision du manuscrit

2.1 Abstract

For several decades, Northern Québec has been coveted by many mining companies for its mineral resources, leading too often to metal contamination of aquatic food webs. However, research documenting the effects of toxic stress on fish health in a subarctic environment remains limited. In this study, one lake directly affected in the Schefferville area (Lake Denault), two lakes close to mining facilities (Lake Cherny in Fermont and Lake Houston in Schefferville) and one reference lake (Lake Perroche) were sampled for water, sediment and fish. A total of six species grouped in three sub-families were collected including *Catostominae* (White sucker *Catostomus commersonii* and Longnose sucker *Catostomus catostomus*), *Coregoninae* (Lake whitefish *Coregonus clupeaformis* and Round whitefish *Prosopium cylindraceum*) and *Salmoninae* (Brook charr *Salvelinus fontinalis* and Lake charr *Salvelinus namaycush*). Concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, and Zn were determined in liver. To assess general fish health, condition indices (FCF, HSI and GSI) were estimated and biomarkers of antioxidant capacities (CAT, SOD and GPx) as well as oxidative stress (8-OHdG and MDA) were measured in liver. Fish sampled in the Schefferville area exhibited generally higher trace element concentrations and a lower condition than in Fermont. *Salmoninae* collected in Lake Houston displayed a significantly lower condition and higher hepatic concentrations of Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb and Zn than *Salmoninae* captured at the reference site. Fish sampled in Lake Denault also exhibited higher liver element concentration, especially for Mn and Se than fish from other lakes. Moreover, contamination differed among sub-families, with *Coregoninae* and *Catostominae* being more susceptible to Mn contamination while *Salmoninae* showed significant Se bioaccumulation. Although Mn appears to be well regulated throughout growth, our results suggest that its bioaccumulation induced an increase in CAT activity and 8-OHdG concentrations in *Catostominae* and an increase of SOD activity in *Coregoninae*. On the other hand, Se bioaccumulation was positively correlated with SOD activity and 8-OHdG concentrations, suggesting a prooxidant role of Se in excessive concentrations. Considering the particular biology of these fish, our observations suggest that long-term negative impacts on fish populations could be present in Schefferville.

Keywords: fish, metal contamination, oxidative stress, Fermont, Schefferville, mines

2.2 Introduction

The Labrador Trough is a region of Middle-Northern Québec well known for its mining potential, especially iron (Simard, 2018). The first mining operations began in Schefferville in the 1950s under the impulsion of the Iron Ore Company of Canada (IOC) (Boutet, 2012). In Fermont, the development of the first exploitation sites started in 1970 with the Compagnie minière Québec Cartier (CMQC) (CLD de Caniapiscau, 2015a). Since then, several companies have come and gone in the two regions, and this succession has had a major impact on the environment, particularly on the aquatic environment. Extraction and exploitation processes lead to the formation of mine tailings which, if they end up in the environment, can be toxic to aquatic fauna even after the end of mining operations (Aebischer *et al.*, 2015; Couture, 2007; Gauthier *et al.*, 2011; Laperrière *et al.*, 2007; Munkittrick *et al.*, 1991). In 2014, environmental problems were observed after several incidents, including the failure of a dam at the Bloom Lake mine site in Fermont (Gouvernement du Canada, 2014). More recently, red waters flowing around the mines frightened the residents of Schefferville (Blais, 2019).

In subarctic regions such as Fermont and Schefferville, the climate largely influences fish biology compared to a southern environment. Fish are ectothermic organisms, meaning that energy allocation is modulated in part by the environmental temperature (Jobling *et al.*, 1997; Power, 1978). Generally speaking, in cold environments the age at maturity is reached later and the growing and reproductive seasons are shorter than in a warmer climate (Duchesne & Magnan, 1997; Houde, 1989; Stewart *et al.*, 2007). Energy accumulated is normally allocated towards the maintenance of homeostasis, growth, reproduction, energy storage and sometimes migration (Jørgensen & Fiksen, 2006). However, when fish are facing a toxic stress such as in an environment contaminated by mining activities, detoxification and repair represent additional energy costs, hence reducing allocation to other vital functions.

Metals are naturally occurring at the Earth's surface and life, including aquatic fauna, has evolved with them. Some elements are defined to be essential for fish, playing a key role in various metabolic reactions (e.g. barium (Ba), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), nickel (Ni), selenium (Se) and zinc (Zn)) while others are classified as non-essential (e.g. aluminum (Al), arsenic (As), cadmium (Cd), mercury (Hg) and lead (Pb)). The essentiality or not of certain elements such as Cr or Ni is still controversial (Wood *et al.*, 2012) and this represents a major issue since, depending on their function, metals take different routes of regulation or detoxification in the organism. When occurring in excessive concentrations, essential elements can lead to toxic stress (Wood *et al.*, 2011a), in opposition to non-essential

elements, that can induce negative impacts to fish health even at very low concentrations (Wood *et al.*, 2011b). Associated to high elemental bioaccumulation, many physiological disruptions have been identified, including impairments in metabolic activities and hormonal responses (Laflamme *et al.*, 2000; Levesque *et al.*, 2002), reproductive impairment (Friedmann *et al.*, 1996), reduction of growth (Eastwood & Couture, 2002), altered behaviour (Berntssen *et al.*, 2003) or impacts on the antioxidant system (Sevcikova *et al.*, 2011). Reactive oxygen species (ROS) are naturally produced by the aerobic metabolism (Winston & Di Giulio, 1991) and they are regulated by two defense systems: the activity of antioxidant enzymes such as superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT) and glutathione peroxidase (GPx), and antioxidant molecules such as reduced glutathione (GSH) (Di Giulio *et al.*, 1989; Lackner, 1998; Livingstone, 2001). Oxidative stress results from the imbalance between the antioxidant capacities of the organism and the accumulated ROS, when they overwhelm the defense mechanisms. Usually, metals take part in the production of ROS in two ways (Sevcikova *et al.*, 2011). Some elements such as Fe, Cu, or Cr produce ROS through their redox potential, while Hg, Pb, Cd, or Ni can directly impact antioxidant mechanisms. When cellular homeostasis is submerged by excessive ROS, oxidative stress can lead to oxidative damage, such as lipid peroxidation and DNA damage (Halliwell, 1999; Lackner, 1998).

Fish responses to mining contamination have been well studied in southern regions of Canada (Couture & Pyle, 2011; Sherwood *et al.*, 2000), yet, literature documenting such impacts in more northern locations remains limited, including the Fermont and Schefferville areas. In this study, we investigated the effects of past and present mining activities on general fish health in both locations. To assess elemental accumulation in fish with similar foraging strategies and trophic level, six fish species further grouped in three sub-families were sampled in three contaminated lakes from Fermont and Schefferville and in a reference lake. Relationships between liver trace element concentrations and condition indices (Fulton's condition factor (FCF), hepatosomatic index (HSI)) and biomarkers of antioxidant capacities (CAT, SOD and GPx) as well as oxidative damage (malondialdehyde (MDA), a lipid peroxide, and 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine (8-OHdG), an indicator of DNA oxidative damage) were investigated to evaluate effects of contamination from mining operations on fish health.

2.3 Materials and methods

2.3.1 Study area

The towns of Fermont (52°46'59"N, 67°05'00"W) and Schefferville (54°47'59"N, 66°50'00"W) are located in Northern Québec on the provincial boundary between Québec and Labrador. Both are situated in the Caniapiscou watershed, which originally spanned an area of 48 903 km² before being reduced to 39 089 km² in 1981 after the Laforge diversion redirected water flow toward the La Grande 4 Reservoir (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2020a). Currently, the Caniapiscou reservoir is the largest waterbody in Québec (Hodgins & Cannon, 1995) and flows both northwards into Ungava Bay, as well as westward to James Bay since the Laforge derivation. Geologically, Fermont and Schefferville are located in the Labrador Trough of the Canadian Shield, which has been globally identified as an exceptionally productive area for metal mining (Simard, 2018). These two regions are characterized by a subarctic climate with a short growing season and vegetation transitioning between boreal forest and arctic tundra (Vowinckel *et al.*, 1975). Recorded average temperatures range from -22.1°C in January to 13.5°C in July for Fermont (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2020b). In Schefferville, -23.3°C (Gouvernement du Canada, 2020a) and 13.8°C are the average temperatures for January and July, respectively (Gouvernement du Canada, 2020b). Mining operations, and more specifically iron ore exploitation, has occurred in the region since the 1950's and has been a dominant force in the local economy of both Fermont and Schefferville (Boutet, 2012; Simard & Brisson, 2013). The latter is positioned in the traditional territories of two Indigenous Nations: the Naskapi Nation of Kawawachikamach and Innu community of Matimekush-Lac-John (Simard & Brisson, 2016). Individuals from both communities still practice traditional hunting and fishing activities on land situated near both historic and current mining operations. Two main iron ore exploitation sites are currently operational in Fermont: the Mont-Wright Mine owned by ArcelorMittal Mining Canada G.P. (AMEM), and the Bloom Lake Mine by Minerai de fer Québec (a subsidiary of Champion Iron). Tata Steel Minerals Canada (TSMC) has been the sole mining operation profiting from iron ore deposit exploitation in Schefferville since 2014.

In summer 2019, three lakes reported to have received input from both historical and present mining operations were sampled to assess the effects of mining activities on fish health and their environment (Figure 2.1). In Schefferville, lakes were chosen with the assistance of an Innu guide, for their proximity to past and present mining activity and interest from the local community. Lake Perroche (54°1'40.11"N and 69°37'30.72"W), located nearly 200 km from both Fermont and

Schefferville and free from any mining influences, was chosen as a reference site due to its ecological and physicochemical similarity with the aforementioned sampling sites. In Fermont, Lake Cherny (52°52'40.02"N and 67°26'0.64"W) is located about 6 km downstream from the Bloom Lake mining site. In Schefferville, Lake Denault (54°50'13.75"N and 66°53'26.79"W) is directly adjacent to a historical site of IOC exploitation, while Lake Houston (54°43'57.31"N and 66°41'5.43"W) is approximately 10 km from this location, but closer to past Labrador Iron Mines (LIM) and current TSMC exploitation sites. Sampling occurred between July 15th and August 8th in Fermont area and in the reference site, and between August 25th and September 3th in Schefferville.

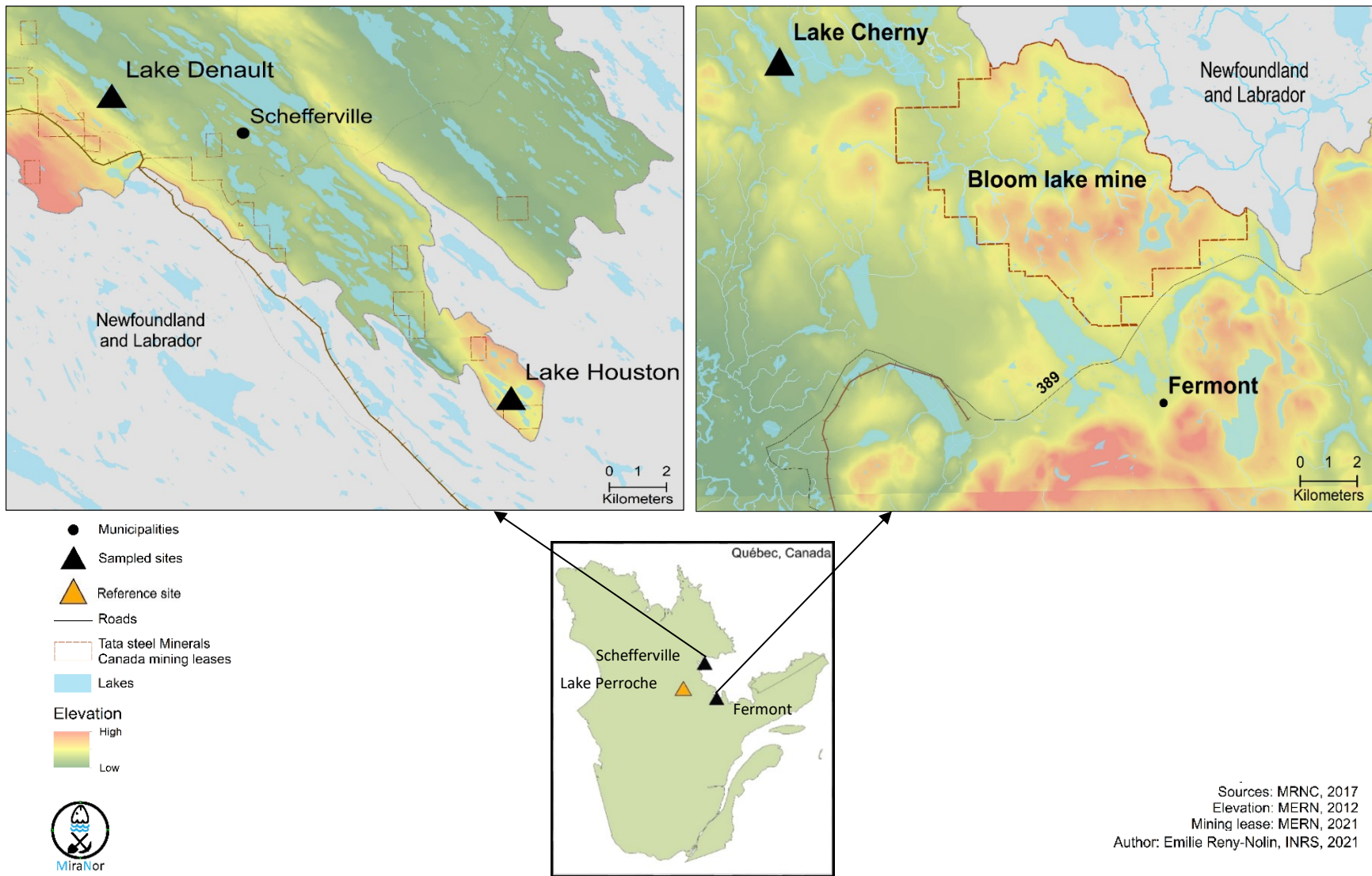


Figure 2.1: Map of the sampled lakes in the region of Schefferville (on the left) and Fermont (on the right) during summer 2019. The orange triangle on the bottom map indicates the relative distance of Lake Perroche from Fermont and Schefferville.

2.3.2 Sample collection

Water parameters, including pH (Waterproof pHep®5 pH/Temperature Tester – H198128, Hanna Instruments, Laval, Québec, Canada), temperature (°C) and conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (YSI Model 85, YSI Incorporated, Yellow Springs, Ohio, USA) were measured and recorded at each sampling location. Two surface water and sediment samples (Ekman Bottom Grabs 225 cm^2 , KC Denmark A/S, Silkeborg, Denmark) were also collected at each site to establish trace element concentrations in addition to water field and transport blanks. Ultrapure water was used to prepare water field and transport blanks to evaluate potential procedural and material contamination. To sample surface water, the syringe was rinsed five times consecutively with surface water before setting the filter (25 mm PES 0.45 μm , Canadian Life Science, Peterborough, ON, Canada). Then, 20 mL of surface water were sampled and 5 mL were discarded. The remaining 15 mL were stored in trace metal free tubes at 4°C. Before use, all 15 mL tubes were acid rinsed (15 % HNO_3) for 24 h before being washed 5 times with distilled water, then twice with ultra-pure water and dried using a laminar-flow hood to avoid any metal contamination.

To maximize fish diversity in our catch, sampling was completed using experimental gill nets (25 to 150 mm mesh panels, 120 m length, 2 m depth Filpec Industries, Grande-Rivière, Québec, Canada), bait traps and angling. A total of ten different species were caught: Northern pike (*Esox Lucius*), Lake charr (*Salvelinus namaycush*), Brook charr (*Salvelinus fontinalis*) Lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*), Round whitefish (*Prosopium cylindraceum*), Longnose sucker (*Catostomus catostomus*), White sucker (*Catostomus commersonii*), Lake chub (*Couesius plumbeus*), Burbot (*Lota lota*) and Slimy sculpin (*Cottus cognatus*) (see Table 2.7 in Supplemental Information). A maximum of 20 individuals from each species were retained from each location. However, considering the low sample numbers for Burbot ($n = 3$) and Slimy sculpins ($n = 4$), these species were excluded from any further analysis. Only one Northern pike was captured in a contaminated site (Lake Cherny) and Lake chub could only be analysed for whole fish metal concentration, hence, both species were also excluded from this study. Our sampling protocol was approved by the Comité Institutionnel de Protection des Animaux (CIPA) of INRS and by the Ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs (MFFP) (SEG permit 18-08-06-061-09-S-P).

All fish captured were sacrificed by a sharp blow to the head before fork length (± 1 mm) and mass (± 1 g) were measured for each individual. These measurements were then used to calculate FCF, a ratio between length and weight calculated as follows: $\text{FCF} = (W_T/L^3) \cdot 10^5$ where W_T represents the total weight of the fish (g) and L the fork length (mm). Prior to further dissection and tissue sample collection, sex and maturity were determined, when possible. Gonad weight (\pm

1 g), as well as liver weight (± 1 g) were also recorded to estimate GSI and HSI, respectively. HSI, an energy status indicator, was estimated as follows: $HSI = 100 \cdot W_L / W_T$ where W_L is the liver wet weight (g). The GSI is used to assess sexual maturity of fish and was determined as follows: $GSI = 100 \cdot W_G / W_T$ where W_G is the gonads weight (g). Otoliths, scales, and opercular bones for White sucker and Longnose sucker, in addition to cleithrums for Northern pike were removed and evaluated by MFFP personnel to estimate fish age. Two independent lectures were performed on each structure and if results differed, a third lecture was completed. Otolith lectures were prioritized compared to other structures, except for Northern pike where the cleithrum was prioritized.

All sampled fish were then dissected to collect liver tissue for trace element analyses, as well as enzyme, lipid peroxidation and deoxyribonucleic acid (DNA) damage analyses except for Lake chub where the whole fish was used to perform trace element analyses. Samples were immediately placed in 15 mL trace metal free tubes (prepared with the aforementioned protocol) and frozen at -20°C until subsequent metal analyses could be performed. For enzyme, lipid peroxidation, DNA damage analyses and protein concentration determination, liver tissue was sub-sampled and stored in cryogenic tubes at -80°C .

2.3.3 Trace Element Analyses

Fish

Trace element analyses for water, sediment and fish liver tissues were all performed at INRS-ETE in Québec (QC), Canada. Liver samples were lyophilized for a minimum of 48 h (FTS Systems TMM, Kinetics Thermal Systems, Longueuil, QC, Canada), after which freeze-dried tissues were divided approximately between total mercury (THg) (approximately $50\text{-}100 \pm 0.1$ mg) and additional trace element analyses (approximately $10\text{-}15 \text{ mg} \pm 0.1$ mg) (XS205 DualRange, Mettler-Toledo GmbH, Greifensee, Switzerland). In instances where sample weights were insufficient for both analyses, trace element analysis were prioritized.

Dry weight (dw) THg results were determined with a Direct Mercury Analyzer (DMA-80, Milestone Inc., Shelton, USA) according to US EPA method 7473 (EPA, 1998) before conversion to final wet weight concentrations using percent moisture calculations (van der Velden *et al.*, 2013). As THg concentrations are generally highly correlated with age and/or length (Gantner *et al.*, 2010; Muir *et al.*, 2005), obtained data were tested for significant relationships with these variables using linear regressions (Martyniuk *et al.*, 2020a; Tran *et al.*, 2015) in an effort to determine the necessity of data length standardization. Certified reference materials TORT-3 (Lobster

hepatopancreas, National Research Council of Canada, NRCC, Halifax, NS, Canada) and DOLT-5 (Dogfish liver, National Research Council of Canada, NRCC, Halifax, NS, Canada) from the National Research Council of Canada (NRCC), as well as blanks, were assessed in conjunction with every fifth tissue sample in the same analytical cycle to establish accuracy and recovery. The average recoveries (expressed as % of certified values \pm standard error) were $97.4 \pm 0.9\%$ and $90.4 \pm 0.7\%$ for TORT-3 and DOLT-5 respectively.

Liver samples dedicated for additional trace element analyses were digested in 1500 μL of Optima grade nitric acid (70%, v/v, Optima grade, Fisher Scientific, Whitby, ON, Canada) for 3 days at room temperature, before being heated for 2 hours at 60°C . After the samples were cooled to room temperature, 750 μL of hydrogen peroxide (30%, v/v, Optima grade, Fisher Scientific, Whitby, ON, Canada) and 15 μL of hydrofluoric acid (47 – 51%, v/v, Optima grade, Fischer Scientific, Whitby, ON, Canada) were added and samples were subsequently digested for an additional 24 hours. Volume was adjusted to 15 mL with ultrapure water for a final digestion volume of 10% nitric acid. Regarding trace element analyses of whole fish, a similar protocol was applied with the following modifications: 5000 μL nitric acid, 2500 μL hydrogen peroxide, 50 μL hydrofluoric acid and volume completed to 50 mL with ultrapure water. Concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, and Zn were then quantified using either inductively coupled atomic emission spectroscopy (ICP-AES) (Varian Vista XP Axial CCD Simultaneous ICP-AES, Agilent Technologies, Santa Clara, California, USA) or inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) (Model x-7, Thermo Elemental, Winsford, England, UK). Certified reference materials TORT-3, DOLT-5 and NIST-1515 (Apple leaves, National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, USA) from the NRCC and blanks were digested in triplicate with identical protocols to control for efficacy, accuracy, and reproducibility. The average recoveries (expressed as % of certified values \pm standard error) of TORT-3 were as follows: As ($99.2 \pm 5.0\%$), Cd ($92.1 \pm 2.8\%$), Co ($101.6 \pm 4.8\%$), Cr ($98.1 \pm 6.5\%$), Cu ($88.0 \pm 3.7\%$), Fe ($87.7 \pm 5.6\%$), Mn ($89.4 \pm 5.4\%$), Ni ($84.5 \pm 4.9\%$), Pb ($97.3 \pm 10.4\%$), Se ($95.3 \pm 5.9\%$) and Zn ($96.3 \pm 8.9\%$). The average recoveries (expressed as % of certified values \pm standard error) of DOLT-5 were as follows: Al ($98.1 \pm 16.4\%$), As ($82.4 \pm 3.3\%$), Cd ($91.9 \pm 3.9\%$), Co ($95.0 \pm 5.2\%$), Cr ($93.3 \pm 5.1\%$), Cu ($75.2 \pm 5.3\%$), Fe ($89.0 \pm 6.0\%$), Mn ($84.0 \pm 6.4\%$), Ni ($98.3 \pm 6.9\%$), Pb ($84.3 \pm 10.9\%$), Se ($91.1 \pm 6.1\%$) and Zn ($100.4 \pm 9.6\%$). The average recoveries (expressed as % of certified values \pm standard error) for NIST-1515 were as follows: Al ($88.1 \pm 7.1\%$), Ba ($81.6 \pm 4.2\%$) and Mn ($83.5 \pm 9.6\%$).

Water and sediment

Water samples for trace element analyses were acidified to a pH of 2 (Audet & Couture, 2003) using optima grade nitric acid (70%, v/v, Optima grade, Fisher Scientific, Whitby, ON, Canada) and stored at 4°C until subsequent ICP-AES and ICP-MS analyses were performed. Field and transport blanks were prepared following identical procedures. Sediment samples for trace element analyses were digested following a protocol adapted from Tessier *et al.* (1979) aimed at the extraction of bioavailable elements. Approximately 20 mL of NH₂OH.HCl 0.04 M prepared in glacial acetic acid (99%, v/v, Optima grade, Fisher Scientific, Whitby, ON, Canada) was added to 1 g of non-lyophilized sediment before samples were heated at 96°C (± 3°C) for 6 hours. Samples were agitated every 30 min. Sample volume was then adjusted to 20 mL with ultrapure water before a decantation period of 48 hours. Subsequently, 5 mL of supernatant was removed and treated to the previously described digestion protocol.

2.3.4 Enzyme activities, protein concentration, lipid peroxidation and DNA damage analyses

Enzyme activities included the quantification of CAT, SOD and GPx activity. Analyses were performed using a UV/Vis spectrophotometer (Varian Cary 100, Varian Inc., Palo Alto, California, USA) on 96-well microplates at room temperature (20°C). Liver samples were homogenized in a buffer solution prepared with 20 mM HEPES, 1 mM EDTA and 0.10% Triton X-100 and activities were measured as follows.

- *Catalase (CAT; EC 1.11.1.6)*: Catalase activity was measured using assay kit (No. 707002 purchased from Cayman Chemical Company Inc. (Ann Arbor, Michigan USA)), following manufacturer's protocol at 540 nm.
- *Superoxide dismutase (SOD; EC 1.15.1.1)*: Superoxide dismutase activity was performed using assay kit (No. 706002 purchased from Cayman Chemical Company Inc. (Ann Arbor, Michigan USA)), following manufacturer's protocol at 450 nm.
- *Glutathione peroxidase (GPx; EC 1.11.1.9)*: Glutathione peroxidase activity was prepared using assay kit (No. 703102 purchased from Cayman Chemical Company Inc. (Ann Arbor, Michigan USA)), according manufacturer's protocol at 340 nm.

Enzyme concentrations are expressed as nmol/min/mg protein for both CAT and GPx activities and as U/mg protein for SOD activity (one unit of SOD is defined by the manufacturer as the amount of enzyme needed to exhibit 50% dismutation of the superoxide radical). Protein concentrations were determined on liver homogenates before centrifugation using Coomassie

(Bradford) Protein Assay Kit (No. 23200) at a wavelength of 595 nm with protein concentrations expressed as mg protein per g of liver wet weight (Bradford, 1976).

Lipid peroxidation and DNA damage were estimated through the measurement of MDA and 8-OHdG concentrations, respectively. Concentrations of MDA were estimated using thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) assay kits (No. 10009055) purchased from Cayman Chemical Company Inc. (Ann Arbor, Michigan USA). Sample preparation and assays were performed according to manufacturer's instructions with MDA concentrations measured at 540 nm and expressed as $\mu\text{mol MDA} / \text{g protein}$. The TBARS assay is not specific to MDA but it is generally acknowledged that MDA represents the majority of TBARS. For quantification of 8-OHdG concentrations, DNA was extracted from collected liver samples using Quick-DNA™ Miniprep Plus Kit (Nos. D4068 & D4069) purchased from Zymo Research (Irvine, CA, USA) following the manufacturer's instructions. Initial DNA concentrations were then measured with a NanoDrop-2000 spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific). Prior to the measurement of 8-OHdG concentrations, DNA samples were prepared with the following protocol: (1) heat-denaturation of the sample for 15 min at 100°C followed by 10 min on ice, (2) addition of 1 μL nuclease P1 solution prepared at 0.175 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ in a buffer solution of 200 mM acetic acid and 10 mM CaCl_2 (pH = 6.5), (3) incubation for 1 hour at 37°C, (4) addition of 11.66 μL of alkaline phosphatase solution at 3 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ in 1 M Tris buffer solution (pH = 8), (5) incubation for 30 min at 37°C, (6) heating for 10 min at 100°C before final storage on ice. A secondary DNA concentration measurement was taken to adjust the sample solution to 20 ng DNA / μL . The concentrations of 8-OHdG were then determined using DNA/RNA Oxidative Damage ELISA kit (No. 589320) purchased from Cayman Chemical Company Inc. (Ann Arbor, Michigan USA) according to manufacturer's protocols. Absorbance was measured at 410 nm and concentrations of 8-OHdG are expressed as pg of 8-OHdG per μg of DNA.

2.3.5 Statistical analyses

Statistical analyses were performed using the R (Version 4.0.3, 2020) software package and RStudio (Version 1.3.1093, © 2009-2020 RStudio, PBC) with a type I error set to $\alpha = 0.05$. To better identify trends of element accumulation in ecologically similar fish, species were grouped by sub-family. Thus, we gathered White sucker and Longnose sucker in the *Catostominae* sub-family, Lake whitefish and Round whitefish in the *Coregoninae* sub-family and Lake charr and Brook charr in the *Salmoninae* sub-family.

Comparisons between mean values of biometric and biochemical variables and trace element concentrations were performed using one-way analysis of variance (ANOVA). Data normality was assessed using residual diagnostic histograms, Q-Q plots and the Shapiro-Wilk W test (Shapiro & Wilk, 1965). Homoscedasticity was verified using the Bartlett's test (Bartlett, 1937) or the Levene's test (Levene, 1961). Data that did not respect normality or homoscedasticity conditions were \log_{10} transformed and potential outliers were evaluated using Cook's Distance statistic (Zar, 2007). A Tukey-Kramer honestly significant difference post-hoc test was completed after each significant ANOVA to evaluate significant differences among means of studied groups. When data were nonparametric, a Kruskal-Wallis test (Kruskal & Wallis, 1952) was performed. Student's t tests or Wilcoxon/Mann-Whitney test for nonparametric data were used for *Catostominae*. Principal component analyses (PCA) were computed for each sub-family to investigate relationships among liver trace element concentrations and biomarkers to reduce the dimensionality of the dataset. In order not to bias the PCAs with missing values, the *MissMDA* package was used to impute values that do not have effects in the calculation of the dimensions. Results of PCAs are represented by biplots that project the dispersion of the variables on two principal components. The significance of studied parameters is characterized by arrow length and direction in relation to the two principal components. Major outputs from the PCA were then examined with Spearman correlations (r_s) to identify significant relationships between trace element concentrations and biomarkers.

2.4 Results

2.4.1 Lakes characteristics

Water parameters

All sampled lakes expressed very similar values for temperature (range 14.7 - 15.8°C) and pH (range 6.3 - 7.7) (Table 2.1). Values of conductivity showed a greater variability among lakes (range 5.7 - 53.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Table 2.1) but still remained in similar ranges compared to a previous study from Larocque *et al.* (2006). The authors described the conductivity (mean: 28.7; min: 10.0; max: 170.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) of sixty lakes distributed from latitude 49°48'N to 59°32'N in northwestern Québec.

Water and sediment trace element concentrations

Considering the high variability and the substantial number of values below the limits of detection for As, Ba and Ni concentrations in fish tissues, those elements are not discussed in the following sections (detection limits values can be found in Supplemental Information, Table 2.8). Trace

element concentrations of Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se and Zn for water and sediment are presented in Table 2.1 (aqueous and sediment concentrations of As, Ba and Ni can be found in Supplemental Information, Table 2.9). Aqueous concentrations of Al and Fe expressed a very similar trend among sampled lakes, mean values being approximately 5-fold higher for Al and 10-fold higher for Fe in Lake Perroche than in lakes Cherny and Houston. Waterborne concentrations of Cd and Co were greater in Lake Cherny compared to lakes Perroche and Houston. Concentration of Cr was only determined in Lake Houston, results from lakes Perroche, Cherny and Denault being below the detection limits. Mean values of Cu concentrations appeared to be roughly 2-fold higher in lakes Cherny and Houston compared to lakes Perroche and Denault. Aqueous concentrations of Mn and Pb seemed to be higher in Lake Houston when compared to lakes Perroche, Cherny and Denault. Waterborne Se concentration did not occur to differ among sampled lakes. Zinc concentration was higher in Lake Houston, being approximately 4-fold higher than in lakes Perroche and Cherny and 15-fold higher than in Lake Denault. In general, aqueous element concentrations were low in all lakes sampled and never exceeded the Provincial Water Quality Objectives (PWQO) (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2021).

In sediment, Lake Houston exhibited generally higher element concentrations compared to other lakes. Average value of Cd concentration in Lake Houston was roughly 3-fold higher than in Lake Cherny, 10-fold higher than in Lake Perroche and 45-fold higher than in Lake Denault. Sediment Cu concentration appeared to be higher in lakes Houston and Denault compared to lakes Perroche and Cherny. Concentrations of Co, Se and Zn exhibited similar trends among study sites, mean values being the highest in Lake Houston and the lowest in Lake Denault. Additionally, sediment Fe and Mn concentrations also showed very high values in Lake Houston. Iron concentration was 6- to 12-fold higher in Lake Houston sediment compared to other lakes. Sediment Mn concentrations varied greatly among sampled lakes, with lakes Denault and Houston demonstrating values 10- to 30-fold higher than in lakes Perroche and Denault. Concentrations of Al and Cr differed among study sites, average sediment concentrations of Al and Cr in Lake Houston being 18-fold higher than in Lake Denault. Finally, sediment concentration of Pb were higher in lakes Cherny and Houston than in lakes Perroche and Denault.

Table 2.1: Water parameters (temperature, pH, conductivity and oxygen concentration) and trace element concentrations of Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se and Zn for water and sediment from lakes sampled in the summer 2019. Water (n = 2) and sediment (n = 2) trace element concentrations are expressed in µg/L and µg/g dw respectively; n.d., not detectable.

| Lake name | Water | | | | Sediment | | | |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------|-----------------|
| | Perroche | Cherny | Houston | Denault | Perroche | Cherny | Houston | Denault |
| <i>Water parameters</i> | | | | | | | | |
| Temperature (°C) | 15.3 | 15.4 | 14.7 | 15.8 | | | | |
| pH | 6.3 | 7.2 | 7.0 | 7.7 | | | | |
| Conductivity (µS/cm) | 5.7 | 53.0 | 19.0 | 34.3 | | | | |
| <i>Trace metal concentration</i> | | | | | | | | |
| Al | 100; 102 | 19; 21 | 11; 39 | n.d. | 6690; 31900 | 18710; 39900 | 7350; 8560 | 1540; 1740 |
| Cd | 0.003; 0.004 | 0.033; 0.839 | 0.009; 0.024 | n.d. | 0.11; 0.86 | 0.60; 2.49 | 4.48; 4.48 | 0.06; 0.13 |
| Co | 0.007; 0.009 | 0.050; 0.054 | 0.011; 0.045 | n.d. | 9.5; 25.6 | 3.5; 17.9 | 30.3; 49.7 | 4.1; 8.9 |
| Cr | n.d. | n.d. | 0.042; 0.043 | n.d. | 17.6; 71.6 | 43.9; 88.9 | 11.8; 12.8 | 3.7; 3.8 |
| Cu | 0.197; 0.219 | 0.411; 0.563 | 0.361; 0.695 | 0.144; 0.365 | 3.6; 6.3 | 2.8; 5.9 | 17.4; 20.4 | 3.5; 16.3 |
| Fe | 102; 104 | 11; 14 | 10; 16 | 2; 5 | 9480; 25300 | 20400; 34500 | 172000 | 14100; 15000 |
| Mn | 0.88; 1.00 | 0.49; 0.71 | 0.89; 3.18 | 0.92; 0.93 | 229; 556 | 464; 793 | 11600 | 3340; 8320 |
| Pb | 0.025; 0.029 | 0.018; 0.020 | 0.054; 0.187 | 0.010; 0.025 | 1.1; 10.5 | 9.4; 33.0 | 13.5; 20.8 | 2.5; 5.7 |
| Se | 0.041; 0.256 | 0.041; 0.075 | n.d. | 0.051; 0.064 | 0.28; 0.68 | 0.67; 1.30 | 1.92; 1.94 | 0.11; 0.13 |
| Zn | 1.31; 1.35 | 1.53; 1.66 | 3.45; 8.08 | 0.21; 0.68 | 30; 184 | 80; 154 | 314; 453 | 6; 17 |

2.4.1 Biometric variables

Biometric variables and sex ratios of Brook charr, Lake charr, Lake whitefish, Round whitefish, White sucker and Longnose sucker are presented in Table 2.2 (GSI values are presented in Supplemental Information, Table 2.10). Fish diversity was highest in Lake Denault. However, success of captures was highly variable among lakes. *Salmoninae* were collected in Lake Perroche (Brook char and Lake charr), Lake Cherny (Lake charr), Lake Houston (Brook charr) and in Lake Denault (Brook charr and Lake charr). *Coregoninae* were captured in Lake Perroche (Lake whitefish), Lake Cherny (Lake whitefish and Round whitefish) and Lake Denault (Lake whitefish and Round whitefish). *Catostominae* were caught in Lake Perroche (White sucker) and Lake Denault (White sucker and Longnose sucker). Fish sampled at the reference site were generally longer, heavier and older than fish collected from contaminated sites. Fulton's condition factor and HSI were also mostly greater in fish from Lake Perroche compared to fish from other lakes. Brook charr from Lake Perroche exhibited higher values for fork length ($X^2_{(1,39)} = 36.00$, $p < 0.0001$), whole weight ($X^2_{(1,39)} = 32.50$, $p < 0.0001$) and FCF ($t_{(1,39)} = -4.10$, $p = 0.0002$) when compared to individuals from Lake Houston. Nevertheless, Brook charr collected in Lake Houston were older ($X^2_{(1,39)} = 8.42$, $p = 0.0148$) than Brook charr from Lake Perroche. In the same way, White sucker showed higher values for fork length ($X^2_{(1,20)} = 1.00$, $p = 0.0004$), whole weight ($X^2_{(1,20)} = 1.00$, $p = 0.0004$), FCF ($X^2_{(1,20)} = 8.00$, $p = 0.0011$), HSI ($X^2_{(1,20)} = 6.00$, $p = 0.0213$) and age ($X^2_{(1,20)} = 11.50$, $p = 0.0044$) in Lake Perroche compared to White sucker from Lake Denault. Lake whitefish collected in Lake Cherny displayed higher values of HSI ($F_{(2,39)} = 13.34$, $p < 0.0001$) compared to HSI values of Lake whitefish collected in Lake Perroche ($p = 0.0006$) and Lake Denault ($p = 0.0006$).

Table 2.2: Fork length, total weight, Fulton's condition factor (FCF), hepatosomatic index (HSI), sex ratio and age of White sucker, Longnose sucker, Lake whitefish, Round whitefish, Lake charr and Brook charr captured in the summer 2019. Values are expressed as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum); n.a., not available. Different letters indicate significant differences for the given species between sampled lakes and sample number is provided for HSI and age in brackets when different from total sample number.

| Lake name | Species | N | Fork length (mm) | Weight (g) | FCF | HSI | Sex | Age (years) |
|--------------|-----------------|---------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------|
| Perroche | Brook charr | 20 | 319 \pm 100 ^a | 500 \pm 486 ^a | 1.14 \pm 0.17 ^a | 0.94 \pm 0.36 | 55.0% Male | 3 \pm 1 ^b |
| | | | 127; 493 | 21; 1997 | 0.79; 1.67 | 0.57; 2.25 | 40.0% Female | 1; 6 (18) |
| | Lake charr | 3 | 568 \pm 43 | 2133 \pm 497 | 1.15 \pm 0.02 | 1.28 \pm 0.46 | 66.7% Male | 9 \pm 2 |
| | | | 518; 598 | 1562; 2467 | 1.12; 1.17 | 0.79; 1.70 | 33.3% Female | 8; 11 |
| | Lake whitefish | 20 | 280 \pm 118 | 440 \pm 530 | 1.19 \pm 0.13 | 0.67 \pm 0.16 ^b | 65.0% Male | 4 \pm 2 |
| 108; 487 | | | 14; 1692 | 1.01; 1.47 | 0.43; 0.94 | 25.0% Female | 1; 8 | |
| White sucker | 7 | 502 \pm 37 ^a | 1883 \pm 386 ^a | 1.47 \pm 0.06 ^a | 1.99 \pm 2.37 ^a | 57.1% Male | 11 \pm 3 ^a | |
| | | 434; 548 | 1198; 2326 | 1.41; 1.59 | 0.97; 7.35 | 42.9% Female | 8; 18 | |
| Cherny | Lake charr | 2 | 570 \pm 50 | 1958 \pm 663 | 1.04 \pm 0.08 | 1.02 \pm 0.51 | 50.0% Male | 9 |
| | | | 534; 605 | 1489; 2426 | 0.98; 1.10 | 0.66; 1.38 | 50.0% Female | (1) |
| | Lake whitefish | 20 | 281 \pm 74 | 355 \pm 319 | 1.26 \pm 0.13 | 0.89 \pm 0.18 ^a | 45.0% Female | 5 \pm 2 |
| | | | 152; 454 | 39; 1450 | 1.05; 1.55 | 0.57; 1.12 | 45.0% Male | 2; 11 |
| | Round whitefish | 2 | 222 \pm 23 | 109 \pm 42 | 0.97 \pm 0.08 | 1.17 \pm 0.30 | 100.0% Male | 4 \pm 1 |
| 205; 238 | | | 79; 138 | 0.92; 1.02 | 0.96; 1.38 | Male | 3; 4 | |
| Houston | Brook charr | 20 | 186 \pm 30 ^b | 66 \pm 38 ^b | 0.97 \pm 0.10 ^b | 0.97 \pm 0.42 | 70.0% Male | 4 \pm 1 ^a |
| | | | 153; 270 | 36; 190 | 0.74; 1.25 | 0.36; 1.89 | 30.0% Female | 3; 5 |
| Denault | Brook charr | 1 | 133 | 23 | 0.98 | n.a. | 100.0% Female | 2 |
| | | | Lake charr | 7 | 534 \pm 104 | 1809 \pm 935 | 1.09 \pm 0.14 | 1.13 \pm 0.27 |
| 398; 645 | 634; 3165 | 0.90; 1.26 | | | 0.87; 1.60 | 42.9% Female | 5; 11 | |

| | | | | | | | |
|-----------------|----|-----------------------------------|---------------------------------------|--|--|---|-----------------------------|
| Lake whitefish | 3 | 184 ± 44 155; 234 | 82 ± 66 42; 159 | 1.15 ± 0.08 1.08; 1.24 | 0.50 ± 0.14 ^b 0.38; 0.65 | 66.7% Female 33.3% n.d. | 2 ± 0 2; 2 |
| Round whitefish | 6 | 231 ± 23 213; 273 | 117 ± 35 84; 179 | 0.93 ± 0.09 0.83; 1.06 | 0.59 ± 0.21 0.44; 0.74 (2) | 83.3% Female 16.7% Male | 4 ± 1 3; 5 |
| White sucker | 14 | 230 ± 94 ^b 171; 456 | 257 ± 426 ^b 53; 1362 | 1.17 ± 0.14 ^b 1.01; 1.49 | 0.64 ± 0.47 ^b 0.28; 1.33 (7) | 28.6% Female 14.3% Male 57.1% n.d. | 6 ± 3 ^b 4; 13 |
| Longnose sucker | 20 | 220 ± 52 165; 384 | 145 ± 147 50; 720 | 1.12 ± 0.10 0.99; 1.28 | 0.79 ± 0.25 0.42; 1.08 (8) | 15.8% Male 5.3% Female 78.9% n.d. | 5 ± 2 3; 12 |

2.4.2 Trace element bioaccumulation

Trace element concentrations of Al, Cd, Co, Cr Cu, Fe, Mn, Pb, Se and Zn in the liver of *Salmoninae*, *Coregoninae* and *Catostominae* are shown in Table 2.3 (liver element concentrations of As, Ba and Ni of *Salmoninae*, *Coregoninae* and *Catostominae* can be found in Supplemental Information, Table 2.11).

Salmoninae

Liver trace element concentrations were generally higher in *Salmoninae* from Lake Houston compared to other lakes. Aluminum concentration was higher ($X^2 = 28.20$, $p < 0.0001$) in the liver of *Salmoninae* collected from Lake Houston compared to *Salmoninae* captured in lakes Cherny ($p = 0.0011$), Perroche ($p = 0.0001$) and Denault ($p < 0.0001$). Identical results are observed for Cd ($F_{(3,44)} = 21.3$, $p < 0.0001$), Co ($F_{(3,44)} = 4.07$, $p = 0.0124$), Cr ($F_{(3,44)} = 29.88$, $p < 0.0001$), Cu ($F_{(3,44)} = 7.16$, $p = 0.0005$), Pb ($F_{(3,44)} = 6.46$, $p = 0.0010$) and Zn ($F_{(3,40)} = 12.98$, $p < 0.0001$). Cadmium concentration was higher in the liver of *Salmoninae* sampled from Lake Houston when compared to liver tissues sampled from lakes Cherny ($p = 0.0007$), Perroche ($p < 0.0001$) and Denault ($p = 0.0122$). Liver Co concentration was higher in *Salmoninae* collected from Lake Houston compared *Salmoninae* sampled from Lake Denault ($p = 0.0242$). Liver concentration of Cr was greater in individuals captured in Lake Houston than in *Salmoninae* from lakes Cherny ($p = 0.0004$), Perroche ($p < 0.0001$) and Denault ($p < 0.0001$). The concentration of Cu was greater in liver tissues sampled from Lake Houston than in those from Lake Perroche ($p = 0.0008$). Liver

Pb concentration was greater in fish collected from lakes Houston ($p = 0.0017$) and Perroche ($p = 0.0026$) than in *Salmoninae* from Lake Denault. The concentration of Zn was higher in liver of fish captured in Lake Houston compared to lakes Cherny ($p = 0.0216$), Perroche ($p = 0.0013$) and Denault ($p < 0.0001$) while Zn liver concentration of *Salmoninae* from Lake Perroche was greater than in fish from Lake Denault ($p = 0.0056$). Mean THg liver concentrations differed by site ($X^2 = 13.33$, $p = 0.0040$), with individuals captured from Lake Cherny exhibiting higher values than fish from lakes Houston ($p = 0.0058$) and Perroche ($p = 0.0076$). *Salmoninae* collected in Lake Denault displayed greater THg concentration than fish from lakes Houston ($p = 0.0050$) and Perroche ($p = 0.0042$). Lastly, liver Se concentrations varied by lake ($F_{(3,44)} = 66.64$, $p < 0.0001$). *Salmoninae* from Lake Denault showed higher liver Se concentration than *Salmoninae* collected in lakes Cherny ($p = 0.0042$), Houston ($p < 0.0001$) and Perroche ($p < 0.0001$). The concentration of Se in liver was also greater in fish sampled in lakes Houston ($p < 0.0001$) and Cherny ($p = 0.0012$) compared to Lake Perroche.

Coregoninae

Coregoninae liver Al concentrations differed by sampling locations ($F_{(2,42)} = 7.84$, $p = 0.0013$), with values in liver sampled from lakes Denault ($p = 0.0038$) and Perroche ($p = 0.0133$) being higher than in liver tissue sampled from Lake Cherny. Concentrations of Cd in liver varied by site ($F_{(2,42)} = 19.84$, $p < 0.0001$) with liver tissue sampled from lakes Perroche ($p < 0.0001$) and Denault ($p = 0.0018$) exhibiting higher Cd concentrations than liver sampled from Lake Cherny. For Co, liver concentrations of *Coregoninae* were also higher ($F_{(2,43)} = 13.01$, $p < 0.0001$) in lakes Perroche ($p = 0.0059$) and Denault ($p < 0.0001$) when compared to *Coregoninae* from Lake Cherny. Liver Cr concentrations differed by lakes ($F_{(2,43)} = 21.12$, $p < 0.0001$), *Coregoninae* captured in Lake Perroche demonstrating greater Cr concentrations than fish collected in lakes Cherny ($p < 0.0001$) and Denault ($p = 0.0096$). Liver Cu concentrations varied by sampling sites ($F_{(2,42)} = 14.90$, $p < 0.0001$). Individuals captured in lakes Cherny ($p = 0.0004$) and Perroche ($p < 0.0001$) exhibited higher liver Cu concentrations than *Coregoninae* captured in Lake Denault. Liver concentration of Fe differed by sampling locations ($F_{(2,43)} = 4.45$, $p = 0.0176$) with liver Fe concentration being greater in *Coregoninae* from Lake Denault ($p = 0.0278$) compared to *Coregoninae* from Lake Cherny. Liver THg concentrations also varied by sampling lake ($F_{(2,41)} = 11.41$, $p = 0.0001$). Liver concentration of THg in *Coregoninae* captured in lakes Cherny ($p = 0.0002$) and Perroche ($p = 0.0001$) were greater than THg concentration determined in liver tissue sampled from Lake Denault. For Mn, liver concentrations differed by site ($F_{(2,43)} = 14.36$, $p < 0.0001$) with *Coregoninae* collected in lakes Denault ($p < 0.0001$) and Perroche ($p = 0.0017$) expressing higher Mn liver

concentration than *Coregoninae* from Lake Cherny. Liver Pb concentrations of *Coregoninae* varied by sampling location ($F_{(2,36)} = 5.31, p = 0.0096$), individuals caught in Lake Perroche displaying higher Pb concentration than individuals from Lake Cherny ($p = 0.0069$). Like for *Salmoninae*, equivalent observations could be made for liver Se concentration which also varied by sampling lakes ($F_{(2,43)} = 29.98, p < 0.0001$). The concentration of Se in liver of *Coregoninae* from Lake Denault was greater than in *Coregoninae* captured in lakes Cherny ($p < 0.0001$) and Perroche ($p < 0.0001$), while Se concentration in liver tissue sampled from Lake Cherny was higher than in samples from Lake Perroche ($p = 0.0040$). Finally, liver Zn concentrations differed by site ($F_{(2,40)} = 25.4, p < 0.0001$). *Coregoninae* collected in Lake Perroche exhibited higher liver Zn concentration than fish captured in lakes Cherny ($p < 0.0001$) and Denault ($p < 0.0001$).

Catostominae

In *Catostominae*, concentrations of Cr, Pb and Zn in liver did not vary significantly by site. Concentrations of Al ($t_{(1,37)} = 6.01, p < 0.0001$), Mn ($X^2_{(1,37)} = 217.00, p < 0.0001$) and Se ($t_{(1,37)} = 2.48, p = 0.0299$) differed by sampling lakes, with liver tissue sampled from Lake Denault being higher than liver tissue of *Catostominae* from Lake Perroche. In contrast, liver concentrations of Cd ($X^2_{(1,37)} = 7.00, p < 0.0001$), Co ($t_{(1,37)} = -4.82, p = 0.0011$), Cu ($t_{(1,37)} = -2.83, p = 0.0154$), Fe ($t_{(1,37)} = -4.59, p = 0.0005$) and THg ($X^2_{(1,33)} = 0.00, p < 0.0001$) were higher in *Catostominae* collected in Lake Perroche than fish from Lake Denault.

Table 2.3: Trace element concentrations of Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Se, Zn in the liver of *Salmoninae*, *Coregoninae* and *Catostominae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets. Hg concentrations are expressed in wet weight (µg/g). Different letters indicate significant differences of the given sub-family among lakes.

| Lake name | Perroche | | | Cherny | | Houston | Denault | | |
|-----------|---|--|---|---|--|--|---|---|--|
| | <i>Salmoninae</i> | <i>Coregoninae</i> | <i>Catostominae</i> | <i>Salmoninae</i> | <i>Coregoninae</i> | <i>Salmoninae</i> | <i>Salmoninae</i> | <i>Coregoninae</i> | <i>Catostominae</i> |
| Al | 13 ± 14 ^b 1; 72 (23) | 23 ± 38 ^a 4; 172 (18) | 13 ± 12 ^b 4; 36 (7) | 3 ± 2 ^b 2; 5 (2) | 7 ± 5 ^b 1; 17 (21) | 37 ± 33 ^a 8; 150 (16) | 5 ± 5 ^b 1; 16 (7) | 27 ± 17 ^a 7; 56 (6) | 183 ± 332 ^a 8; 1853 (31) |
| Cd | 0.8 ± 0.5 ^b 0.3; 2.2 (23) | 1.2 ± 0.6 ^a 0.3; 2.6 (18) | 3.6 ± 1.7 ^a 1.2; 5.7 (7) | 0.5 ± 0.1 ^b 0.4; 0.5 (2) | 0.5 ± 0.3 ^b 0.1; 1.4 (22) | 3.2 ± 2.1 ^a 0.6; 8.7 (16) | 1.3 ± 0.6 ^b 0.5; 2.4 (7) | 1.1 ± 0.3 ^a 0.6; 1.6 (6) | 0.7 ± 0.6 ^b 0.1; 3.1 (31) |
| Co | 0.54 ± 0.29 ^{ab} 0.25; 1.48 (23) | 0.31 ± 0.11 ^a 0.15; 0.63 (18) | 0.72 ± 0.34 ^a 0.40; 1.39 (7) | 0.32 ± 0.11 ^{ab} 0.25; 0.40 (2) | 0.21 ± 0.07 ^b 0.10; 0.38 (22) | 1.09 ± 0.99 ^a 0.29; 3.43 (16) | 0.39 ± 0.21 ^b 0.16; 0.82 (7) | 0.48 ± 0.24 ^a 0.22; 0.90 (6) | 0.30 ± 0.13 ^b 0.12; 0.73 (31) |
| Cr | 0.56 ± 0.16 ^b 0.35; 0.94 (23) | 0.95 ± 0.41 ^a 0.46; 2.17 (18) | 0.57 ± 0.14 0.39; 0.77 (7) | 0.44 ± 0.10 ^b 0.37; 0.51 (2) | 0.40 ± 0.26 ^b 0.19; 1.40 (22) | 1.78 ± 0.99 ^a 0.66; 4.09 (16) | 0.47 ± 0.20 ^b 0.30; 0.82 (7) | 0.50 ± 0.20 ^b 0.21; 0.71 (6) | 0.68 ± 0.84 0.05; 4.69 (30) |
| Cu | 48 ± 20 ^b 7; 93 (23) | 21 ± 11 ^a 9; 57 (18) | 54 ± 26 ^a 28; 103 (7) | 107 ± 47 ^{ab} 74; 140 (2) | 15 ± 5 ^a 9; 25 (22) | 94 ± 47 ^a 21; 205 (16) | 83 ± 30 ^{ab} 25; 115 (7) | 7 ± 1 ^b 5; 8 (5) | 35 ± 33 ^b 7; 192 (31) |
| Fe | 624 ± 368 158; 1661 (23) | 277 ± 116 ^{ab} 136; 603 (18) | 969 ± 525 ^a 346; 1606 (7) | 642 ± 327 411; 873 (2) | 217 ± 92 ^b 131; 511 (22) | 971 ± 555 52; 1978 (17) | 632 ± 301 308; 1044 (7) | 340 ± 122 ^a 183; 480 (6) | 397 ± 661 ^b 56; 3702 (31) |
| Hg | 0.30 ± 0.25 ^b 0.11; 1.29 (22) | 0.28 ± 0.16 ^a 0.12; 0.66 (17) | 0.26 ± 0.12 ^a 0.12; 0.45 (7) | 1.18 ± 0.32 ^a 0.95; 1.40 (2) | 0.22 ± 0.10 ^a 0.11; 0.54 (22) | 0.15 ± 0.04 ^b 0.10; 0.21 (7) | 0.37 ± 0.27 ^a 0.14; 0.86 (7) | 0.05 ± 0.01 ^b 0.04; 0.07 (5) | 0.04 ± 0.01 ^b 0.01; 0.07 (27) |
| Mn | 3.9 ± 1.3 1.5; 6.3 (23) | 5.2 ± 1.9 ^a 3.0; 9.2 (18) | 4.9 ± 1.1 ^b 3.8; 7.0 (7) | 3.3 ± 0.5 2.9; 3.7 (2) | 3.6 ± 0.8 ^b 2.2; 5.4 (22) | 4.3 ± 1.8 2.7; 8.9 (17) | 3.3 ± 1.4 1.6; 5.8 (7) | 7.0 ± 2.5 ^a 4.4; 10.1 (6) | 39.1 ± 30.2 ^a 7.1; 109.9 (31) |

| | | | | | | | | | |
|----|--|--|--|---|--|--|--|--|--|
| Pb | 0.22 ± 0.49 ^a 0.00; 2.22 (23) | 0.25 ± 0.28 ^a 0.01; 0.98 (16) | 0.14 ± 0.10 0.04; 0.29 (7) | 0.02 ± 0.01 ^{ab} 0.01; 0.02 (2) | 0.05 ± 0.06 ^b 0.00; 0.25 (17) | 0.13 ± 0.14 ^a 0.02; 0.61 (16) | 0.01 ± 0.01 ^b 0.00; 0.03 (7) | 0.64 ± 1.47 ^{ab} 0.00; 3.63 (6) | 0.29 ± 0.40 0.01; 1.56 (31) |
| Se | 5.4 ± 2.4 ^c 3.4; 15.0 (23) | 8.8 ± 2.0 ^c 6.1; 13.1 (18) | 7.6 ± 2.5 ^b 4.8; 11.6 (7) | 20.1 ± 2.5 ^b 18.3; 21.9 (2) | 11.3 ± 2.7 ^b 6.4; 17.3 (22) | 14.0 ± 7.7 ^b 2.8; 27.5 (16) | 90.0 ± 46.2 ^a 52.0; 174.2 (7) | 20.1 ± 4.3 ^a 17.2; 28.6 (6) | 11.4 ± 5.9 ^a 4.2; 30.4 (31) |
| Zn | 124 ± 35 ^b 58; 178 (23) | 158 ± 44 ^a 104; 266 (15) | 64 ± 17 40; 89 (7) | 85 ± 17 ^{bc} 73; 97 (2) | 88 ± 24 ^b 50; 132 (22) | 206 ± 96 ^a 87; 481 (17) | 47 ± 5 ^c 43; 50 (7) | 76 ± 27 ^b 50; 126 (6) | 63 ± 14 45; 92 (31) |

2.4.3 Relationships between trace element concentrations and biomarkers

Salmoninae

The PCA computed for *Salmoninae* (Figure 2.2) led to two principal components explaining 60.6% of the total variability. *Salmoninae* were collected in the four lakes but an ellipse could not be drawn for individuals collected in Lake Cherny because of the low sample size ($n = 2$). The first dimension (Dim1) explained 33.3% of the overall variance and separated distinctly *Salmoninae* captured in Lake Denault (on the left side of the axis) from *Salmoninae* sampled in Lake Houston (on the right side of the axis), individuals collected in Lake Perroche representing an overlap of other two populations. Fork length, total weight, THg liver concentration, age, FCF, HSI, GPx activity and liver Se concentration contributed negatively to Dim1. The activity of CAT, MDA and 8-OHdG concentration as well as liver concentrations of Fe, Cu, Co, Cd, Cr, Mn, Al and Zn correlated positively with Dim1. This first axis appeared to discern variables that are dependent on fish growth, liver Se and THg concentrations being highly related to biometric variables (fork length, total weight, age and HSI) and GPx activity. Results obtained from Spearman correlations (Table 2.4) confirmed this trend with positive correlations between liver concentration of THg and length, weight and age. In addition, liver Se concentration was positively correlated to age. These observations support the biomagnification capacities of Hg and Se in the liver of *Salmoninae*, considering that Lake Houston is only represented by Brook charr while Lake Denault is mostly characterized by Lake charr, a much larger fish. In contrast, liver Mn concentration was negatively correlated with age (and with all the other biometric variables, although not significantly). Furthermore, liver Se concentration exhibited positive correlations with 8-OHdG concentration and SOD activity. As observed in Figure 2.2, positive but non significant correlations were identified between liver concentration of Se and THg with GPx activity. On the other hand, SOD activity, MDA and 8-OHdG concentrations appeared to be linked with liver concentrations of Fe, Cu, Co, Cd and Cr, while CAT activity seemed to be related to liver concentrations of Mn, Al and Zn. Spearman correlations also revealed that both liver Cd and Cu concentrations displayed a negative correlation with FCF, liver Cd concentration being also negatively correlated to total weight and positively correlated to age. The second principal component (Dim2) explained 27.3% of the total variability. Fulton's condition factor and liver concentrations of Pb and Zn contributed negatively to Dim2 while all the other variables (except liver Al concentration) correlated positively with Dim2, with a particularly high loading of SOD activity. Dim2 discriminated *Salmoninae* sampled in contaminated sites (lakes Denault and Houston) on the top of the axis and *Salmoninae* collected in the reference site (Lake Perroche) on the bottom of the axis. Liver Pb concentration

was higher in fish from Lake Perroche than in individuals from lakes Cherny and Denault (Table 2.3). Fulton's condition factor was also strongly associated with *Salmoninae* from Lake Perroche, confirming observations made for Brook charr (Table 2.2).

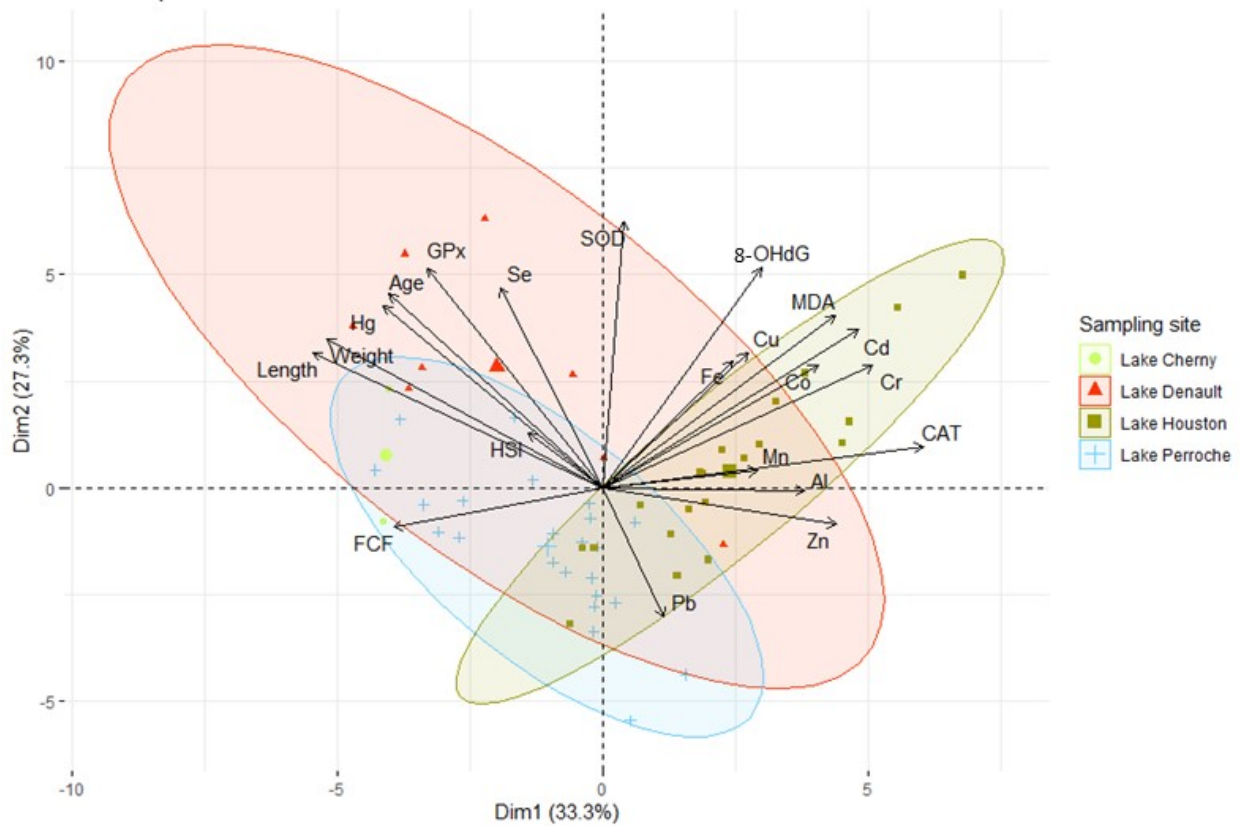


Figure 2.2: Principal component analysis (PCA) of biometric biomarkers (Length, Weight, Age, FCF and HSI), biochemical biomarkers (8-OHdG, MDA, CAT, SOD and GPx) and trace element concentrations (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se and Zn) of *Salmoninae* (n = 53) among the sampled lakes. Each point indicates an individual fish and ellipses represent individuals from the same site.

Table 2.4: Spearman correlations (r_s) among biometric biomarkers (Length, Weight, FCF, HSI and Age), biochemical biomarkers (8-OHdG, MDA, CAT, SOD and GPx) and trace element concentrations (Cd, Cu, Hg, Mn and Se) in the liver of *Salmoninae* (n = 53) from sampled lakes in the summer 2019. Bolded values indicate significant correlations and the significance level of the correlation is denoted as follows: $p < 0.05$ *; $p < 0.001$ **; $p < 0.0001$ *.**

| | Length | Weight | FCF | HSI | Age | 8-OHdG | MDA | CAT | SOD | GPx | Cd | Cu | Hg | Mn |
|--------|----------------|----------------|----------------|-------|----------------|--------------|-------|-------|--------------|-------|----------------|----------------|---------------|-------|
| Weight | 0.99*** | 1 | | | | | | | | | | | | |
| K | 0.42* | 0.49** | 1 | | | | | | | | | | | |
| HSI | 0.17 | 0.19 | 0.12 | 1 | | | | | | | | | | |
| Age | 0.57*** | 0.57*** | 0.03 | 0.16 | 1 | | | | | | | | | |
| 8-OHdG | -0.12 | -0.24 | 0.24 | -0.13 | -0.44 | 1 | | | | | | | | |
| MDA | -0.09 | -0.09 | 0.03 | -0.03 | -0.23 | 0.69* | 1 | | | | | | | |
| CAT | -0.25 | -0.34 | -0.22 | -0.50 | -0.41 | 0.31 | 0.38 | 1 | | | | | | |
| SOD | 0.41 | 0.17 | -0.01 | -0.43 | 0.21 | 0.56 | 0.38 | 0.07 | 1 | | | | | |
| GPx | 0.46 | 0.54 | 0.07 | -0.14 | 0.33 | 0.18 | 0.00 | -0.25 | 0.43 | 1 | | | | |
| Cd | -0.27 | -0.29* | -0.51** | -0.03 | 0.36* | 0.15 | 0.41 | 0.24 | 0.30 | -0.50 | 1 | | | |
| Cu | -0.22 | -0.25 | -0.43* | -0.01 | 0.18 | 0.42 | -0.10 | 0.08 | 0.33 | 0.46 | 0.40* | 1 | | |
| Hg | 0.89*** | 0.88*** | 0.21 | 0.15 | 0.91*** | -0.47 | -0.33 | -0.49 | -0.03 | 0.46 | 0.24 | 0.07 | 1 | |
| Mn | -0.27 | -0.25 | -0.09 | -0.02 | -0.33* | -0.36 | 0.10 | 0.20 | -0.34 | -0.43 | 0.22 | -0.09 | -0.34* | 1 |
| Se | 0.18 | 0.15 | -0.26 | 0.03 | 0.59*** | 0.74* | 0.53 | 0.11 | 0.69* | 0.46 | 0.61*** | 0.56*** | 0.60** | -0.02 |

Coregoninae

The PCA performed for *Coregoninae* (Figure 2.3) led to two principal components explaining 52.4% of the overall variability. Three ellipses were displayed to represent each sampling site where *Coregoninae* were captured including lakes Perroche, Cherny and Denault. The first principal component (Dim1) explained 30.7% of the total variance and appeared to discriminate parameters that are dependent of fish growth, as for *Salmoninae*. Total weight, fork length, age, FCF and THg, Cu, Cr, Cd and Zn liver concentrations correlated positively. Spearman correlations (Table 2.5) support these observations with positive correlations determined for both liver Cu and THg concentrations with fork length, total weight, FCF and age. Liver Cd concentration was also positively correlated with fork length, total weight and age. Even if liver Se concentration did not tend to covary with biometric variables, a positive correlation was identified with age (Table 2.5) while liver Mn concentration was negatively correlated to fork length, total weight, FCF and age, as it could be seen for *Salmoninae*. The activities of CAT, GPx and SOD, 8-OHdG and MDA concentrations, liver concentrations of Al, Co, Fe, Mn, and Se were negatively associated to Dim1. Very interestingly, CAT activity was negatively associated with fork length, total weight, FCF, HSI, age and liver Hg concentration but positively correlated with 8-OHdG and MDA concentrations (Table 2.5). Liver Mn concentration correlated positively with CAT activity but no significant correlation could be determined between these two variables. Additionally, positive relationships were determined between 8-OHdG concentration and MDA concentration, SOD activity and liver Cd concentration. The second principal component (Dim2) explained 21.7% of the entire variability. Like for *Salmoninae*, the majority of studied variables were on the top of the axis. Only HSI correlated negatively. This remark has been described in the previous section with HSI value of *Coregoninae* from Lake Cherny being higher than HSI values of *Coregoninae* from lakes Denault and Perroche. In addition, spearman correlations displayed negative correlations between HSI and CAT activity, 8-OHdG concentration, SOD activity and liver concentrations of Cu and Cd (Table 2.5). Fish collected in Lake Cherny appeared to be distinctly separated from fish collected in Lake Denault, *Coregoninae* from Lake Perroche overlapping, as observed for *Salmoninae*.

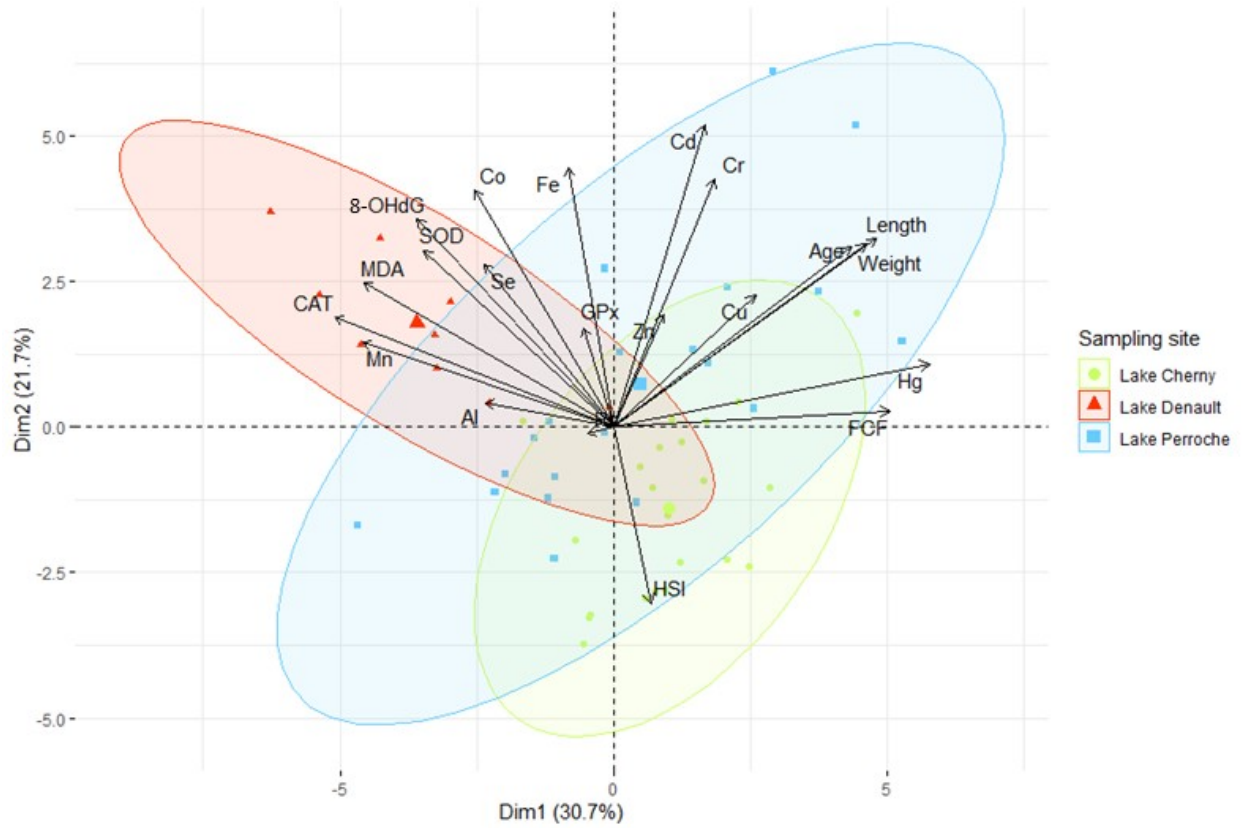


Figure 2.3: Principal component analysis (PCA) of biometric biomarkers (Length, Weight, Age, FCF and HSI), biochemical biomarkers (8-OHdG, MDA, CAT, SOD and GPx) and trace element concentrations (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se and Zn) of Coregoninae (n = 51) among the sampled sites. Each point indicates an individual fish and ellipses represent individuals from the same site.

Table 2.5: Spearman correlations (rs) among biometric biomarkers (Length, Weight, FCF, HSI and Age), biochemical biomarkers (8-OHdG, MDA, CAT, SOD and GPx) and trace element concentrations (Cd, Cu, Hg, Mn and Se) in the liver of *Coregoninae* (n = 51) from sampled lakes in the summer 2019. Bolded values indicate significant correlations and the significance level of the correlation is denoted as follows: p < 0.05 *, p < 0.001 **, p < 0.0001***.

| | Length | Weight | FCF | HSI | Age | 8-OHdG | MDA | CAT | SOD | GPx | Cd | Cu | Hg | Mn |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------|----------------|---------------|--------------|-------|--------------|----------------|----------------|-------|
| Weight | 0.99*** | 1 | | | | | | | | | | | | |
| K | 0.69*** | 0.75*** | 1 | | | | | | | | | | | |
| HSI | -0.05 | -0.03 | 0.14 | 1 | | | | | | | | | | |
| Age | 0.94*** | 0.92*** | 0.61*** | 0.01 | 1 | | | | | | | | | |
| 8-OHdG | 0.00 | 0.00 | -0.15 | -0.42* | 0.00 | 1 | | | | | | | | |
| MDA | -0.13 | -0.12 | -0.16 | -0.16 | -0.24 | 0.45* | 1 | | | | | | | |
| CAT | -0.38* | -0.38* | -0.40* | -0.34* | -0.44* | 0.42* | 0.62*** | 1 | | | | | | |
| SOD | -0.30 | -0.28 | -0.26 | -0.44* | -0.33* | 0.38* | 0.23 | 0.36* | 1 | | | | | |
| GPx | 0.28 | 0.28 | 0.13 | -0.26 | 0.22 | 0.14 | 0.08 | 0.21 | 0.26 | 1 | | | | |
| Cd | 0.40* | 0.39* | 0.05 | -0.54** | 0.44* | 0.46* | -0.05 | 0.01 | 0.31 | 0.27 | 1 | | | |
| Cu | 0.56*** | 0.54** | 0.41* | -0.32* | 0.52** | 0.27 | -0.09 | -0.29 | -0.01 | 0.07 | 0.40* | 1 | | |
| Hg | 0.90*** | 0.90*** | 0.75*** | -0.16 | 0.82*** | 0.28 | -0.18 | -0.36* | -0.19 | 0.23 | 0.38* | 0.61*** | 1 | |
| Mn | -0.55*** | -0.57*** | -0.64*** | -0.20 | -0.48** | 0.20 | -0.15 | 0.21 | 0.44* | -0.02 | 0.24 | -0.38* | -0.52** | 1 |
| Se | 0.24 | 0.21 | 0.06 | 0.14 | 0.40* | 0.10 | -0.09 | -0.28 | -0.08 | 0.15 | 0.19 | -0.05 | 0.01 | -0.08 |

Catostominae

The PCA performed to evaluate relationships between trace element concentrations in liver and biomarkers for *Catostominae* (Figure 2.4) led to two principal components explaining 55.2% of the overall variability. Since *Catostominae* were caught in two sampling sites only (lakes Perroche and Denault), two ellipses are displayed on the biplot. The first principal component (Dim1) explained 37.5% of the total variability and strongly separated both population of *Catostominae*. The right side of Dim1 is defined by the high loading of FCF, fork length, total weight, age and liver concentrations of Cd and THg. Except for liver Cd concentration, those results agree with our previous observations for *Salmoninae* and *Coregoninae*. They also reflect that White sucker sampled in Lake Perroche were longer, heavier and older than White sucker captured in Lake Denault. Spearman correlations (Table 2.6) support the strong positive relationship between liver Hg and Cd concentrations and all the biometric variables (total weight, fork length, FCF, HSI and age) while both metals were negatively correlated to CAT activity and 8-OHdG concentration. Hepatosomatic index, GPx and SOD activities, MDA concentration and liver Co concentration were also associated positively with Dim1. The activity of GPx was positively correlated to total weight, fork length, FCF, HSI, MDA concentration and liver concentrations of Cd and Hg. In opposition to *Salmoninae* and *Coregoninae*, liver Se concentration did not express any significant correlations with biometric or biochemical biomarkers, in *Catostominae*. On the left side of Dim1, liver concentration of Mn, CAT activity and 8-OHdG concentration loaded negatively. Liver Mn concentration in *Catostominae* was higher in fish collected in Lake Denault compared to fish caught in Lake Perroche. As highlighted for *Salmoninae* and more specifically for *Coregoninae*, the concentration of liver Mn was negatively correlated to fork length, total weight, FCF, HSI and age (Table 2.6). Moreover, liver Mn concentration was strongly and positively correlated with CAT activity and 8-OHdG concentration. The activity of CAT was negatively correlated to fork length, total weight, FCF and age. Similarly, the activity of CAT demonstrated negative relationships with fork length, total weight, HSI and age. The second principal component (Dim2) explained 17.7% of the total variability. The Dim2 was characterized by the high positive loading of liver concentrations of Fe, Cr, Al and Pb. The concentrations of these metals were higher in *Catostominae* from Lake Denault than in fish from Lake Perroche (Table 2.3). However, they did not appear to covary with biometric or biochemical biomarkers.

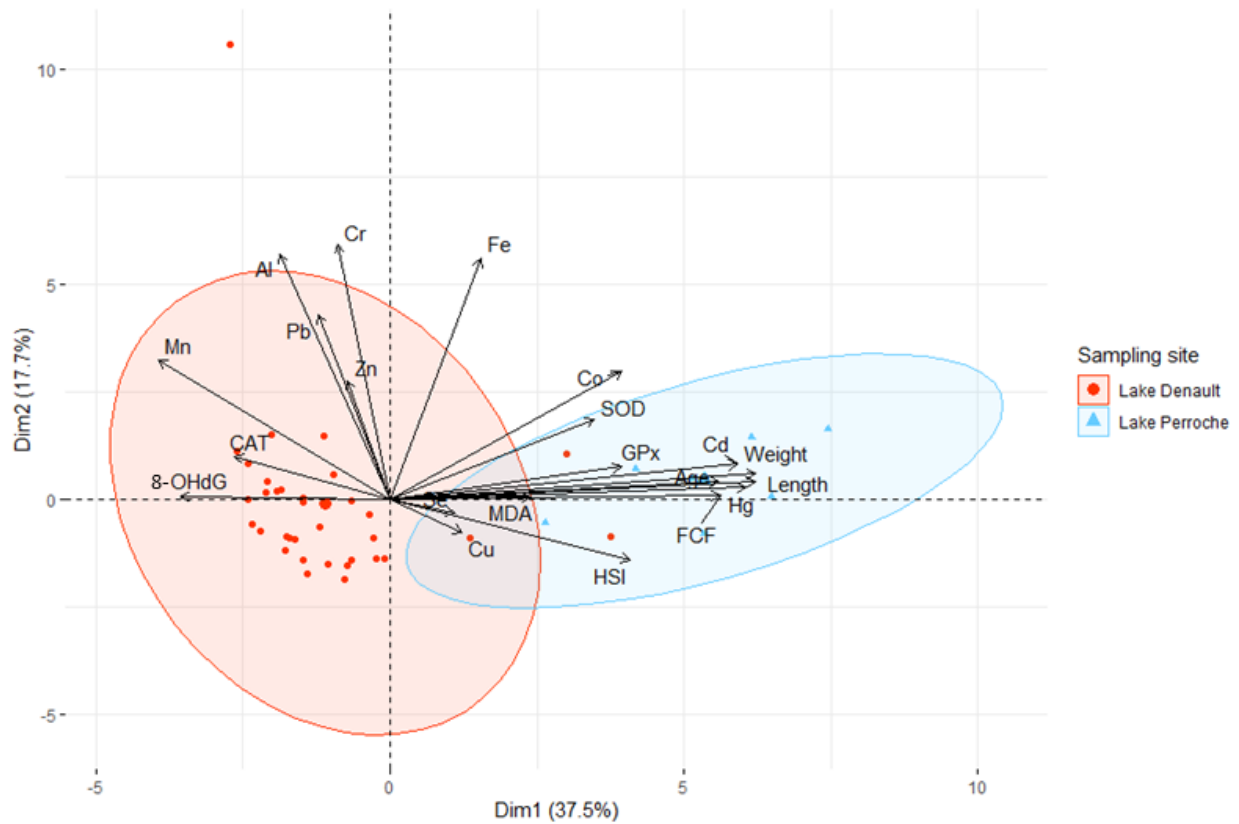


Figure 2.4: Principal component analysis (PCA) of biometric biomarkers (Length, Weight, Age, FCF and HSI), biochemical biomarkers (8-OHdG, MDA, CAT, SOD and GPx) and trace element concentrations (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Se and Zn) of *Catostominae* (n = 41) among the sampled sites. Each point indicates an individual fish and ellipses represent individuals from the same site.

Table 2.6: Spearman correlations (rs) among biometric biomarkers (Length, Weight, FCF, HSI and Age), biochemical biomarkers (8-OHdG, MDA, CAT, SOD and GPx) and trace element concentrations (Cd, Cu, Hg, Mn and Se) in the liver of *Catostominae* (n = 41) from sampled lakes in the summer 2019. Bolded values indicate significant correlations and the significance level of the correlation is denoted as follows: p < 0.05 *, p < 0.001 **, p < 0.0001***.

| | Length | Weight | FCF | HSI | Age | 8-OHdG | MDA | CAT | SOD | GPx | Cd | Cu | Hg | Mn |
|--------|-----------------|-----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|---------------|---------------|--------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|------|
| Weight | 0.98*** | 1 | | | | | | | | | | | | |
| K | 0.64*** | 0.74*** | 1 | | | | | | | | | | | |
| HSI | 0.60* | 0.59* | 0.58* | 1 | | | | | | | | | | |
| Age | 0.82*** | 0.78*** | 0.58*** | 0.44* | 1 | | | | | | | | | |
| 8-OHdG | -0.43* | -0.45* | -0.49* | -0.23 | -0.48* | 1 | | | | | | | | |
| MDA | 0.24 | 0.25 | 0.42* | 0.28 | 0.16 | 0.07 | 1 | | | | | | | |
| CAT | -0.36* | -0.33* | -0.11 | -0.64* | -0.36* | 0.25 | 0.12 | 1 | | | | | | |
| SOD | 0.28 | 0.26 | 0.27 | 0.20 | 0.24 | -0.06 | 0.49* | -0.07 | 1 | | | | | |
| GPx | 0.40* | 0.39* | 0.46* | 0.51* | 0.29 | -0.22 | 0.55** | 0.11 | 0.33* | 1 | | | | |
| Cd | 0.80*** | 0.78*** | 0.66*** | 0.68** | 0.83*** | -0.53** | 0.27 | -0.35* | 0.31 | 0.47* | 1 | | | |
| Cu | 0.19 | 0.14 | -0.02 | 0.12 | 0.19 | -0.10 | -0.20 | -0.36* | 0.05 | -0.12 | 0.28 | 1 | | |
| Hg | 0.95*** | 0.94*** | 0.74*** | 0.58* | 0.77*** | -0.56** | 0.22 | -0.34* | 0.22 | 0.56** | 0.76*** | 0.16 | 1 | |
| Mn | -0.71*** | -0.70*** | -0.50* | -0.65* | -0.56** | 0.53** | -0.17 | 0.49* | -0.10 | -0.39* | -0.60*** | -0.34* | -0.66*** | 1 |
| Se | 0.13 | 0.12 | 0.09 | 0.01 | 0.30 | 0.14 | -0.09 | -0.03 | -0.08 | -0.15 | 0.27 | 0.06 | 0.00 | 0.24 |

2.5 Discussion

Several studies have reported effects of metal contamination from mining activities in the province of Québec, from the Rouyn-Noranda region to the West (Couture *et al.*, 2008b; Gauthier *et al.*, 2009; Ponton *et al.*, 2016; Pyle *et al.*, 2008) to the Nunavik to the North (Martyniuk *et al.*, 2020b). A few studies have described the impacts of iron mining operations on environmental contamination in the Fermont (Jacques *et al.*, 2020) and Schefferville (Aebischer *et al.*, 2015; Laperrière *et al.*, 2007) areas. To our knowledge, except for a few studies documenting trace metal accumulation and associated impacts on condition (Amundsen *et al.*, 2011) or fish tissues (Moiseenko & Kudryavtseva, 2001), there are no reports in the scientific literature on fish contamination and its effects on their health, especially antioxidant capacities and oxidative damage, near past and present iron ore exploitation sites in subarctic regions. Our study addresses this knowledge gap.

2.5.1 Element concentrations in water and sediment among sampling sites

Aqueous element concentrations varied among our study sites, with higher Al and Fe in Lake Perroche, explained by the lower pH measured in Lake Perroche, leading to a greater solubility (Lofts *et al.*, 2008) and higher Mn, Pb and Zn concentrations in Lake Houston. Nevertheless, all aqueous element concentrations reported in any of our study lakes remained below the PWQO in Québec designed to protect aquatic organisms (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2021). Elements such as metals are naturally occurring at the Earth's surface, yet, environmental concentrations can be increased by mining operations. In sediment, concentrations of Cd, Cu, Se and Zn were higher in Lake Houston compared to Lake Perroche. Results in Lake Perroche for these elements are comparable with sediment concentrations determined by Couture *et al.* (2008a) in their reference sites. However, they reported element concentrations 20-fold higher for Cd, Se and Zn and over 600-fold higher for Cu in contaminated lakes from the Rouyn-Noranda area compared to Lake Houston. Mean values of Fe in Lake Houston were 10-fold higher than in Lake Perroche and 5-fold greater than the highest values determined in twelve lakes by Pyle *et al.* (2005) in the Sudbury area. Accumulation of Fe in the sediment of Lake Houston clearly reflects the impact of iron mining activities in the Schefferville area, whereas Rouyn-Noranda and Sudbury areas were affected by copper and nickel mining operations. In addition to Fe contamination, lakes Houston and Denault displayed very high concentrations of Mn in sediment compared to Lake Perroche. A past study has indicated that iron smelting in Schefferville is associated with Mn, concentrations ranging from

trace amounts to up to 10% of iron ore (Leslie & Bourque, 1984), suggesting that Mn concentrations found in both lakes result from iron ore exploitations in Schefferville. The comparison of element concentrations in sediment compared to water samples among our study sites is interesting, given the long-term deposition processes of elements in sediment while aqueous element concentrations indicate short-term inputs, according to Pyle *et al.* (2005). Overall, lakes from Schefferville (Denault and Houston) appeared to be more impacted by mining operations than Lake Cherny in Fermont, compared to Lake Perroche, which represents the natural background of a naturally mineralized area. Our data on lake contamination also clearly reflect the distance of the lakes from the mines, since Lake Cherny is located farther from the mining sites (Minerai de fer Québec) than are lakes Houston and Denault from past and current operations. Sediment Mn concentration in Lake Denault reflects the legacy of past iron ore exploitations (IOC, closed in 1982), whereas Lake Houston is affected by current (TSMC) and more recent (LIM, closed in 2014) mining activities with higher concentrations of Cd, Cu, Fe, Mn, Se and Zn than in sediment from Lake Perroche. Apparent short-term inputs, manifested by surface water from watershed upstream and atmospheric transport are less pronounced, even if some trends in aqueous Cu, Mn, Pb and Zn are identifiable in Lake Houston compared to Lake Perroche. Nevertheless, a portion of the observed variability in water and sediment metal concentration could be independent of mining activities and potentially explained by dissolved organic carbon or organic matter content.

2.5.2 Element bioaccumulation among fish sub-family and relationships with biometric and biochemical biomarkers

Salmoninae

In *Salmoninae*, higher liver concentrations of THg were measured in fish from lakes Denault (Schefferville) and especially Cherny (Fermont) compared to Lake Perroche. Low THg concentrations in the liver of *Salmoninae* from Lake Houston were expected, since THg and more specifically MeHg is known to bioaccumulate in elevated concentrations in top predatory fish like Lake charr (Chételat *et al.*, 2015; Lockhart *et al.*, 2005), and only Brook charr, a smaller salmonid, was present in Lake Houston. Although no significant relationships could be determined in our study, liver THg concentrations seemed to induce oxidative stress, as suggested by the inhibition of CAT activity and the increase of GPx activity. The latter is known to protect cells against membrane damage from lipid peroxidation (Van der Oost *et al.*, 2003). Since we could not associate liver THg accumulation to DNA damage or lipid peroxidation, cellular injury appeared to be prevented by GPx activity in *Salmoninae*. A shift in dietary preferences toward larger prey

would be a possible explanation for the elevated hepatic THg concentrations observed in Lake Cherny.

In Lake Houston, liver metal concentrations of Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb were greater compared to Lake Perroche *Salmoninae* and also compared with previous reports of trace metal concentrations in the liver of Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) (Allen-Gil *et al.*, 2003; Martyniuk *et al.*, 2020b). In their study, Besser *et al.* (2001) demonstrated that different trophic levels (periphyton, benthic invertebrates and brook charr) exhibited different responses to metal contamination. On the other hand, they could associate negative effects through foraging and food intake within each trophic level. Thus, Cu concentrations measured in benthic invertebrates and brook charr were linked to the impacts observed on fish populations and benthic invertebrate communities. Considering metal concentrations measured in sediment from Lake Houston, our results could suggest a comparable situation. Although Brook charr were longer, heavier and in a better condition in Lake Perroche (with an FCF value of 1.14) than in Lake Houston (FCF value of 0.97), they were older in Lake Houston, indicating a faster growth in Lake Perroche. Growth rate is dependent on various environmental and biological variables (Jobling *et al.*, 1997; Jørgensen & Fiksen, 2006), in particular temperature, yet, lakes Perroche and Houston are experiencing a very similar seasonality because of their relative location. In addition, Power *et al.* (2009) showed that Brook charr collected in Lake Aigneau, a more northern Québec location, presented a better condition factor (1.02) than what we observed in Lake Houston. Hence, *Salmoninae* sampled in Lake Houston appeared in an overall poor condition. We could hypothesize a metal contamination through diet or an indirect effect associated with a decrease in food availability due to toxic impacts on their prey.

Salmoninae sampled in the Schefferville area and particularly in Lake Denault demonstrated high liver concentrations of Se compared to fish from Lake Perroche and to previous studies on *Salmoninae* species (Arribère *et al.*, 2008; Herrmann *et al.*, 2016). Like for liver THg, liver Se concentration displayed a positive correlation with fish age, indicating that *Salmoninae* bioaccumulate this element as they grow, probably through diet since aqueous Se does not induce element bioaccumulation even in the most contaminated areas (Stewart *et al.*, 2010; Wood *et al.*, 2011a).

Moreover, liver Se concentration was positively correlated to 8-OHdG concentration and SOD activity, supporting the contribution of Se to oxidative stress, leading to DNA damage (Spallholz, 1994; Spallholz *et al.*, 2001). Lemly (1993a) reviewed a considerable amount of studies demonstrating negative impacts linked to liver Se accumulation between 12 and 86 µg/g and the

author recommended that 12 µg/g should be considered as a toxic threshold for freshwater fishes. *Salmoninae* populations from Lake Denault, but also lakes Houston and Cherny exceeded that threshold and would therefore be subjected to toxic effects. The very fine boundary between essentiality and toxicity of selenium (Hamilton, 2004; Lemly, 1993a) represents a great environmental threat, especially for *Salmoninae* which are particularly sensitive. Bioaccumulation through the aquatic food web can lead to deleterious impacts in early-life stages of fish such as teratogenic effects, deformities, malformations, and potentially affect the population through recruitment impairments (Janz *et al.*, 2010; Lemly, 1993b; Lemly, 2004). Palace *et al.* (2004) suggested that oxidative stress in fish embryos could be a trigger for these effects. We could not evaluate the toxicity of Se on early life-stages of the *Salmoninae* that we studied. Nevertheless, Chapman (2007) demonstrated that northern species could tolerate higher concentrations of Se than warmer water species, even if the author concludes that “site and species-specific studies” should be conducted before drawing conclusions. Although Se is known to have a protective effect against MeHg (Ralston *et al.*, 2008), we could not observe such effects in our study. In order to identify this mechanism, it is established that the molar ratio between Se and Hg must approach or exceed a 1:1 stoichiometry (Peterson *et al.*, 2009; Ralston *et al.*, 2007). In other conditions, the very high affinity between Se and Hg induces Se-Hg bonds, potentially leading to a decrease in Se availability for vital functions (Ralston & Raymond, 2010).

Catostominae

Catostominae were particularly subjected to Mn bioconcentration in Lake Denault compared to Lake Perroche. Manganese is an essential trace metal for fish, required in many biological functions (Goldhaber, 2003; Olmedo *et al.*, 2013). Yet, it has recently become an emerging contaminant of interest in ecotoxicological studies (Pinsino *et al.*, 2012). Field and laboratory studies have shown that manganese contamination has the potential to induce oxidative stress in fish species (Copat *et al.*, 2020; Hedayati *et al.*, 2014). In addition to effects on the antioxidant systems, Aliko *et al.* (2018) also showed that goldfish (*Carassius auratus*) exposed to Mn ions (3.88 ± 0.19 mg/L and 7.52 ± 0.23 mg/L Mn^{2+}) for 96 h led to immune response disruptions and impacts on blood status. The negative correlations determined between liver Mn concentration and biometric variables in *Catostominae* (as well as in *Coregoninae* and *Salmoninae*) indicate that Mn does not bioaccumulate with age in fish liver. This is consistent with a previous study from Nussey (2000), suggesting that Mn is well regulated through homeostatic mechanisms. As described in Bendell-Young and Harvey (1986), at the water-sediment interface, Mn can be characterized as an intermediate state between dissolved and particulate forms. White sucker

and Longnose sucker are both groundfish, feeding on benthic invertebrates. Their feeding behaviour induces a resuspension of particles in the upper sedimentary layer where their preys are located, leading to Mn contamination through both waterborne and dietary sources. Munkittrick and Dixon (1988) also illustrated that White sucker collected from a lake with elevated concentrations of Cu and Zn were smaller and shorter after they reached maturity than fish from reference site, suggesting a decrease in food availability due to sediment metal contamination. Several studies have reported that manganese has the potential to disturb the abundance and the diversity of benthic invertebrates (Dittman & Buchwalter, 2010; Wellnitz *et al.*, 1994; Wilson *et al.*, 2019). Duchesne and Magnan (1997) estimated an age at maturity of 4.7 (males) and 4.9 (females) years for White sucker in subpolar climate, suggesting that *Catostominae* sampled in Lake Denault reached their maturity. In this research, a decrease in prey availability due to Mn contamination could explain the lower condition of *Catostominae* captured in Lake Denault which are directly exposed to metal contamination from both contact with sediment and food consumption (Bendell-Young & Harvey, 1986; Hamilton *et al.*, 1990).

Like many essential and non-essential metals, excessive Mn accumulation can induce oxidative stress through the production of ROS or affecting antioxidant capacities. In a laboratory study, Vieira *et al.* (2012) exposed goldfish to aqueous Mn at 0.1 and 1 mM for 96 h. They observed an increase of GPx activity and an inhibition of CAT activity in their liver, in sharp contrast with our study, in which we observed the opposite. The authors explained that GPx would represent the first defense line against waterborne Mn exposition. The comparison of their study with ours highlights that the short-term response of antioxidant mechanisms observed in laboratory exposures often contrasts sharply with the long-term adaptations of animals chronically exposed in the field. This observation is reinforced by another study from Gabriel *et al.* (2013) where the authors exposed juvenile tambaqui (*Colossoma macropomum*) to aqueous Mn (3.88 mg/L Mn²⁺) for 96 hours. In the liver, they determined a significant increase in glutathione-S-transferase (GST) activity and GSH content whereas CAT activity was unchanged. Our study suggests that oxidative stress caused by Mn toxicity leads to DNA damage in *Catostominae*, as indicated by 8-OHdG concentrations. Negrato *et al.* (2013) showed that for the grass goby (*Zosterisessor ophiocephalus*), males who spend more time in contact with contaminated sediment than females because of their reproductive role expressed higher 8-OHdG concentrations than females. Hence, liver 8-OHdG measurements appears to be a good biomarker of oxidative stress in fish induced by contaminated sediment.

Although liver Se concentration was higher in fish from Lake Denault, our study did not reveal any significant relationships with biometric and biochemical biomarkers, suggesting that Se was accumulated in moderate concentrations in *Catostominae*. Additionally, liver Se concentration in individuals from Lake Denault were below the toxic threshold of 12 µg/g proposed by Lemly (1993a), which support our observations. Liver THg and Cd concentrations were higher in fish from Lake Perroche compared to Lake Denault and were positively correlated to biometric variables, possibly demonstrating the biomagnification potential of these two metals (Croteau *et al.*, 2005; Kidd *et al.*, 2012), and also positively correlated to GPx activity, suggesting induced oxidative stress. As observed in *Salmoninae*, an increase of GPx activity in *Catostominae* appeared to prevent from oxidative damage that may be induced by these elements.

Coregoninae

In our study, the *Coregoninae* sub-family was represented by Lake whitefish and Round whitefish, both species being part of the *Salmonidae* family, like for *Salmoninae* (Phillips & Rab, 2001). *Coregoninae* share similar ecological characteristics with *Catostominae*, in term of habitat and food preferences. Interestingly, these genetic and ecological similarities were reflected by liver element concentrations and associated effects. As for *Catostominae*, *Coregoninae* exhibited higher liver concentrations of Mn in Lake Denault compared to the reference site, and Mn also appeared to be regulated through cellular homeostasis. While Mn bioaccumulation was associated with an increase of CAT activity in *Catostominae*, we observed an intensification of both CAT and SOD activities with Mn bioaccumulation in *Coregoninae*. The increase of SOD activity is an early defense line against ROS accumulation involving the dismutation of superoxide radicals to water and hydrogen peroxide (Di Giulio *et al.*, 1989; Lackner, 1998), the latter being then detoxified by CAT and GPx activities. Most interestingly, CAT activity was negatively correlated with biometric biomarkers and liver THg concentration and positively correlated with biomarkers of oxidative damage. In our study, high concentrations of Mn were associated with an increase of CAT activity and DNA damage in fish from Lake Denault. Since Mn does not bioaccumulate with age, its toxicity is not enhanced in larger fish. On the other hand, other metals, such as Hg or Cd, that have the potential to biomagnify, affect antioxidant defense mechanisms differently, notably through the increase of GPx.

In our *Coregoninae*, we reported negative correlations between HSI and liver concentrations of Cd and Cu (particularly Cd), CAT and SOD activities as well as 8-OHdG concentration. Past laboratory studies have demonstrated that fish exposed to both dietary and waterborne Cd exposures displayed a decrease of HSI and impacts on the antioxidant system (Drag-Kozak *et*

al., 2019; Jamwal *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 1993; Pretto *et al.*, 2011). Lake Cherny presented higher aqueous and sediment Cd concentrations compared to lakes Perroche and Denault, however, that was not reflected into liver accumulation since *Coregoninae* from Lake Cherny exhibited lower concentrations of hepatic Cd compared to fish from lakes Perroche and Denault. The data that we collected does not allow to explain this apparent contradiction. We could hypothesize a greater detoxification of intracellular Cd through GSH and MTs mediation in *Coregoninae* from Lake Cherny, induced by chronic exposure (Chowdhury *et al.*, 2005; Wood *et al.*, 2011b). An alternative hypothesis would be a decrease in Cd bioavailability due to the antagonistic action with calcium (Brzóška & Moniuszko-Jakoniuk, 1997) since Lake Cherny exhibited the highest conductivity value.

As observed in *Salmoninae*, *Coregoninae* from lakes Cherny and Denault exhibited higher liver Se concentration than fish sampled in Lake Perroche. Liver Se was also positively correlated with age, supporting that fish in the *Salmonidae* family are more likely subjected to Se bioaccumulation than other species. Nevertheless, no correlation could be established between Se concentrations and biomarkers of oxidative stress or oxidative damage measured in this project, although liver Se concentration in fish from Lake Denault were above 12 µg/g, strengthening the hypothesis that cold-water species can tolerate higher Se bioaccumulation. Compared to fish collected in lakes Cherny and Perroche, *Coregoninae* captured in Lake Denault displayed lower liver THg concentrations. In a study from Amundsen *et al.* (2011), whitefish (*Coregonus lavaretus*) feeding on plankton rather than on benthic invertebrates showed higher Hg concentrations, suggesting that a pelagic feeding behaviour leads to an increase of Hg bioaccumulation. Two more studies (Kahilainen *et al.*, 2017; Keva *et al.*, 2017) support this observation, allowing to propose that *Coregoninae* from Lake Denault may be mostly feeding on benthic invertebrates, since both *Catostominae* and *Coregoninae* from this lake expressed low liver THg and high Mn concentrations compared to their relatives from Lake Perroche.

2.6 Conclusion

This study highlighted the variability of fish responses to contaminated environments near past and current mining areas in Northern Québec. Fish sampled in Lake Cherny (Fermont area) exhibited a generally better condition and were less impacted by element contamination than fish collected in lakes Houston and Denault (Schefferville area). Sediment Mn concentration in Lake Denault and sediment concentrations of Cd, Cu, Fe, Mn, Se and Zn, in addition to water concentrations of Mn and Pb in Lake Houston were higher than in Lake Perroche, reflecting the

impacts of historical and current mining operations. Iron ore exploitation in the Schefferville area has been more intense and dates back earlier than in the Fermont area. Trace element accumulation in the liver of the fish studied differed among sub-families, in particular for Mn, Se and Hg concentrations, and were more likely related to trophic position and feeding behaviour. In Lake Denault, benthic fish represented by *Catostominae* and *Coregoninae* were affected by environmental Mn contamination, a legacy of past mining operations (IOC), as highlighted by the relationships between hepatic Mn concentration and biomarkers of oxidative stress. *Salmoninae* exhibited high values of hepatic Se that were associated to an increase of SOD activity and 8-OHdG concentrations. In Lake Houston, *Salmoninae* showed higher liver concentrations of Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb and lower condition than fish from Lake Perroche. We could hypothesize on negative effects from sediment contamination and potential indirect effects from a decrease in food availability due to more recent iron exploitation sites (LIM closed in 2014 and current TSMC activities). Lastly, fish collected in Lake Cherny appeared to be in a similar condition and health status compared to Lake Perroche. Only liver THg concentrations in fish from Lake Cherny were concerning and could be possibly explained by a shift in foraging strategies to larger preys. It is important to consider that although strong correlations can be identified between liver trace element concentrations and biochemical biomarkers, field studies do not allow for clear attribution of a metal's effect on the antioxidant system. The biomarkers under study are not entirely metal-specific and, in a natural ecosystem where environmental variables cannot be controlled as in laboratory studies, additive or antagonistic effects may occur. Further studies are required to have a better understanding of the impacts associated with mining activities on fish. For instance, stable isotopes analyses would be a valuable tool to estimate trophic level and benthic or pelagic feeding behaviour.

2.7 Acknowledgements

The authors wish to acknowledge Environment and Climate Change Canada's Environmental Damages Fund for funding this project and MFFP for determining fish ages. We thank Conrad André, our Innu guide in Schefferville, François Jinchereau, our bush pilot and adviser for the Fermont and Lake Perroche sampling, and all the intern students (Christophe Dumoulin, Philippe Lagueux and Camille Garnier) who participated in field work and laboratory analyses. Lastly, we would like to express our gratitude to J. Perreault, J.F. Dutil and S. Prémont for their precious advice in laboratory analyses.

2.8 Supplemental Information

Table 2.7 : Capture data for fish species sampled during the fieldwork season (summer 2019) at the reference site (Lake Perroche), Fermont (Lake Cherny) and Schefferville (lakes Houston, Denault and Star) areas.

| Lake name | Perroche | Cherny | Houston | Denault | Star | TOTAL |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|------------|
| Round whitefish (<i>Prosopium cylindraceum</i>) | | 2 | | 6 | | 8 |
| Lake whitefish (<i>Coregonus clupeaformis</i>) | 20 | 20 | | 3 | | 43 |
| Lake charr (<i>Salvelinus namaycush</i>) | 3 | 2 | | 7 | | 12 |
| Brook charr (<i>Salvelinus fontinalis</i>) | 20 | | 20 | 1 | | 41 |
| Northern pike (<i>Esox lucius</i>) | 11 | 1 | | | | 12 |
| White sucker (<i>Catostomus comersonii</i>) | 7 | | | 14 | | 21 |
| Longnose sucker (<i>Catostomus catostomus</i>) | | | | 20 | | 20 |
| Lake chub (<i>Couesius plumbeus</i>) | 11 | 20 | | 20 | | 51 |
| Slimy sculpin (<i>Cottus cognatus</i>) | 1 | | | 2 | 1 | 4 |
| Burbot (<i>Lota lota</i>) | | | | 3 | | 3 |
| TOTAL | 73 | 45 | 20 | 76 | 1 | 215 |

Table 2.8: Detection limits for water, sediment and liver tissue analyses on the ICP-AES (bolded data) and the ICP-MS (non-bolded data). Values are expressed in ppb.

| | Al | As | Ba | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Se | Zn |
|--------------|-------------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------------|-------|-------|-------|-------------|
| Water | 9,7 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,005 | 0,005 | 1,46 | 0,248 | 0,011 | 0,002 | 0,031 | 0,06 |
| Sediment | 19,6 | 0,011 | 0,303 | 0,005 | 0,004 | 0,007 | 0,016 | 1,93 | 0,218 | 0,075 | 0,003 | 0,083 | 1,54 |
| Liver tissue | 8,6 | 0,369 | 0,336 | 0,003 | 0,007 | 0,012 | 0,029 | 1,09 | 0,370 | 0,182 | 0,004 | 0,050 | 3,24 |

Table 2.9: Water and sediment trace element concentrations of As, Ba and Ni from sampled lakes in the summer 2019. Water (n = 2) and sediment (n = 2) trace element concentrations are expressed in µg/L and µg/g dry weight (dw) respectively; n.d., not detectable.

| Lake name | Water | | | | Sediment | | | |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|----------|----------|-----------|
| | Perroche | Cherny | Denault | Houston | Perroche | Cherny | Denault | Houston |
| As | 0.043; 0.044 | 0.047; 0.049 | 0.048; 0.049 | 0.064; 0.073 | 0.3; 2.5 | 2.1; 3.0 | 0.2; 0.3 | 7.2; 31.7 |
| Ba | 3.036; 3.092 | 9.69; 9.85 | 0.71; 0.74 | 0.66; 1.95 | 22; 147 | 106; 219 | 36; 97 | 248; 837 |
| Ni | 0.343; 0.360 | 0.352; 0.357 | n.d. | 0.281; 0.354 | 15; 55 | 7; 45 | 2; 6 | 96; 129 |

Table 2.10: Gonadosomatic index (GSI) of Brook charr, Lake charr, Lake whitefish, Round whitefish, White sucker and Longnose sucker captured in summer 2019. Values are expressed as mean \pm standard deviations and ranges (minimum; maximum); n.a., not available.

| Lake name | Species | N | GSI |
|-----------|-----------------|----|--------------------------------|
| Perroche | Brook charr | 19 | 0.90 \pm 1.47 0.02; 5.81 |
| | Lake charr | 3 | 5.06 \pm 4.57 1.92; 10.30 |
| | Lake whitefish | 19 | 0.39 \pm 0.83 0.02; 2.84 |
| | White sucker | 7 | 2.53 \pm 0.64 1.89; 3.90 |
| Cherny | Lake charr | 2 | 1.13 \pm 0.90 0.49; 1.77 |
| | Lake whitefish | 16 | 0.52 \pm 0.55 0.03; 2.14 |
| | Round whitefish | 2 | 0.34 \pm 0.12 0.25; 0.42 |
| Houston | Brook charr | 17 | 1.55 \pm 0.69 0.68; 3.13 |
| Denault | Lake charr | 7 | 3.26 \pm 4.98 0.06; 14.15 |
| | Brook charr | 1 | n.a. |
| | Lake whitefish | 1 | 0.19 |
| | Round whitefish | 4 | 3.77 \pm 2.32 0.32; 5.24 |
| | White sucker | 6 | 1.69 \pm 1.68 0.56; 4.96 |
| | Longnose sucker | 3 | 2.30 \pm 3.43 0.11; 6.25 |

Table 2.11: Trace element concentrations of As, Ba and Ni in liver of *Salmoninae*, *Coregoninae* and *Catostominae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | | | Cherny | | Houston | Denault | | |
|-----------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------------------------|
| | <i>Salmoninae</i> | <i>Coregoninae</i> | <i>Catostominae</i> | <i>Salmoninae</i> | <i>Coregoninae</i> | <i>Salmoninae</i> | <i>Salmoninae</i> | <i>Coregoninae</i> | <i>Catostominae</i> |
| As | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.09 ± 0.06 0.03; 0.15 (3) | n.d. | n.d. | 0.29 (1) |
| Ba | 0.58 ± 0.38 0.15; 1.07 (4) | 2.99 ± 3.0 0.11; 7.96 (5) | 0.42 ± 0.29 0.09; 0.60 (3) | n.d. | 0.82 ± 0.22 0.67; 0.98 (2) | 0.89 ± 1.07 0.19; 2.45 (4) | n.d. | 0.67 (1) | 2.84 ± 3.46 0.14; 12.23 (10) |
| Ni | 4.02 (1) | n.d. | 0.20 ± 0.03 0.18; 0.24 (3) | n.d. | 0.22 (1) | 0.14 ± 0.10 0.08; 0.32 (5) | n.d. | n.d. | 0.83 ± 1.17 0.16; 2.58 (4) |

3 DISCUSSION GÉNÉRALE

3.1 Rétrospective sur les objectifs fixés

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet MiraNor dont l'objectif est de caractériser les effets des opérations minières sur les poissons et leur environnement dans le nord du Québec. Ce projet de maîtrise s'intéressait plus particulièrement aux régions de Fermont et Schefferville, deux zones minières extrêmement recherchées pour l'exploitation du fer (Messier-Moreau, 2014; Simard, 2018) depuis les années 1950 qui se situent dans le bassin versant de la rivière Caniapiscou. Ainsi, cette étude comportait quatre grands objectifs. Afin de répondre aux objectifs fixés, nous avons échantillonné le Lac Cherny à Fermont, le Lac Houston, le Lac Denault et le Lac Star à Schefferville ainsi que le Lac Perroche (assigné comme lac de référence) durant l'été 2019. Au cours de la période d'échantillonnage, dix espèces différentes ont pu être capturées. Considérant le très faible nombre d'individus capturés pour le chabot ($n = 4$) et la lotte ($n = 3$), ces deux espèces n'ont pas été prises en compte dans la suite des analyses et le Lac Star, représenté uniquement par un chabot, a été retiré.

Concernant le premier objectif, les analyses d'éléments traces ont été effectuées pour l'eau, les sédiments et l'ensemble des tissus prélevés sur chacun des poissons échantillonnés, à l'exception des menés de lac. Effectivement, les poissons étant trop petits pour espérer effectuer l'ensemble des analyses, nous avons préféré déterminer les concentrations d'éléments traces sur le poisson entier. De plus, les concentrations mesurées pour l'As, le Ba et le Ni n'ont pas été discutées compte tenu du nombre conséquent de valeurs inférieures aux limites de détection. Les échantillons d'eau ont été filtrés sur le terrain avant d'être analysés et nous avons suivi un protocole de digestion destiné à l'extraction et la mesure de la fraction biodisponible des éléments dans les sédiments. Globalement, les résultats nous ont permis d'identifier des concentrations élémentaires généralement plus élevées dans la région de Schefferville comparé au Lac Cherny et au site référence. Ces résultats pourraient être associés à un historique minier plus important à Schefferville (Boutet, 2012; Simard & Brisson, 2016), à la fois plus intense et plus ancien. Les concentrations élémentaires mesurées dans le foie des poissons montrent également des valeurs généralement plus élevées pour les individus prélevés aux lacs Denault et Houston comparé aux poissons issus du Lac Cherny et du lac référence. Notamment, les concentrations hépatiques de Se chez les *Salmoninae* et de Mn chez les *Catostominae* étaient respectivement 16 et 8 fois supérieures chez les poissons échantillonnés au Lac Denault comparé aux individus capturés au Lac Perroche. De plus, les concentrations mesurées pour l'Al, le Cd, le Co, le Cr, le Cu et le Pb

étaient plus élevées dans le foie des *Salmoninae* du Lac Houston comparé aux *Salmoninae* du Lac Perroche.

Le second objectif consistait à investiguer l'importance relative de l'alimentation et de la respiration dans la contamination. Au cours de ce projet, nous avons prélevé et analysé plusieurs tissus qui peuvent fournir des indices pertinents. Lorsque les poissons présentaient une activité alimentaire récente, nous avons échantillonné les contenus stomacaux et les analyses de ces contenus permettent de discuter du degré de contamination de leur régime alimentaire. De plus, l'analyse des éléments traces dans les cæca pyloriques est un autre indicateur du lien entre la contamination des poissons et leurs sources alimentaires puisque les cæca pyloriques jouent un rôle important dans l'assimilation de la nourriture (Gauthier *et al.*, 2009). D'autre part, les concentrations élémentaires mesurées dans les branchies fournissent des informations sur la contamination aqueuse, à travers la respiration et la ventilation (Couture & Pyle, 2011; Veltman *et al.*, 2008). Les sources de contamination n'ont pas été approfondies dans l'article de ce mémoire. Néanmoins, l'ensemble des données peut être trouvé en « Annexe » et de prochains travaux permettront d'évaluer les relations entre les concentrations élémentaires dans les contenus stomacaux, les cæca pyloriques et les branchies avec les concentrations mesurées dans l'eau et les sédiments. Par ailleurs, dans des études ultérieures, des analyses d'isotopes stables de carbone et d'azote permettraient d'estimer le niveau trophique ainsi que le mode de vie pélagique ou benthique des poissons.

Afin de répondre au troisième objectif, qui constitue l'axe principal de l'article, nous avons estimé des indices de condition (FCF, HSI et GSI) et analysé des biomarqueurs des capacités antioxydantes (CAT, SOD et GPx) et du stress oxydant (MDA et 8-OHdG). Quelle que soit la sous-famille étudiée (*Salmoninae*, *Coregoninae*, *Catostominae*), les concentrations de Hg étaient positivement corrélées aux variables biométriques, à savoir la longueur, la masse, l'âge et l'indice de condition de Fulton. La bioamplification du Hg à travers les réseaux trophiques est largement reconnue dans la littérature (Chételat *et al.*, 2015; Kidd *et al.*, 2012; Power *et al.*, 2002) et s'observe tout particulièrement chez des poissons prédateurs piscivores. Chez les trois sous-familles, la bioaccumulation du Hg était associée à une diminution de l'activité de la catalase ainsi qu'à une augmentation de l'activité de la GPx (même si les corrélations n'étaient pas significatives chez les *Salmoninae* et les *Coregoninae*). Notre étude a également montré une accumulation du Se chez les *Salmoninae* et les *Coregoninae*, positivement corrélée avec l'âge chez les deux sous-familles. Chez les *Salmoninae*, la bioaccumulation du Se était positivement corrélée à la concentration de 8-OHdG ainsi qu'à l'activité de la SOD, suggérant un rôle prooxydant du Se

lorsqu'il est accumulé en excès. Les effets associés à une bioaccumulation excessive de Se dans le foie pourraient être diminués chez les poissons des régions subarctiques (Chapman, 2007) qui supporteraient des concentrations plus élevées que les régions plus au sud. Plusieurs travaux indiquent que le Se pouvait avoir une action antagoniste à la bioaccumulation du Hg (Chen *et al.*, 2001; Sørmo *et al.*, 2011), cependant nous n'avons pas pu observer de tels résultats dans ce projet. Enfin, notre étude a mis en valeur d'importantes concentrations de Mn dans le foie des *Catostominae* et des *Coregoninae*. Bien que nos résultats montrent que cet élément est régulé efficacement pendant la croissance des poissons, les concentrations hépatiques de Mn étaient significativement corrélées aux biomarqueurs de stress oxydant. De plus, l'augmentation de l'activité de la CAT ainsi que l'inhibition de l'activité de la GPx étaient associées à des dommages à l'ADN chez les *Catostominae*. Ainsi, le Hg et le Se apparaissent particulièrement problématiques chez les *Salmoninae*, les deux éléments ayant le potentiel de bioaccumuler tout au long de la croissance des poissons à travers la prise alimentaire. Chez les espèces benthivores, le Mn semble associé à un stress oxydant ainsi qu'à des dommages à l'ADN. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la contamination du sédiment affecte également les communautés d'invertébrés benthiques, ce qui se reflète indirectement chez leurs prédateurs : les *Catostominae* et *Coregoninae*.

Concernant le dernier objectif, la transmission des conclusions de cette étude vers les communautés autochtones des zones étudiées est un volet essentiel à MiraNor. La communication de nos résultats fera l'objet de rencontres et de présentations, notamment à Schefferville pour la Nation naskapie de Kawawachikamach et pour la communauté Innu de Matimekush-Lac-John.

3.2 Difficultés rencontrées

La réalisation de ce projet a nécessité une logistique et une planification considérables. En effet, travailler dans le Québec nordique présente des contraintes majeures dont il faut pouvoir s'accommoder. Tout d'abord, la période estivale où les lacs sont accessibles en bateau pour échantillonner représente une fenêtre très courte (environ trois mois), les possibilités de travail sont donc limitées dans le temps. Ensuite, l'absence de voies routières ou de chemins praticables vers les lacs ciblés complique énormément la tâche et peut avoir une incidence majeure sur le nombre de poissons capturés lorsque les journées sont raccourcies par les trajets. Dans notre étude, les nombres d'échantillons sont très variables et ne permettent pas toujours d'interpréter les résultats avec une grande puissance statistique. Afin de disséquer les poissons pour prélever

et préserver correctement les tissus d'intérêt, un minimum d'installations et d'éléments doivent être réunis pour travailler efficacement. Cependant, ce n'est pas toujours possible de mettre en place de telles conditions de travail dans ces environnements. Associé à cela, il est également difficile de pouvoir assurer la bonne conservation des échantillons prélevés, sachant que les tissus conservés pour les analyses de biomarqueurs doivent être stockés à -80°C et les tissus destinés à l'analyse de métaux sont conservés à -20°C. Enfin la présence d'animaux sauvages est un autre paramètre à prendre en compte lorsqu'on travaille en milieu isolé. Toutes ces notions évoquées font donc partie intégrante du travail de recherche dans une région subarctique et peuvent grandement influencer l'élaboration, l'exécution et l'accomplissement du travail de terrain. En conclusion, la réalisation d'un projet dans le nord du Québec est un défi aussi passionnant qu'exigeant.

3.3 Perspectives

De nombreux aspects de cette étude pourraient être perfectionnés et complétés pour accroître notre compréhension scientifique de ces milieux, ce qui sera d'ailleurs en partie développé dans la suite des projets initiés avec MiraNor. Effectivement, les différents volets de recherche sont inter-reliés et présentent chacun une expertise considérable pour atteindre un même objectif : étudier les impacts des activités minières sur les poissons et leur environnement dans le nord du Québec.

Afin d'appréhender les effets de la contamination minière sur la santé des poissons, il serait très intéressant de prendre en compte des paramètres écologiques plus élaborés. Tout d'abord, les travaux pourraient être conduits sur plus de sites, afin d'établir de potentiels gradients de contamination pour mieux délimiter la signature chimique, ou l'empreinte environnementale des opérations minières en périphérie des terrains miniers privés (baux miniers) en exploitation ou abandonnés. L'étude de la relation entre les réseaux trophiques présente l'avantage d'étudier plus en profondeur les phénomènes de bioamplification des métaux (Croteau *et al.*, 2005; Kuchapski & Rasmussen, 2015; Power *et al.*, 2002). Comme mentionné précédemment, l'utilisation des isotopes stables de carbone et d'azote serait un outil particulièrement intéressant pour examiner la position trophique et le mode de vie (benthique ou pélagique) des espèces (Martyniuk *et al.*, 2020b). Associé à ces méthodes, l'évaluation de perturbations du comportement, notamment dans les relations proies-prédateurs, sont des indicateurs très pertinents pour examiner les effets d'un stress toxique sur la santé des poissons. Comme évoqué dans Clements & Rees (1997) , l'interprétation de telles relations reste tout de même très

complexe et le maximum de paramètres doivent être pris en compte pour avoir la meilleure compréhension possible des écosystèmes. Au vu des résultats observés pour le mercure et le sélénium et compte tenu des impacts que la bioaccumulation de ces éléments peut avoir sur la reproduction des poissons et les jeunes stades de vie (Crump & Trudeau, 2009; Drevnick & Sandheinrich, 2003; Lemly, 1997), il serait intéressant d'investiguer les potentiels effets de ces éléments sur le recrutement des *Salmoninae*, *Coregoninae* et *Catostominae*. Enfin, tel que discuté dans la section 2.5.2, la contamination du sédiment en Mn, associée à d'autres métaux, peut affecter les communautés benthiques qui représentent la grande majorité du régime alimentaire des *Catostominae* et *Coregoninae*. Des études de terrain et de laboratoire pourraient examiner les impacts d'une contamination du sédiment en Mn sur l'abondance des proies.

À l'échelle individuelle, étant donné que nous avons pu mettre en évidence le rôle de certains éléments (Hg, Mn, Se) dans le stress oxydant, des analyses génomiques (transcription de gènes, expression génique de protéines ayant un rôle majeur dans la détoxification ou la protection contre le stress oxydant par exemple) pourraient investiguer plus précisément les mécanismes d'action de ces éléments chez les sous-familles étudiées. De nombreux travaux ont démontré l'impact de la contamination métallique chez les poissons sur l'expression génique et le niveau de transcription (Gonzalez *et al.*, 2006; Pierron *et al.*, 2009). En plus de ces analyses, l'étude de biomarqueurs des capacités métaboliques des poissons (comme l'activité de la citrate synthase, de la nucléoside diphosphate kinase ou encore de la glucose-6-phosphate déshydrogénase) permet également d'explorer les impacts d'un stress toxique sur la santé des poissons (Couture & Rajender Kumar, 2003; Gauthier *et al.*, 2011).

L'écotoxicologie est un domaine de recherche extrêmement vaste et complexe puisque la toxicité potentielle d'un contaminant, ici les éléments métalliques pour la plupart, est dépendante d'une multitude de facteurs environnementaux, qu'ils soient physico-chimiques ou écologiques. Une fois retrouvé dans le milieu naturel, un métal peut subir énormément de changements qui vont modifier sa biodisponibilité pour les organismes aquatiques et notamment l'ichtyofaune. Ainsi, pour améliorer notre compréhension des effets de l'activité minière sur la santé des poissons, il devient nécessaire d'évaluer les impacts à plusieurs niveaux d'intégration, des perturbations génomiques, en passant par les dommages cellulaires jusqu'aux impacts sur les individus et les populations de poissons.

BIBLIOGRAPHIE

- Aebischer S, Cloquet C, Carignan J, Maurice C, Pienitz R (2015) Disruption of the geochemical metal cycle during mining: Multiple isotope studies of lake sediments from Schefferville, subarctic Québec. *Chemical Geology* 412:167-178.
- Ahsan SN (1966) Effects of temperature and light on the cyclical changes in the spermatogenic activity of the Lake chub, *Couesius plumbeus* (Agassiz). *Canadian Journal of Zoology* 44(2):161-171.
- Alak G, Ucar A, Yeltekin AC, Comakli S, Parlak V, Tas IH, Ozkaraca M, Topal A, Kirman EM, Bolat I, Atamanalp M, Turkez H (2018) Neuroprotective effects of dietary borax in the brain tissue of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to copper-induced toxicity. *Fish Physiology and Biochemistry* 44(5):1409-1420.
- Aliko V, Qirjo M, Sula E, Morina V, Faggio C (2018) Antioxidant defense system, immune response and erythron profile modulation in gold fish, *Carassius auratus*, after acute manganese treatment. *Fish & shellfish immunology* 76:101-109.
- Allard M & K.-Séguin M (2007) Le pergélisol au Québec nordique : bilan et perspectives. *Géographie physique et Quaternaire* 41(1):141-152.
- Allen-Gil SM, Ford J, Lasorsa BK, Monetti M, Vlasova T, Landers DH (2003) Heavy metal contamination in the Taimyr Peninsula, Siberian Arctic. *Science of the Total Environment* 301(1-3):119-138.
- Allen T, Singhal R, Rana S (2004) Resistance to oxidative stress in a freshwater fish *Channa punctatus* after exposure to inorganic arsenic. *Biological Trace Element Research* 98(1):63-72.
- Amundsen P-A, Kashulin NA, Terentjev P, Gjelland KØ, Koroleva IM, Dauvalter VA, Sandimirov S, Kashulin A, Knudsen R (2011) Heavy metal contents in whitefish (*Coregonus lavaretus*) along a pollution gradient in a subarctic watercourse. *Environmental Monitoring and Assessment* 182(1):301-316.
- Arribère M, Guevara SR, Bubach D, Arcagni M, Vigliano P (2008) Selenium and mercury in native and introduced fish species of patagonian lakes, Argentina. *Biological Trace Element Research* 122(1):42-63.
- Arvisais M, Fournier H, Nadeau D, Legault M, Thibault I, Valiquette É (2017) *Plan de gestion du touladi au Québec 2014-2020*. Ministère des Forêts, de la Faune et des Parcs, Québec, QC, Canada. 63 p
- Aubertin M, Bussière B, Bernier L, Chapuis R, Julien M, Belem T, Simon R, Mbonimpa M, Benzaazoua M, Li L (2002) La gestion des rejets miniers dans un contexte de développement durable et de protection de l'environnement. *Congrès annuel de la Société canadienne de génie civil*.
- Audet D & Couture P (2003) Seasonal variations in tissue metabolic capacities of yellow perch (*Perca flavescens*) from clean and metal-contaminated environments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 60(3):269-278.
- Banks S, Thomas P, Baer K (1999) Seasonal variations in hepatic and ovarian zinc concentrations during the annual reproductive cycle in female channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology* 124(1):65-72.

- Bartlett MS (1937) Properties of sufficiency and statistical tests. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 160(901):268-282.
- Beaulé C & De Coninck P (2018) The concept of “Nordicity”: Opportunities for design fields. (Lapland University Press: Rovaniemi, Finland), p 12-34.
- Bendell-Young LI & Harvey HH (1986) Uptake and tissue distribution of manganese in the white sucker (*Catostomus commersoni*) under conditions of low pH. *Hydrobiologia* 133(2):117-125.
- Bernatchez L & Giroux M (2012) *Les poissons d'eau douce du Québec et leur répartition dans l'Est du Canada*. Broquet, Québec, (Consulté le 01 Novembre 2020)
- Berntssen MHG, Aatland A, Handy RD (2003) Chronic dietary mercury exposure causes oxidative stress, brain lesions, and altered behaviour in Atlantic salmon (*Salmo salar*) parr. *Aquatic Toxicology* 65(1):55-72.
- Besser JM, Brumbaugh WG, May TW, Church SE, Kimball BA (2001) Bioavailability of metals in stream food webs and hazards to brook trout (*Salvelinus fontinalis*) in the upper Animas River watershed, Colorado. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40(1):48-59.
- Biays P (1960) Quelques travaux et documents concernant le Bouclier canadien. *Norois* 25(1):13-31.
- Blais A (2019) *Minière Tata Steel : plusieurs déversements suspects d'eaux rouges sèment l'inquiétude*. Le Journal de Québec, Québec, QC, Canada, <https://www.journaldequebec.com/2019/05/29/plusieurs-deversements-suspects-deaux-rouges-denonces> (Consulté le 29 Octobre 2020)
- Boivin DJ (2005) Analyse de la législation actuelle au Québec, en matière de restauration et de réaménagement de mines et carrières abandonnées. *Cahiers de géographie du Québec* 25(65):269-282.
- Boutet J-S (2012) Développement ferrifère et mondes autochtones au Québec subarctique, 1954-1983. *Recherches amérindiennes au Québec* 40(3):35-52.
- Bradford MM (1976) A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry* 72(1-2):248-254.
- Brisson G, Morin Boulais C, Doyon S, Bouchard-Bastien E (2017) Une difficile prise en compte des changements sociaux en milieu minier nordique : le cas de Malartic (Québec). *Recherches sociographiques* 58(2):387-413.
- Brzóska MM & Moniuszko-Jakoniuk J (1997) The influence of calcium content in diet on cumulation and toxicity of cadmium in the organism Review. *Archives of toxicology* 72(2):63-73.
- Burreau S, Zebuhr Y, Broman D, Ishaq R (2004) Biomagnification of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) studied in pike (*Esox lucius*), perch (*Perca fluviatilis*) and roach (*Rutilus rutilus*) from the Baltic Sea. *Chemosphere* 55(7):1043-1052.
- Bussière B, Aubertin M, Zagury GJ, Potvin R, Benzaazoua M (2005) Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. *Symposium 2005 sur l'environnement et les mines*.

- Campbell PG (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. *Metal Speciation and Bioavailability* :45-102.
- Casselman JM & Lewis CA (1996) Habitat requirements of northern pike (*Esox lucius*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 53(S1):161-174.
- Cattaneo A, Couillard Y, Wunsam S, Courcelles M (2004) Diatom taxonomic and morphological changes as indicators of metal pollution and recovery in Lac Dufault (Québec, Canada). *Journal of Paleolimnology* 32(2):163-175.
- Chapman PM (2007) Selenium thresholds for fish from cold freshwaters. *Human and Ecological Risk Assessment* 13(1):20-24.
- Chen Y-W, Belzile N, Gunn JM (2001) Antagonistic effect of selenium on mercury assimilation by fish populations near Sudbury metal smelters? *Limnology and Oceanography* 46(7):1814-1818.
- Chételat J, Amyot M, Arp P, Blais JM, Depew D, Emmerton CA, Evans M, Gamberg M, Gantner N, Girard C, Graydon J, Kirk J, Lean D, Lehnher I, Muir D, Nasr M, Poulain AJ, Power M, Roach P, Stern G, Swanson H, van der Velden S (2015) Mercury in freshwater ecosystems of the Canadian Arctic: recent advances on its cycling and fate. *The Science of the Total Environment* 509-510:41-66.
- Chowdhury M, Baldisserotto B, Wood C (2005) Tissue-specific cadmium and metallothionein levels in rainbow trout chronically acclimated to waterborne or dietary cadmium. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 48(3):381-390.
- CLD de Caniapiscou (2015a) *Profil démographique et socioéconomique Fermont 2015*. CLD de la MRC de Caniapiscou, Fermont, QC, Canada, <http://caniapiscou.net/files/view/f7f5fc8cdc8094f> (Consulté le 01 Novembre 2020)
- CLD de Caniapiscou (2015b) *Profil démographique et socioéconomique, ville de Schefferville*. CLD de la MRC de Caniapiscou, Fermont, QC, Canada. 37 p
- Clements WH & Rees DE (1997) Effects of heavy metals on prey abundance, feeding habits, and metal uptake of brown trout in the Arkansas River, Colorado. *Transactions of the American Fisheries Society* 126(5):774-785.
- Copat C, Rizzo M, Zuccaro A, Grasso A, Zuccarello P, Fiore M, Mancini G, Ferrante M (2020) Metals/metalloids and oxidative status markers in saltwater fish from the Ionic Coast of Sicily, Mediterranean Sea. *International Journal of Environmental Research* 14(1):15-27.
- Couture P (2007) La perchaude des lacs de zones d'exploitation minière. Effets de la contamination et influences naturelles sur sa condition. *Bulletin de la Société zoologique de France* 132(1-2):45-56.
- Couture P, Busby P, Gauthier C, Rajotte JW, Pyle GG (2008a) Seasonal and regional variations of metal contamination and condition indicators in Yellow perch (*Perca flavescens*) along two polymetallic gradients. I. Factors influencing tissue metal concentrations. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 14(1):97-125.
- Couture P & Pyle G (2008) Live fast and die young: metal effects on condition and physiology of wild Yellow perch from along two metal contamination gradients. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 14(1):73-96.
- Couture P & Pyle G (2011) Field studies on metal accumulation and effects in fish. (Fish Physiology: Homeostasis and Toxicology of Essential Metals)10.1016/s1546-5098(11)31009-6. p 417-473.

- Couture P & Rajender Kumar P (2003) Impairment of metabolic capacities in copper and cadmium contaminated wild yellow perch (*Perca flavescens*). *Aquatic Toxicology* 64(1):107-120.
- Couture P & Rajotte JW (2003) Morphometric and metabolic indicators of metal stress in wild yellow perch (*Perca flavescens*) from Sudbury, Ontario: A review. *Journal of Environmental Monitoring* 5(2):216-221.
- Couture P, Rajotte JW, Pyle GG (2008b) Seasonal and regional variations in metal contamination and condition indicators in Yellow perch (*Perca flavescens*) along two polymetallic gradients. III. Energetic and physiological indicators. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 14(1):146-165.
- Craig J (2013) *Pike: biology and exploitation*. Springer Science & Business Media,
- Craig JF (2008) A short review of pike ecology. *Hydrobiologia* 601(1):5-16.
- Craig PM, Wood CM, McClelland GB (2007) Oxidative stress response and gene expression with acute copper exposure in zebrafish (*Danio rerio*). *American Journal of Physiology-Regulatory, Integrative and Comparative Physiology* 293(5):R1882-R1892.
- Croteau MN, Luoma SN, Stewart AR (2005) Trophic transfer of metals along freshwater food webs: evidence of cadmium biomagnification in nature. *Limnology and Oceanography* 50(5):1511-1519.
- Crump KL & Trudeau VL (2009) Mercury-induced reproductive impairment in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 28(5):895-907.
- de Paiva Magalhães D, da Costa Marques MR, Baptista DF, Buss DF (2015) Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. *Environmental Chemistry Letters* 13(1):69-87.
- Defo MA, Bernatchez L, Campbell PG, Couture P (2014) Waterborne cadmium and nickel impact oxidative stress responses and retinoid metabolism in yellow perch. *Aquatic Toxicology* 154:207-220.
- Desjardins L, Hicks B, Hilton J (1987) Iron catalyzed oxidation of trout diets and its effect on the growth and physiological response of rainbow trout. *Fish Physiology and Biochemistry* 3(4):173-182.
- Di Giulio RT, Washburn PC, Wenning RJ, Winston GW, Jewell CS (1989) Biochemical responses in aquatic animals: a review of determinants of oxidative stress. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 8(12):1103-1123.
- Di Toro DM, Allen HE, Bergman HL, Meyer JS, Paquin PR, Santore RC (2001) Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 20(10):2383-2396.
- Dittman EK & Buchwalter DB (2010) Manganese bioconcentration in aquatic insects: Mn oxide coatings, molting loss, and Mn (II) thiol scavenging. *Environmental Science & Technology* 44(23):9182-9188.
- Drąg-Kozak E, Pawlica-Gosiewska D, Gawlik K, Socha M, Gosiewski G, Łuszczek-Trojnar E, Solnica B, Popek W (2019) Cadmium-induced oxidative stress in Prussian carp (*Carassius gibelio* Bloch) hepatopancreas: ameliorating effect of melatonin. *Environmental Science and Pollution Research* 26(12):12264-12279.
- Drevnick PE & Sandheinrich MB (2003) Effects of dietary methylmercury on reproductive endocrinology of fathead minnows. *Environmental Science & Technology* 37(19):4390-4396.

- Duchesne J-F & Magnan P (1997) The use of climate classification parameters to investigate geographical variations in the life history traits of ectotherms, with special reference to the white sucker (*Catostomus commersoni*). *Ecoscience* 4(2):140-150.
- Eastwood S & Couture P (2002) Seasonal variations in condition and liver metal concentrations of yellow perch (*Perca flavescens*) from a metal-contaminated environment. *Aquatic Toxicology* 58(1-2):43-56.
- EPA U (1998) Method 7473 (SW-846): mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry, Revision 0. *Washington, DC* 17.
- Fadhlaoui M & Couture P (2016) Combined effects of temperature and metal exposure on the fatty acid composition of cell membranes, antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in yellow perch (*Perca flavescens*). *Aquatic Toxicology* 180:45-55.
- Flores A, Wiff R, Ganas K, Marshall CT (2019) Accuracy of gonadosomatic index in maturity classification and estimation of maturity ogive. *Fisheries Research* 210:50-62.
- Fontaine J, Dewailly E, Benedetti JL, Pereg D, Ayotte P, Dery S (2008) Re-evaluation of blood mercury, lead and cadmium concentrations in the Inuit population of Nunavik (Quebec): a cross-sectional study. *Environmental Health* 7:25.
- Fortier R, LeBlanc A-M, Yu W (2011) Impacts of permafrost degradation on a road embankment at Umiujaq in Nunavik (Quebec), Canada. *Canadian Geotechnical Journal* 48(5):720-740.
- Friedmann AS, Watzin MC, Brinck-Johnsen T, Leiter JC (1996) Low levels of dietary methylmercury inhibit growth and gonadal development in juvenile walleye (*Stizostedion vitreum*). *Aquatic Toxicology* 35(3-4):265-278.
- Fuiman LA & Baker JP (1981) Larval stages of the lake chub, *Couesius plumbeus*. *Canadian Journal of Zoology* 59(2):218-224.
- Gabriel D, Riffel APK, Finamor IA, Saccol EM, Ourique GM, Goulart LO, Kochhann D, Cunha MA, Garcia LO, Pavanato MA (2013) Effects of subchronic manganese chloride exposure on tambaqui (*Colossoma macropomum*) tissues: oxidative stress and antioxidant defenses. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 64(4):659-667.
- Gagné D, Blanchet R, Lauzière J, Vaissière E, Vézina C, Ayotte P, Déry S, Turgeon O'Brien H (2012) Traditional food consumption is associated with higher nutrient intakes in Inuit children attending childcare centres in Nunavik. *International Journal of Circumpolar Health* 71:18401.
- Gagnon MM, Dodson JJ, Hodson PV, Kraak GVD, Carey JH (1994) Seasonal effects of bleached kraft mill effluent on reproductive parameters of white sucker (*Catostomus commersoni*) populations of the St. Maurice River, Quebec, Canada. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 51(2):337-347.
- Gantner N, Muir DC, Power M, Iqaluk D, Reist JD, Babaluk JA, Meili M, Borg H, Hammar J, Michaud W (2010) Mercury concentrations in landlocked Arctic char (*Salvelinus alpinus*) from the Canadian Arctic. Part II: influence of lake biotic and abiotic characteristics on geographic trends in 27 populations. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 29(3):633-643.
- Gauthier C, Campbell PG, Couture P (2009) Condition and pyloric caeca as indicators of food web effects in fish living in metal-contaminated lakes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72(8):2066-2074.

- Gauthier C, Campbell PG, Couture P (2011) Enzymatic correlates of energy status in wild yellow perch inhabiting clean and contaminated environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30(9):2148-2156.
- Goldhaber SB (2003) Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Regulatory toxicology and pharmacology* 38(2):232-242.
- Gonzalez P, Baudrimont M, Boudou A, Bourdineaud J-P (2006) Comparative effects of direct cadmium contamination on gene expression in gills, liver, skeletal muscles and brain of the zebrafish (*Danio rerio*). *Biometals* 19(3):225-235.
- Goutte A, Chérel Y, Churlaud C, Ponthus JP, Masse G, Bustamante P (2015) Trace elements in Antarctic fish species and the influence of foraging habitats and dietary habits on mercury levels. *The Science of the Total Environment* 538:743-749.
- Gouvernement du Canada (2014) *Amende de 7,5 millions de dollars à Bloom Lake General Partner pour infractions environnementales*. Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, CA, <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/application-lois-environnementales/notifications/bloom-lake-general-partner-infractions.html> (Consulté le 20 Octobre 2020)
- Gouvernement du Canada (2018a) *Concentrations maximales établies par Santé Canada à l'égard de contaminants chimiques dans les aliments*. Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, Canada, <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/aliments-nutrition/salubrite-aliments/contaminants-chimiques/concentrations-maximales-etablies-egard-contaminants-chimiques-aliments.html> (Consulté le 12 Novembre 2020)
- Gouvernement du Canada (2018b) *Le Fonds pour dommages à l'environnement finance quatre projets au Québec*. <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/nouvelles/2018/08/le-fonds-pour-dommages-a-lenvironnement-finance-quatre-projets-au-quebec.html> (Consulté le 20 Octobre 2020)
- Gouvernement du Canada (2019) *Méné de lac (*Couesius plumbeus*) : évaluation et rapport de situation du COSE*. Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, Canada, <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/registre-public-especes-peril/evaluations-rapports-situations-cosepac/mene-lac-2018.html> (Consulté le 01 Novembre 2020)
- Gouvernement du Canada (2020a) *Rapport de données quotidiennes pour janvier 2019, Schefferville, Québec*. Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, Canada, https://climat.meteo.gc.ca/climate_data/daily_data_f.html?StationID=49649&timeframe=2&StartYear=1840&EndYear=2020&Day=16&Year=2019&Month=1 (Consulté le 01 Novembre 2020)
- Gouvernement du Canada (2020b) *Rapport de données quotidiennes pour juillet 2019, Schefferville, Québec*. Gouvernement du Canada, Ottawa, ON, Canada, https://climat.meteo.gc.ca/climate_data/daily_data_f.html?StationID=49649&timeframe=2&StartYear=1840&EndYear=2020&Day=16&Year=2019&Month=1 (Consulté le 01 Novembre 2020)
- Gouvernement du Québec (2014) *Rapport sur l'état de l'eau et des écosystèmes aquatiques au Québec*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, <http://www.environnement.gouv.qc.ca/rapportsurleau/portrait-qc-aquatique-eau-nord-sud-est-ouest.htm#:~:text=Le%20Qu%20C3%A9bec%20poss%20C3%A8de%20sur%20son,des%20C3%A9tang%20ou%20des%20mares>. (Consulté le 26 Octobre 2020)

- Guilbault M-É & Trudeau H (2013) Le nouveau cadre juridique de la restauration des sites miniers au Québec. *Revue Notariat* 115:371.
- Halliwell B (1999) Antioxidant defence mechanisms: from the beginning to the end (of the beginning). *Free Radical Research* 31(4):261-272.
- Hamelin L-E (2005a) Développement nordique et harmonie. *Cahiers de géographie du Québec* 18(44):337-346.
- Hamelin L-E (2005b) Le Nord et l'hiver dans l'hémisphère boréal. *Cahiers de géographie du Québec* 44(121):5-25.
- Hamilton SJ (2004) Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. *Science of the Total Environment* 326(1-3):1-31.
- Hamilton SJ, Buhl KJ, Faerber NL, Bullard FA, Wiedmeyer RH (1990) Toxicity of organic selenium in the diet to chinook salmon. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 9(3):347-358.
- Hansen BH, Rømme S, Søfteland LI, Olsvik PA, Andersen RA (2006) Induction and activity of oxidative stress-related proteins during waterborne Cu-exposure in brown trout (*Salmo trutta*). *Chemosphere* 65(10):1707-1714.
- Hayeur G (2001) *Synthèse des connaissances environnementales acquises en milieu nordique de 1970 à 2000*. Hydro-Québec, Montréal, QC, Canada. 110 p
- Hedayati A, Hoseini SM, Ghelichpour M (2014) Acute toxicity of waterborne manganese to *Rutilus caspicus* (Yakovlev, 1870)—gill histopathology, immune indices, oxidative condition, and saltwater resistance. *Toxicological & Environmental Chemistry* 96(10):1535-1545.
- Herrmann S, Nimmo D, Carsella J, Herrmann-Hoesing L, Turner J, Gregorich J, Heuvel BV, Nehring R, Foutz H (2016) Differential accumulation of mercury and selenium in brown trout tissues of a high-gradient urbanized stream in Colorado, USA. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 70(2):204-218.
- Hodgins BW & Cannon KA (1995) *On the Land: confronting the challenges to aboriginal self-determination in northern Quebec & Labrador*. Dundurn,
- Houde ED (1989) Comparative growth, mortality, and energetics of marine fish larvae: temperature and implied latitudinal effects. *Fishery Bulletin* 87.
- Institut de la statistique du Québec (2020) *La production minérale au Québec en 2018*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, <https://www.stat.gouv.qc.ca/statistiques/mines/mines-chiffres-2020.pdf> (Consulté le 20 Octobre 2020)
- Institut Nordique du Québec (2019) Les explorateurs scientifiques. (Québec, QC, Canada), p 15.
- Jacques O, Pienitz R, Ibrahim G (2020) Paleolimnological assessment of long-term changes in a boreal recreational lake of the Fermont mining region (subarctic Quebec, Canada). *Lake and Reservoir Management* :1-21.
- Jamwal A, Lemire D, Driessnack M, Naderi M, Niyogi S (2018) Interactive effects of chronic dietary selenomethionine and cadmium exposure in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): A preliminary study. *Chemosphere* 197:550-559.
- Jansson KN & Lidmar-Bergström K (2004) Observations on weathering forms at the Caniapiscou Reservoir, North-Central Québec, Canada. *Canadian Geographer/Le Géographe canadien* 48(1):1-10.

- Janz DM, DeForest DK, Brooks ML, Chapman PM, Gilron G, Hoff D, Hopkins WA, McIntyre DO, Mebane CA, Palace VP (2010) Selenium toxicity to aquatic organisms. *Ecological assessment of selenium in the aquatic environment* :141-231.
- Jobling M, Wood CM, McDonald DG (1997) Temperature and growth: modulation of growth rate via temperature change. *Global Warming*, 10.1017/cbo9780511983375.010. p 225-254.
- Jørgensen C & Fiksen Ø (2006) State-dependent energy allocation in cod (*Gadus morhua*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 63(1):186-199.
- Journet P (2013) Mines : 300 millions de litres de déversements en cinq ans. *La Presse*
- Kahilainen KK, Thomas SM, Nystedt EK, Keva O, Malinen T, Hayden B (2017) Ecomorphological divergence drives differential mercury bioaccumulation in polymorphic European whitefish (*Coregonus lavaretus*) populations of subarctic lakes. *Science of the Total Environment* 599:1768-1778.
- Keva O, Hayden B, Harrod C, Kahilainen KK (2017) Total mercury concentrations in liver and muscle of European whitefish (*Coregonus lavaretus* (L.)) in a subarctic lake-Assessing the factors driving year-round variation. *Environmental Pollution* 231:1518-1528.
- Khan MA & Wang F (2009) Mercury-selenium compounds and their toxicological significance: Toward a molecular understanding of the mercury-selenium antagonism. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 28(8):1567-1577.
- Kidd K, Clayden M, Jardine T (2012) Bioaccumulation and biomagnification of mercury through food webs. *Environmental chemistry and toxicology of mercury*. Wiley, Hoboken :455-499.
- Kipling C (1983) Changes in the Population of Pike (*Esox lucius*) in Windermere from 1944 to 1981. *Journal of Animal Ecology* 52:989-999.
- Kirubagaran R & Joy K (1992) Toxic effects of mercury on testicular activity in the freshwater teleost, *Clarias batrachus* (L.). *Journal of Fish Biology* 41(2):305-315.
- Knotsch C, Siebenmorgen P, Bradshaw B (2012) Les « Ententes sur les répercussions et les avantages » et le bien-être des communautés. *Recherches amérindiennes au Québec* 40(3):59-68.
- Kruskal WH & Wallis WA (1952) Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American statistical Association* 47(260):583-621.
- Kuchapski KA & Rasmussen JB (2015) Food chain transfer and exposure effects of selenium in salmonid fish communities in two watersheds in the Canadian Rocky Mountains. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 72(7):955-967.
- L'association minière du Canada (2020) *Faits et chiffres 2019*. Ottawa, ON, Canada. 107 p
- Lackner R (1998) "Oxidative stress" in fish by environmental pollutants. *Fish Ecotoxicology*, Springer. p 203-224.
- Laflamme J-S, Couillard Y, Campbell PG, Hontela A (2000) Interrenal metallothionein and cortisol secretion in relation to Cd, Cu, and Zn exposure in yellow perch, *Perca flavescens*, from Abitibi lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57(8):1692-1700.
- Laforce M (2011) L'évolution des régimes miniers au Canada: l'émergence de nouvelles formes de regulation et ses implications. *Canadian Journal of Development Studies / Revue canadienne d'études du développement* 30(1-2):49-68.

- Lambert Y & Dutil J-D (1997) Can simple condition indices be used to monitor and quantify seasonal changes in the energy reserves of cod (*Gadus morhua*) ? *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 54(S1):104-112.
- Laperrière L, Fallu M-A, Hausmann S, Pienitz R, Muir D (2007) Paleolimnological evidence of mining and demographic impacts on Lac Dauriat, Schefferville (subarctic Québec, Canada). *Journal of Paleolimnology* 40(1):309-324.
- Laperrière L, Pienitz R, Fallu M-A, Hausmann S, Muir D (2009) Impacts de l'activité minière et des eaux usées sur la santé du lac Dauriat à Schefferville : données paléolimnologiques.
- Lapointe U (2012) L'héritage du principe de free mining au Québec et au Canada1. *Recherches amérindiennes au Québec* 40(3):9-25.
- Larocque I, Pienitz R, Rolland N (2006) Factors influencing the distribution of chironomids in lakes distributed along a latitudinal gradient in northwestern Quebec, Canada. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 63(6):1286-1297.
- Larose C, Canuel R, Lucotte M, Di Giulio RT (2008) Toxicological effects of methylmercury on walleye (*Sander vitreus*) and perch (*Perca flavescens*) from lakes of the boreal forest. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology* 147(2):139-149.
- Laurion I, Vincent WF, MacIntyre S, Retamal L, Dupont C, Francus P, Pienitz R (2010) Variability in greenhouse gas emissions from permafrost thaw ponds. *Limnology and Oceanography* 55(1):115-133.
- Lavigne M, Lucotte M, Paquet S (2010) Relationship between mercury concentration and growth rates for Walleyes, Northern Pike, and Lake Trout from Quebec lakes. *North American Journal of Fisheries Management* 30(5):1221-1237.
- Le Cren ED (1987) Perch (*Perca fluviatilis*) and Pike (*Esox lucius*) in Windermere from 1940 to 1985: studies in population dynamics. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 44:216-228.
- Legendre P & Legendre V (1984) Postglacial dispersal of freshwater fishes in the Québec peninsula. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 41(12):1781-1802.
- Lemly AD (1993a) Guidelines for evaluating selenium data from aquatic monitoring and assessment studies. *Environmental Monitoring and Assessment* 28(1):83-100.
- Lemly AD (1993b) Teratogenic effects of selenium in natural populations of fresh water fish. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 26(2):181-204.
- Lemly AD (1997) Environmental implications of excessive selenium: a review. *Biomedical and Environmental Sciences* 10:21.
- Lemly AD (2004) Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59(1):44-56.
- Leslie K & Bourque Y (1984) Géologie et métallogénie de la Gaspésie et de la région de la fosse du Labrador. *Le Manganèse dans la région de Schefferville. Ministère de l'énergie et des ressources* :121-125.
- Levene H (1961) Robust tests for equality of variances. *Contributions to probability and statistics. Essays in honor of Harold Hotelling* :279-292.
- Lévesque F (2014) Cliffs écope d'une amende historique de 7.5 millions \$. *Le Soleil Environnement*,

- Levesque H, Moon T, Campbell P, Hontela A (2002) Seasonal variation in carbohydrate and lipid metabolism of yellow perch (*Perca flavescens*) chronically exposed to metals in the field. *Aquatic Toxicology* 60(3-4):257-267.
- Livingstone D (2001) Contaminant-stimulated reactive oxygen species production and oxidative damage in aquatic organisms. *Marine Pollution Bulletin* 42(8):656-666.
- Lizardo-Daudt H & Kennedy C (2008) Effects of cadmium chloride on the development of rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* early life stages. *Journal of Fish Biology* 73(3):702-718.
- Lockhart W, Stern G, Low G, Hendzel M, Boila G, Roach P, Evans M, Billeck B, DeLaronde J, Friesen S (2005) A history of total mercury in edible muscle of fish from lakes in northern Canada. *Science of the Total Environment* 351:427-463.
- Lofts S, Tipping E, Hamilton-Taylor J (2008) The chemical speciation of Fe (III) in freshwaters. *Aquatic Geochemistry* 14(4):337-358.
- LTD SC (2004) Priority assessment of metal leaching in neutral drainage. *Draft report submitted to MEND Initiative*.
- Luoma SN & Presser TS (2009) Emerging opportunities in management of selenium contamination. (ACS Publications).
- MacPherson A, Holmes JA, Muir AM, Noakes DLG (2010) Assessing feeding competition between lake whitefish *Coregonus clupeaformis* and round whitefish *Prosopium cylindraceum*. *Current Zoology* 56(1):109-117.
- Maqsoud A, Neculita CM, Bussiere B, Benzaazoua M, Dionne J (2016) Impact of fresh tailing deposition on the evolution of groundwater hydrogeochemistry at the abandoned Manitou mine site, Quebec, Canada. *Environmental Science and Pollution Research* 23(9):9054-9072.
- Margenau TL, Rasmussen PW, Kampa JM (1998) Factors affecting growth of Northern Pike in small northern Wisconsin lakes. *North American Journal of Fisheries Management* 18(3):625-639.
- Martyniuk MAC, Couture P, Tran L, Beaupre L, Power M (2020a) Seasonal variation of total mercury and condition indices of Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) in Northern Quebec, Canada. *The Science of the Total Environment* 738:139450.
- Martyniuk MAC, Couture P, Tran L, Beaupre L, Urien N, Power M (2020b) A seasonal comparison of trace metal concentrations in the tissues of Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) in Northern Quebec, Canada. *Ecotoxicology* 10.1007/s10646-020-02248-7.
- McFarlane G & Franzin W (1980) An examination of Cd, Cu, and Hg concentrations in livers of northern pike, *Esox lucius*, and white sucker, *Catostomus commersoni*, from five lakes near a base metal smelter at Flin Flon, Manitoba. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 37(10):1573-1578.
- Messier-Moreau L (2014) *Constructions et Représentations de la classe ouvrière à Fermont dans le Nord du Québec* Maîtrise (Université de Montréal, Montréal, QC, Canada). 65 p. https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/bitstream/handle/1866/12000/Messier-Moreau_Laurence_2014_memoire.pdf?sequence=6&isAllowed=y
- Michaud W, Perry RC, Dempson JB, Shears M, Power MA (2010) Occurrence of Lake Chub, *Couesius plumbeus*, in Northern Labrador. *Canadian Field-Naturalist* 124:113-117.

- Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles (2010) *Québec mines*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, <https://mern.gouv.qc.ca/mines/quebec-mines/2010-06/2010-06.asp> (Consulté le 30 Octobre 2020)
- Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles (2016) *Histoire de l'industrie minière*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, <https://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie-substance-exploitees/industrie-histoire/> (Consulté le 14 Octobre 2020)
- Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles (2017) *La restauration des sites miniers abandonnés au Québec - Bilan 2016*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, <https://mern.gouv.qc.ca/mines/quebec-mines/2017-05/restauration-site-minier.asp> (Consulté le 21 Octobre 2020)
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (2020a) *Débit à la station*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, <https://www.cehq.gouv.qc.ca/suivihydro/graphique.asp?NoStation=103702> (Consulté le 30 Octobre 2020)
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (2020b) *Normales climatiques du Québec 1981-2010*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, <http://www.environnement.gouv.qc.ca/climat/normales/sommaire.asp> (Consulté le 01 Novembre 2020)
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (2021) *Critères de qualité de l'eau de surface*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.asp (Consulté le 16 Février 2021)
- Ministère des Affaires municipales et de l'Habitation (2010) *Répertoire des municipalités*. Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, <https://www.mamh.gouv.qc.ca/repertoire-des-municipalites/fiche/mrc/972/> (Consulté le 30 Octobre 2020)
- Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (2016) *Le secteur minier au Québec*. (Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada), p 20.
- Moiseenko T & Kudryavtseva L (2001) Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia. *Environmental Pollution* 114(2):285-297.
- Morin R, Dodson JJ, Power G (1982) Life history variations of anadromous Cisco (*Coregonus artedii*), Lake Whitefish (*C. clupeaformis*), and Round Whitefish (*Prosopium cylindraceum*) populations of eastern James–Hudson Bay. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 39(7):958-967.
- Muir D, Wang X, Bright D, Lockhart L, Köck G (2005) Spatial and temporal trends of mercury and other metals in landlocked char from lakes in the Canadian Arctic archipelago. *Science of the Total Environment* 351:464-478.
- Munkittrick K & Dixon D (1989) Use of white sucker (*Catostomus commersoni*) populations to assess the health of aquatic ecosystems exposed to low-level contaminant stress. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 46(8):1455-1462.

- Munkittrick KR & Dixon DG (1988) Growth, fecundity, and energy stores of White Sucker (*Catostomus commersoni*) from lakes containing elevated levels of copper and zinc. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 45(8):1355-1365.
- Munkittrick KR, Miller PA, Barton DR, Dixon DG (1991) Altered performance of White Sucker populations in the Manitowadge chain of lakes is associated with changes in benthic macroinvertebrate communities as a result of copper and zinc contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 21(3):318-326.
- Negrato E, Vascellari M, Capolongo F, Binato G, Da Dalt L, Boscolo Papo M, Gioacchini G, Carnevali O, Bertotto D, Radaelli G, Pascoli F (2013) Expression of 8-OHdG in *Zosterisessor ophiocephalus* from the Venetian lagoon, Italy. *European Journal of Histochemistry : EJH* 57(1):e8.
- Nieboer E & Richardson DH (1980) The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical* 1(1):3-26.
- Nussey H (2000) Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga. *Water SA* 26(2):269-284.
- Ochi T, Otsuka F, Takahashi K, Ohsawa M (1988) Glutathione and metallothioneins as cellular defense against cadmium toxicity in cultured Chinese hamster cells. *Chemico-biological interactions* 65(1):1-14.
- Olmedo P, Hernández A, Pla A, Femia P, Navas-Acien A, Gil F (2013) Determination of essential elements (copper, manganese, selenium and zinc) in fish and shellfish samples. Risk and nutritional assessment and mercury–selenium balance. *Food and Chemical Toxicology* 62:299-307.
- Palace VP, Spallholz JE, Holm J, Wautier K, Evans RE, Baron CL (2004) Metabolism of selenomethionine by rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) embryos can generate oxidative stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 58(1):17-21.
- Paquette P (1984) Industries et politiques minières au Québec, une analyse économique 1896-1975. *Revue d'histoire de l'Amérique française* 37(4).
- Paquin PR, Santore RC, Wu KB, Kavvas CD, Di Toro DM (2000) The biotic ligand model: a model of the acute toxicity of metals to aquatic life. *Environmental Science & Policy* 3:175-182.
- Patrick PH, Chen E, Parks J, Powell J, Poulton JS, Fietsch C-L (2013) Effects of fixed and fluctuating temperature on hatch of Round Whitefish and Lake Whitefish eggs. *North American Journal of Fisheries Management* 33(6):1091-1099.
- Pereira J, Mercaldo-Allen R, Kuropat C, Luedke D, Sennefelder G (1993) Effect of cadmium accumulation on serum vitellogenin levels and hepatosomatic and gonadosomatic indices of winter flounder (*Pleuronectes americanus*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 24(4):427-431.
- Peterson SA, Ralston NV, Whanger PD, Oldfield JE, Mosher WD (2009) Selenium and mercury interactions with emphasis on fish tissue. *Environmental Bioindicators* 4(4):318-334.
- Phillips R & Rab P (2001) Chromosome evolution in the Salmonidae (Pisces): an update. *Biological Reviews* 76(1):1-25.

- Pierron F, Bourret V, St-Cyr J, Campbell PG, Bernatchez L, Couture P (2009) Transcriptional responses to environmental metal exposure in wild yellow perch (*Perca flavescens*) collected in lakes with differing environmental metal concentrations (Cd, Cu, Ni). *Ecotoxicology* 18(5):620-631.
- Pinsino A, Matranga V, Roccheri MC (2012) Manganese: a new emerging contaminant in the environment. *Environmental Contamination* :17-36.
- Ponton DE, Caron A, Hare L, Campbell PGC (2016) Hepatic oxidative stress and metal subcellular partitioning are affected by selenium exposure in wild yellow perch (*Perca flavescens*). *Environmental Pollution* 214:608-617.
- Power G (1978) Fish population structure in Arctic lakes. *Journal of the Fisheries Board of Canada* 35(1):53-59.
- Power M, Klein G, Guiguer K, Kwan M (2002) Mercury accumulation in the fish community of a sub-Arctic lake in relation to trophic position and carbon sources. *Journal of Applied Ecology* 39(5):819-830.
- Power M, Power G, Reist J, Bajno R (2009) Ecological and genetic differentiation among the Arctic charr of Lake Aigueau, Northern Québec. *Ecology of Freshwater Fish* 18(3):445-460.
- Preto A, Loro VL, Baldisserotto B, Pavanato MA, Moraes BS, Menezes C, Cattaneo R, Clasen B, Finamor IA, Dressler V (2011) Effects of water cadmium concentrations on bioaccumulation and various oxidative stress parameters in *Rhamdia quelen*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 60(2):309-318.
- Proulx M-U (2009) Territoires émergents et cohérence dans l'espace Québec. *Cahiers de géographie du Québec* 53(149):177-196.
- Pyle G, Busby P, Gauthier C, Rajotte J, Couture P (2008) Seasonal and regional variations in metal contamination and condition indicators in Yellow Perch (*Perca flavescens*) along two polymetallic gradients. II. Growth patterns, longevity, and condition. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* 14(1):126-145.
- Pyle G, Rajotte J, Couture P (2005) Effects of industrial metals on wild fish populations along a metal contamination gradient. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 61(3):287-312.
- Qadri S (1961) Food and distribution of Lake Whitefish in Lac la Ronge, Saskatchewan. *Transactions of the American Fisheries Society* 90(3):303-307.
- Rajotte J & Couture P (2002) Effects of environmental metal contamination on the condition, swimming performance, and tissue metabolic capacities of wild yellow perch (*Perca flavescens*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 59(8):1296-1304.
- Ralston NV, Blackwell JL, Raymond LJ (2007) Importance of molar ratios in selenium-dependent protection against methylmercury toxicity. *Biological Trace Element Research* 119(3):255-268.
- Ralston NV, Ralston CR, Blackwell III JL, Raymond LJ (2008) Dietary and tissue selenium in relation to methylmercury toxicity. *Neurotoxicology* 29(5):802-811.
- Ralston NV & Raymond LJ (2010) Dietary selenium's protective effects against methylmercury toxicity. *Toxicology* 278(1):112-123.
- Rawson D (1951) Studies of the fish of Great Slave Lake. *Journal of the Fisheries Board of Canada* 8(4):207-240.

- Rodon T & Therrien A (2017) Quels modèles de développement pour le Québec nordique? *Recherches sociographiques* 58(2):447-470.
- Roy V (2019) *Accélération de l'oxydation et passivation de sulfures dans des stériles miniers afin de réduire le potentiel de génération de drainage neutre contaminé.* (Polytechnique Montréal).
- Sanders T, Liu Y, Buchner V, Tchounwou PB (2009) Neurotoxic effects and biomarkers of lead exposure: a review. *Reviews on Environmental Health* 24(1):15.
- Santore RC, Di Toro DM, Paquin PR, Allen HE, Meyer JS (2001) Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 2. Application to acute copper toxicity in freshwater fish and Daphnia. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 20(10):2397-2402.
- Scott W & Crossman E (1973) *Freshwater Fishes of Canada; Bulletin 184.*
- Sevcikova M, Modra H, Slaninova A, Svobodova Z (2011) Metals as a cause of oxidative stress in fish: a review. *Veterinarni Medicina* 56(11):537-546.
- Shapiro SS & Wilk MB (1965) An analysis of variance test for normality (complete samples)†. *Biometrika* 52(3-4):591-611.
- Sherwood GD, Kovacs J, Hontela A, Rasmussen JB (2002a) Simplified food webs lead to energetic bottlenecks in polluted lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 59(1):1-5.
- Sherwood GD, Pazzia I, Moeser A, Hontela A, Rasmussen JB (2002b) Shifting gears: enzymatic evidence for the energetic advantage of switching diet in wild-living fish. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 59(2):229-241.
- Sherwood GD, Rasmussen JB, Rowan DJ, Brodeur J, Hontela A (2000) Bioenergetic costs of heavy metal exposure in yellow perch (*Perca flavescens*): in situ estimates with a radiotracer (¹³⁷Cs) technique. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57(2):441-450.
- Simard M (2017) La résilience des petites villes ressources du moyen-nord québécois à l'épreuve du navettage aérien. *Lucrările Seminarului Geografic "Dimitrie Cantemir"* 44(0):175-188.
- Simard M (2018) L'industrie minière au Québec : situation, tendances et enjeux. *Études canadiennes / Canadian Studies* 10.4000/eccs.1579(85):193-217.
- Simard M & Brisson C (2013) L'industrie minière et le développement urbain en milieu nordique : l'exemple de Fermont au Québec. *Cybergeo* 10.4000/cybergeo.25817.
- Simard M & Brisson C (2016) Les vulnérabilités des villes minières nordiques : le cas de Schefferville au Québec. *Revue Organisations & Territoires* 25(1).
- Sørmo EG, Ciesielski TM, Øverjordet IB, Lierhagen S, Eggen GS, Berg T, Jenssen BM (2011) Selenium moderates mercury toxicity in free-ranging freshwater fish. *Environmental Science & Technology* 45(15):6561-6566.
- Spallholz JE (1994) On the nature of selenium toxicity and carcinostatic activity. *Free Radical Biology and Medicine* 17(1):45-64.
- Spallholz JE, Shriver BJ, Reid TW (2001) Dimethyldiselenide and methylseleninic acid generate superoxide in an in vitro chemiluminescence assay in the presence of glutathione: implications for the anticarcinogenic activity of L-selenomethionine and L-Semethylselenocysteine. *Nutrition and cancer* 40(1):34-41.

- Stewart D, Carmichael T, Sawatzky C, Mochnacz N, Reist J (2007) Fish life history and habitat use in the Northwest Territories: round whitefish (*Prosopium cylindraceum*). *Canadian Manuscript Report of Fisheries and Aquatic Sciences* 2795.
- Stewart R, Grosell M, Buchwalter DB, Fisher NS, Luoma SN, Mathews T, Orr P, Wang W (2010) Bioaccumulation and trophic transfer of selenium. *Ecological assessment of selenium in the aquatic environment*.
- Templeton DM, Ariese F, Cornelis R, Danielsson L-G, Muntau H, van Leeuwen HP, Lobinski R (2000) Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry* 72(8):1453-1470.
- Tessier A, Campbell PG, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51(7):844-851.
- Tran L, Reist J, Power M (2015) Total mercury concentrations in anadromous Northern Dolly Varden from the northwestern Canadian Arctic: a historical baseline study. *Science of the Total Environment* 509:154-164.
- Tremblay S & Magnan P (1991) Interactions between two distantly related species, brook trout (*Salvelinus fontinalis*) and white sucker (*Catostomus commersoni*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 48(5):857-867.
- Urien N, Cooper S, Caron A, Sonnenberg H, Rozon-Ramilo L, Campbell PGC, Couture P (2018) Subcellular partitioning of metals and metalloids (As, Cd, Cu, Se and Zn) in liver and gonads of wild white suckers (*Catostomus commersonii*) collected downstream from a mining operation. *Aquatic Toxicology* 202:105-116.
- Van der Oost R, Beyer J, Vermeulen NP (2003) Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environmental toxicology and pharmacology* 13(2):57-149.
- van der Velden S, Dempson JB, Evans MS, Muir DC, Power M (2013) Basal mercury concentrations and biomagnification rates in freshwater and marine food webs: effects on Arctic charr (*Salvelinus alpinus*) from eastern Canada. *The Science of the Total Environment* 444:531-542.
- Veltman K, Huijbregts MA, Kolck Mv, Wang W-X, Hendriks AJ (2008) Metal bioaccumulation in aquatic species: quantification of uptake and elimination rate constants using physicochemical properties of metals and physiological characteristics of species. *Environmental Science & Technology* 42(3):852-858.
- Vieira MC, Torronteras R, Córdoba F, Canalejo A (2012) Acute toxicity of manganese in goldfish *Carassius auratus* is associated with oxidative stress and organ specific antioxidant responses. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78:212-217.
- Vowinckel T, Oechel W, Boll W (1975) The effect of climate on the photosynthesis of *Picea mariana* at the subarctic tree line. 1. Field measurements. *Canadian Journal of Botany* 53(7):604-620.
- Vuorinen PJ, Keinänen M, Peuranen S, Tigerstedt C (2003) Reproduction, blood and plasma parameters and gill histology of vendace (*Coregonus albula* L.) in long-term exposure to acidity and aluminum. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54(3):255-276.
- Vuorinen PJ, Vuorinen M, Peuranen S (1990) Long-term exposure of adult whitefish (*Coregonus wartmanni*) to low pH/aluminium: effects on reproduction, growth, blood composition and gills. *Acidification in Finland*. Springer, Berlin :941-961.

- Vutukuru SS, Chintada S, Radha Madhavi K, Venkateswara Rao J, Anjaneyulu Y (2006) Acute effects of copper on superoxide dismutase, catalase and lipid peroxidation in the freshwater teleost fish, *Esomus danricus*. *Fish Physiology and Biochemistry* 32(3):221-229.
- Wang W-X & Rainbow PS (2007) Subcellular partitioning and the prediction of cadmium toxicity to aquatic organisms. *Environmental Chemistry* 3(6):395-399.
- Wellnitz TA, Grief KA, Sheldon SP (1994) Response of macroinvertebrates to blooms of iron-depositing bacteria. *Hydrobiologia* 281(1):1-17.
- Wilson MJ, McTammany ME, Bohr HR (2019) Manganese oxides as localized drivers of benthic invertebrate density and community structure. *Hydrobiologia* 838(1):85-98.
- Winston GW & Di Giulio RT (1991) Prooxidant and antioxidant mechanisms in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology* 19(2):137-161.
- Wood CM (2011) An introduction to metals in fish physiology and toxicology: basic principles. *Fish physiology*, Elsevier, Vol 31. p 1-51.
- Wood CM, Farrell AP, Brauner C (2011a) Homeostasis and Toxicology of Essential Metals. *Homeostasis and Toxicology of Essential Metals*, (Fish Physiology: 31A).
- Wood CM, Farrell AP, Brauner C (2011b) Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals. *Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals*, (Fish Physiology: 31B)10.1016/s1546-5098(11)31032-1.
- Wren C, MacCrimmon H, Loescher B (1983) Examination of bioaccumulation and biomagnification of metals in a Precambrian Shield lake. *Water, Air, and Soil Pollution* 19(3):277-291.
- WSP (2020) *Mine de fer du lac Bloom – Augmentation de la capacité d'entreposage des résidus et stériles miniers – Étude d'impact sur l'environnement – Mise à jour (dossier 3211-16-011) – Résumé. Rapport produit pour Minerai de fer Québec*. 118 p
- Zar JH (2007) *Biostatistical Analysis*. (Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, USA).

4 ANNEXE

Table 4.1: Fork length, total weight, Fulton's condition factor (FCF), hepatosomatic index (HSI), gonadosomatic index (GSI), sex ratio and age of Northern pike and Lake chub captured in the summer 2019. Values are expressed as means \pm standard deviations and ranges (minimum; maximum); n.a., not available.

| Lake name | Species | N | Fork length (mm) | Weight (g) | FCF | HSI | GSI | Sex | Age (years) |
|-----------|---------------|----|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Perroche | Lake chub | 11 | 101 \pm 17 72; 132 | 9.9 \pm 5.0 2.6; 21.0 | 0.92 \pm 0.24 0.69; 1.54 | n.a. | n.a. | n.a. | 4.3 \pm 1.3 2; 6 |
| | Northern pike | 11 | 708 \pm 120 550; 1017 | 2518 \pm 1380 1126; 6274 | 0.67 \pm 0.06 0.58; 0.75 | 1.20 \pm 0.36 0.73; 2.07 | 0.59 \pm 0.29 0.34; 1.27 | 90.9% Male 9.1 % Female | 7.6 \pm 3.6 4; 15 |
| Cherny | Lake chub | 16 | 90 \pm 9 75; 106 | 6.2 \pm 1.7 4.0; 10.6 | 0.85 \pm 0.13 0.65; 1.07 | n.a. | n.a. | n.a. | 4.1 \pm 1.0 3; 6 |
| Denault | Lake chub | 20 | 97 \pm 10 82; 120 | 8.2 \pm 3.0 4.3; 16.8 | 0.85 \pm 0.08 0.76; 1.04 | n.a. | n.a. | n.a. | 5.2 \pm 1.5 3; 9 |
| | Northern pike | 1 | 810 | 2879 | 0.54 | 1.25 | 0.38 | 100.0% Male | 7 |

Table 4.2: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in liver of Northern pike captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable. Hg concentrations are expressed in wet weight ($\mu\text{g/g}$).

| Lake name | Perroche | Cherny |
|-----------|------------------------------------|-------------|
| Al | 7 ± 7 2; 25 (11) | 538 (1) |
| As | n.d. | n.d. |
| Ba | 0.39 ± 0.14 0.29; 0.50 (2) | 5.06 (1) |
| Cd | 0.64 ± 0.47 0.19; 1.74 (11) | 0.30 (1) |
| Co | 0.21 ± 0.11 0.11; 0.40 (11) | 0.20 (1) |
| Cr | 1.9 ± 1.3 0.6; 4.3 (11) | 1.4 (1) |
| Cu | 30.5 ± 13.6 11.9; 51.8 (10) | 18.0 (1) |
| Fe | 509 ± 412 132; 1563 (11) | 221 (1) |
| Hg | 0.38 ± 0.28 0.10; 0.83 (11) | 0.70 (1) |
| Mn | 1.9 ± 0.9 1.2; 4.2 (11) | 3.8 (1) |
| Ni | n.d. | n.d. |
| Pb | 0.04 ± 0.04 0.00; 0.11 (9) | 0.17 (1) |
| Se | 5.6 ± 1.3 4.3; 8.4 (11) | 8.9 (1) |
| Zn | 87 ± 36 40; 164 (9) | n.d. |

Table 4.3: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in gills of Northern pike captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Cherny |
|-----------|------------------------------------|-------------|
| Al | 137 \pm 241 2; 804 (11) | 361 (1) |
| As | n.d. | n.d. |
| Ba | 3.3 \pm 3.3 0.7; 10.4 (11) | 4.5 (1) |
| Cd | 0.24 \pm 0.10 0.17; 0.47 (11) | n.d. |
| Co | 0.18 \pm 0.07 0.09; 0.33 (11) | 0.11 (1) |
| Cr | 7.0 \pm 3.4 3.2; 12.8 (11) | 2.2 (1) |
| Cu | 2.8 \pm 0.5 2.1; 4.2 (11) | 2.2 (1) |
| Fe | 168 \pm 63 116; 290 (11) | 140 (1) |
| Mn | 5.4 \pm 2.6 2.6; 10.9 (11) | 4.9 (1) |
| Ni | 0.34 \pm 0.35 0.08; 1.06 (8) | 0.19 (1) |
| Pb | 0.56 \pm 0.60 0.06; 1.62 (10) | 0.15 (1) |
| Se | 2.4 \pm 0.3 1.8; 2.8 (11) | 2.8 (1) |
| Zn | 568 \pm 149 299; 807 (11) | 276 (1) |

Table 4.4: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in kidney of Northern pike captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Cherny |
|-----------|-----------------------------------|-------------|
| Al | 72 \pm 30 36; 13 (11) | 555 (1) |
| As | n.d. | n.d. |
| Ba | 5.1 \pm 5.9 0.6; 20.8 (10) | 3.3 (1) |
| Cd | 2.7 \pm 2.0 0.8; 7.7 (10) | 0.2 (1) |
| Co | 1.8 \pm 1.2 0.6; 4.8 (10) | 0.7 (1) |
| Cr | 14.0 \pm 12.5 2.1; 31.1 (10) | 1.5 (1) |
| Cu | 5.7 \pm 3.2 1.9; 13.6 (10) | 2.3 (1) |
| Fe | 257 \pm 65 145; 376 (11) | 437 (1) |
| Mn | 1.4 \pm 0.6 0.4; 2.4 (11) | 2.8 (1) |
| Ni | 1.0 \pm 0.5 0.3; 1.7 (9) | 0.7 (1) |
| Pb | 0.07 \pm 0.03 0.02; 0.10 (8) | 0.11 (1) |
| Se | 8.4 \pm 4.5 2.3; 16.1 (10) | 6.7 (1) |
| Zn | 760 \pm 251 418; 1295 (11) | n.d. |

Table 4.5: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in muscle of Northern pike captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g}$ dw as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable. Hg concentrations are expressed in wet weight ($\mu\text{g/g}$).

| Lake name | Perroche | Cherny |
|-----------|------------------------------------|-------------|
| Al | 9.4 \pm 9.4 1.9; 32.8 (11) | 10.8 (1) |
| As | n.d. | n.d. |
| Ba | 0.22 \pm 0.10 0.07; 0.33 (6) | 0.51 (1) |
| Cd | 0.01 \pm 0.01 0.00; 0.02 (11) | 0.01 (1) |
| Co | 0.03 \pm 0.01 0.02; 0.05 (11) | 0.15 (1) |
| Cr | 0.65 \pm 0.12 0.48; 0.81 (11) | 0.39 (1) |
| Cu | 1.05 \pm 0.26 0.69; 1.63 (11) | 0.85 (1) |
| Fe | 15.7 \pm 4.7 8.6; 25.0 (11) | 8.1 (1) |
| Hg | 0.6 \pm 0.5 0.2; 1.9 (11) | 0.1 (1) |
| Mn | 0.5 \pm 0.3 0.3; 1.4 (11) | 0.3 (1) |
| Pb | 0.03 \pm 0.01 0.01; 0.05 (11) | 0.10 (1) |
| Se | 2.0 \pm 0.4 1.4; 2.7 (11) | 2.9 (1) |
| Zn | 13.9 \pm 3.1 9.5; 19.3 (11) | 7.2 (1) |

Table 4.6: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in stomach content of Northern pike captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.a., not available; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Cherny |
|-----------|-----------------------------------|--------|
| Al | 1140 \pm 2000 20; 4130 (4) | n.a. |
| As | n.d. | n.a. |
| Ba | 43.1 \pm 25.7 11.1; 85.3 (6) | n.a. |
| Cd | 0.20 (1) | n.a. |
| Co | 0.69 (1) | n.a. |
| Cr | 1.31 \pm 0.59 0.50; 1.78 (4) | n.a. |
| Cu | 8.4 \pm 7.9 1.5; 23.8 (7) | n.a. |
| Fe | 310 \pm 529 1; 1432 (7) | n.a. |
| Mn | 33 \pm 39 1; 102 (7) | n.a. |
| Ni | 6.7 \pm 11.8 0.4; 24.3 (4) | n.a. |
| Pb | 1.3 \pm 2.2 0.1; 5.3 (5) | n.a. |
| Se | 2.11 (1) | n.a. |
| Zn | 84 \pm 67 12; 165 (7) | n.a. |

Table 4.7: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in the whole fish of Lake chub captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets.

| Lake name | Perroche | Cherny | Denault |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Al | 9 \pm 7 2; 23 (11) | 28 \pm 20 10; 85 (16) | 55 \pm 66 9; 308 (18) |
| As | 0.02 \pm 0.02 0.01; 0.07 (10) | 0.02 \pm 0.01 0.01; 0.04 (15) | 0.06 \pm 0.02 0.03; 0.12 (19) |
| Ba | 17.9 \pm 13.9 3.9; 46.1 (11) | 8.4 \pm 3.1 3.9; 14.4 (15) | 1.4 \pm 0.4 0.9; 2.6 (19) |
| Cd | 0.06 \pm 0.04 0.01; 0.12 (11) | 0.15 \pm 0.08 0.04; 0.34 (15) | 0.15 \pm 0.10 0.00; 0.36 (20) |
| Co | 0.06 \pm 0.01 0.04; 0.07 (11) | 0.07 \pm 0.03 0.03; 0.12 (15) | 0.07 \pm 0.03 0.04; 0.18 (19) |
| Cr | 0.42 \pm 0.05 0.33; 0.51 (11) | 0.38 \pm 0.05 0.27; 0.48 (15) | 0.44 \pm 0.06 0.32; 0.61 (17) |
| Cu | 12.7 \pm 22.7 1.4; 78.7 (11) | 5.5 \pm 3.1 2.1; 13.7 (14) | 7.8 \pm 10.7 3.3; 48.4 (17) |
| Fe | 45 \pm 18 20; 65 (11) | 77 \pm 18 39; 107 (16) | 129 \pm 52 39; 260 (18) |
| Mn | 20.0 \pm 7.0 11.6; 31.6 (11) | 22.9 \pm 7.6 6.0; 38.7 (16) | 18.0 \pm 4.6 5.2; 23.6 (18) |
| Ni | 0.16 \pm 0.09 0.05; 0.29 (11) | 0.44 \pm 0.27 0.24; 1.35 (15) | 0.28 \pm 0.08 0.14; 0.42 (19) |
| Pb | 0.07 \pm 0.06 0.02; 0.20 (10) | 0.07 \pm 0.06 0.01; 0.21 (15) | 0.40 \pm 0.47 0.12; 2.02 (18) |
| Se | 1.32 \pm 0.20 0.90; 1.53 (11) | 2.86 \pm 0.63 1.71; 4.43 (15) | 4.99 \pm 1.13 3.08; 8.06 (20) |
| Zn | 118 \pm 30 69; 165 (11) | 204 \pm 36 163; 312 (15) | 150 \pm 24 111; 195 (17) |

Table 4.8: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in gills of *Salmoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Cherny | Houston | Denault |
|-----------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Al | 222 \pm 307 7; 1018 (23) | 95 \pm 1 94; 96 (2) | 92 \pm 87 11; 299 (20) | 205 \pm 234 44; 766 (8) |
| As | n.d. | n.d. | 0.6 (1) | 0.2 \pm 0.1 0.1; 0.4 (5) |
| Ba | 58 \pm 29 17; 122 (23) | 13 \pm 14 3; 22 (2) | 2 \pm 2 0; 9 (18) | 2 \pm 1 1; 3 (8) |
| Cd | 0.79 \pm 0.50 0.25; 2.42 (23) | 0.15 (1) | 0.27 \pm 0.12 0.13; 0.60 (18) | 0.10 \pm 0.03 0.06; 0.13 (7) |
| Co | 0.50 \pm 0.17 0.22; 0.99 (23) | 0.13 \pm 0.06 0.09; 0.17 (2) | 0.38 \pm 0.13 0.16; 0.58 (19) | 0.16 \pm 0.06 0.08; 0.27 (8) |
| Cr | 2.0 \pm 0.5 0.8; 2.5 (12) | n.d. | 6.3 \pm 3.1 3.5; 9.7 (3) | 2.6 \pm 2.7 1.2; 8.1 (6) |
| Cu | 2.9 \pm 1.5 1.8; 9.5 (23) | 2.0 \pm 0.5 1.7; 2.3 (2) | 5.1 \pm 2.1 1.9; 8.7 (19) | 3.7 \pm 1.5 2.1; 6.7 (8) |
| Fe | 272 \pm 113 101; 521 (23) | 195 \pm 31 174; 217 (2) | 370 \pm 294 151; 1469 (20) | 609 \pm 348 264; 1410 (8) |
| Mn | 27 \pm 11 12; 52 (23) | 6 \pm 3 4; 8 (2) | 10 \pm 10 2; 46 (20) | 19 \pm 15 4; 52 (8) |
| Ni | 1.35 \pm 3.62 0.28; 16.71 (20) | 0.66 \pm 0.25 0.49; 0.84 (2) | 0.51 \pm 0.25 0.24; 1.06 (13) | 0.38 \pm 0.13 0.25; 0.61 (7) |
| Pb | 0.37 \pm 0.59 0.07; 3.04 (23) | 0.78 \pm 0.28 0.58; 0.98 (2) | 0.77 \pm 1.65 0.10; 4.86 (8) | 0.76 \pm 0.67 0.13; 2.29 (8) |
| Se | 2.8 \pm 0.5 2.1; 3.7 (21) | 3.2 \pm 0.1 3.1; 3.3 (2) | 4.2 \pm 1.1 2.1; 7.0 (18) | 7.9 \pm 1.2 6.1; 9.4 (8) |
| Zn | 128 \pm 37 71; 223 (23) | 106 \pm 5 103; 110 (2) | 437 \pm 140 199; 674 (20) | 114 \pm 57 75; 233 (8) |

Table 4.9: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in pyloric cæca of *Salmoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Cherny | Houston | Denault |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Al | 11 ± 13 1; 56 (23) | 8 ± 1 7; 9 (2) | 63 ± 90 8; 386 (20) | 54 ± 59 9; 165 (8) |
| As | n.d. | n.d. | 0.34 ± 0.16 0.21; 0.51 (3) | 0.13 ± 0.10 0.06; 0.20 (2) |
| Ba | 0.27 ± 0.25 0.05; 1.08 (20) | 0.24 ± 0.12 0.15; 0.32 (2) | 0.92 ± 0.93 0.24; 2.68 (6) | 0.28 ± 0.30 0.04; 0.86 (6) |
| Cd | 0.20 ± 0.07 0.09; 0.33 (22) | 0.12 ± 0.08 0.07; 0.18 (2) | 0.86 ± 0.36 0.25; 1.68 (18) | 0.22 ± 0.08 0.13; 0.33 (7) |
| Co | 0.28 ± 0.08 0.12; 0.42 (23) | 0.07 ± 0.04 0.04; 0.10 (2) | 0.37 ± 0.15 0.21; 0.69 (15) | 0.08 ± 0.02 0.06; 0.10 (6) |
| Cr | 0.60 ± 0.18 0.34; 0.98 (23) | 0.36 ± 0.16 0.25; 0.48 (2) | 1.90 ± 1.22 0.77; 5.80 (18) | 0.61 ± 0.17 0.26; 0.77 (7) |
| Cu | 4.4 ± 1.7 8.3; 2.4 (23) | 3.3 ± 0.6 2.8; 3.7 (2) | 13.0 ± 3.9 7.1; 20.1 (18) | 4.5 ± 3.5 2.4; 13.0 (8) |
| Fe | 94 ± 29 32; 141 (23) | 136 ± 5 135; 142 (2) | 169 ± 118 42; 615 (20) | 187 ± 83 75; 340 (8) |
| Mn | 5.8 ± 3.2 2.7; 15.8 (23) | 3.4 ± 0.1 3.5; 3.4 (2) | 5.6 ± 4.0 1.2; 16.2 (20) | 7.5 ± 4.5 3.3; 14.8 (8) |
| Ni | 0.08 ± 0.07 0.03; 0.28 (10) | 0.09 (1) | 0.71 ± 0.42 0.30; 1.50 (9) | 0.07 ± 0.02 0.05; 0.09 (3) |
| Pb | 0.02 ± 0.01 0.01; 0.04 (9) | 1.15 ± 0.31 0.93; 1.37 (2) | 0.28 ± 0.42 0.06; 1.38 (9) | 0.18 ± 0.14 0.05; 0.35 (4) |
| Se | 2.9 ± 0.6 4.0; 1.9 (23) | 4.7 ± 0.9 4.1; 5.4 (2) | 5.5 ± 3.5 2.9; 14.6 (15) | 7.7 ± 3.0 1.9; 11.4 (8) |
| Zn | 449 ± 206 212; 1134 (21) | 294 ± 25 276; 312 (2) | 1180 ± 621 145; 2847 (20) | 448 ± 211 233; 820 (7) |

Table 4.10: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in kidney of *Salmoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Cherny | Houston | Denault |
|-----------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Al | 110 \pm 83 25; 397 (23) | 172 \pm 98 103; 241 (2) | 172 \pm 79 72; 354 (18) | 162 \pm 100 55; 313 (7) |
| As | n.d. | n.d. | 0.44 \pm 0.20 0.25; 0.64 (3) | 0.20 \pm 0.08 0.13; 0.33 (6) |
| Ba | 4.1 \pm 2.4 0.3; 8.9 (23) | 0.5 \pm 0.2 0.4; 0.7 (2) | 1.4 \pm 0.7 0.6; 2.3 (5) | 0.6 \pm 0.4 0.3; 1.6 (8) |
| Cd | 4.6 \pm 2.8 1.7; 12.7 (23) | 3.5 \pm 1.2 2.7; 4.4 (2) | 11.3 \pm 4.5 5.7; 23.4 (17) | 6.8 \pm 4.0 1.0; 11.5 (7) |
| Co | 2.25 \pm 0.89 0.76; 4.22 (23) | 0.68 \pm 0.57 0.28; 1.09 (2) | 1.97 \pm 0.77 0.44; 3.39 (17) | 0.51 \pm 0.29 0.12; 1.02 (8) |
| Cr | 1.30 \pm 0.56 0.72; 2.30 (23) | 0.90 \pm 0.30 0.69; 1.11 (2) | 1.68 \pm 0.62 0.52; 2.91 (17) | 0.76 \pm 0.50 0.39; 1.83 (7) |
| Cu | 6.6 \pm 2.1 3.7; 12.0 (23) | 6.6 \pm 0.5 6.2; 7.0 (2) | 11.6 \pm 6.2 5.0; 33.7 (17) | 5.2 \pm 1.6 1.9; 7.3 (7) |
| Fe | 434 \pm 170 164; 759 (23) | 755 \pm 411 464; 1046 (2) | 394 \pm 114 180; 610 (18) | 765 \pm 360 267; 1396 (8) |
| Mn | 2.2 \pm 1.5 0.2; 6.4 (23) | 1.1 \pm 0.8 0.5; 1.6 (2) | 4.0 \pm 3.6 0.3; 17.0 (18) | 4.3 \pm 3.1 1.4; 9.2 (8) |
| Ni | 0.53 \pm 0.26 0.24; 1.25 (18) | n.d. | 1.57 \pm 0.69 0.51; 3.07 (17) | 0.28 \pm 0.06 0.17; 0.35 (6) |
| Pb | 0.13 \pm 0.13 0.04; 0.44 (9) | 0.10 \pm 0.02 0.09; 0.11 (2) | 0.68 \pm 1.19 0.06; 33.08 (6) | 0.10 \pm 0.10 0.04; 0.25 (4) |
| Se | 5.3 \pm 1.1 3.5; 8.1 (23) | 10.3 \pm 2.8 8.3; 12.3 (2) | 9.1 \pm 5.3 5.8; 29.6 (18) | 15.7 \pm 8.2 6.6; 30.9 (8) |
| Zn | 132 \pm 43 78; 263 (23) | 455 \pm 346 211; 699 (2) | 411 \pm 134 237; 752 (18) | 136 \pm 60 41; 224 (8) |

Table 4.11: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in muscle of *Salmoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable. Hg concentrations are expressed in wet weight (µg/g).

| Lake name | Perroche | Cherny | Houston | Denault |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Al | 3.9 ± 2.8 1.6; 13.1 (18) | 11.6 ± 1.4 10.6; 12.6 (2) | 9.3 ± 8.8 1.0; 39.5 (20) | 12.8 ± 12.1 2.8; 36.6 (8) |
| As | n.d. | n.d. | n.d. | 0.07 ± 0.03 0.05; 0.09 (2) |
| Ba | 0.3 ± 0.2 0.0; 1.0 (16) | 0.2 (1) | 10.7 ± 23.4 0.1; 52.5 (5) | 0.4 ± 0.5 0.0; 1.3 (5) |
| Cd | 0.01 ± 0.00 0.00; 0.02 (23) | 0.01 ± 0.00 0.00; 0.01 (2) | 0.02 ± 0.01 0.01; 0.07 (20) | 0.01 ± 0.00 0.00; 0.01 (8) |
| Co | 0.09 ± 0.03 0.04; 0.15 (23) | 0.03 ± 0.01 0.02; 0.04 (2) | 0.05 ± 0.02 0.02; 0.09 (20) | 0.02 ± 0.01 0.02; 0.03 (8) |
| Cr | 0.65 ± 0.27 0.39; 1.66 (23) | 0.53 ± 0.03 0.51; 0.55 (2) | 0.47 ± 0.12 0.31; 0.71 (20) | 0.60 ± 0.33 0.38; 1.37 (8) |
| Cu | 1.40 ± 0.25 0.98; 1.84 (23) | 1.67 ± 0.60 1.25; 2.09 (2) | 1.79 ± 0.43 1.12; 2.71 (20) | 1.70 ± 0.52 0.89; 2.42 (8) |
| Fe | 14 ± 5 7; 32 (23) | 20 ± 13 11; 29 (2) | 31 ± 34 15; 168 (20) | 35 ± 25 10; 83 (8) |
| Hg | 0.25 ± 0.21 0.03; 0.92 (23) | 0.82 ± 0.20 0.68; 0.96 (2) | 0.13 ± 0.04 0.07; 0.25 (20) | 0.30 ± 0.20 0.05; 0.56 (8) |
| Mn | 0.40 ± 0.24 0.13; 1.00 (23) | 0.35 ± 0.08 0.29; 0.40 (2) | 0.65 ± 0.32 0.24; 1.37 (20) | 0.96 ± 0.79 0.28; 2.50 (8) |
| Ni | n.d. | 0.39 (1) | 0.86 ± 0.93 0.20; 1.52 (2) | 0.10 ± 0.12 0.03; 0.29 (4) |
| Pb | 0.02 ± 0.01 0.00; 0.06 (23) | 0.03 ± 0.02 0.02; 0.05 (2) | 0.01 ± 0.01 0.00; 0.05 (20) | 0.03 ± 0.03 0.00; 0.08 (8) |
| Se | 2.5 ± 0.7 1.4; 4.0 (23) | 3.0 ± 1.2 2.2; 3.9 (2) | 3.0 ± 0.6 2.1; 4.2 (20) | 16.5 ± 7.8 6.1; 31.9 (8) |
| Zn | 13.1 ± 4.3 7.7; 27.6 (23) | 24.2 ± 13.0 15.0; 33.4 (2) | 13.7 ± 3.9 8.5; 22.7 (20) | 10.6 ± 1.8 8.3; 12.7 (8) |

Table 4.12: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in stomach content of *Salmoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Cherny | Houston | Denault |
|-----------|-------------------------------|------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Al | 4090 ± 13300 0; 59640 (18) | 79 (1) | 6440 ± 11200 50; 36310 (10) | 4120 ± 5100 80; 10790 (4) |
| As | n.d. | n.d. | 8.1 ± 8.3 1.6; 20.3 (5) | 2.3 ± 1.5 0.8; 3.7 (3) |
| Ba | 97 ± 252 2; 1127 (19) | 10 (1) | 257 ± 425 16; 1081 (6) | 7 ± 6 1; 16 (4) |
| Cd | 1.2 ± 1.7 0.1; 5.1 (12) | n.d. | 3.7 ± 2.5 1.1; 6.0 (3) | 0.3 ± 0.1 0.1; 0.4 (3) |
| Co | 2.2 ± 3.1 0.1; 12.3 (15) | n.d. | 0.8 ± 0.4 0.4; 1.4 (4) | 0.5 ± 0.3 0.1; 0.8 (3) |
| Cr | 9 ± 23 0; 102 (19) | n.d. | 21 ± 33 1; 70 (7) | 2 ± 2 0; 3 (4) |
| Cu | 22 ± 21 2; 77 (19) | 4 (1) | 89 ± 155 7; 549 (11) | 3 ± 2 1; 4 (5) |
| Fe | 2180 ± 3360 40; 13430 (18) | 160 (1) | 11900 ± 16000 100; 39900 (10) | 9920 ± 11100 270; 19930 (4) |
| Mn | 127 ± 137 2; 422 (16) | 92 (1) | 173 ± 202 1; 664 (10) | 180 ± 230 31; 517 (4) |
| Ni | 5.6 ± 11.1 0.1; 47.2 (19) | 1.6 (1) | 17.9 ± 20.6 1.4; 44.1 (5) | 1.3 ± 0.9 0.4; 2.0 (3) |
| Pb | 2.1 ± 4.7 0.0; 21.2 (19) | n.d. | 4.7 ± 5.3 0.4; 12.5 (7) | 0.7 ± 0.6 0.0; 1.2 (3) |
| Se | 1.61 (1) | n.d. | 7.65 (1) | 4.41 ± 2.83 2.41; 6.41 (2) |
| Zn | 136 ± 111 6; 378 (18) | 162 (1) | 248 ± 246 85; 877 (10) | 115 ± 69 33; 198 (4) |

Table 4.13: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in gills of *Coregoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets.

| Lake name | Perroche | Cherny | Denault |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Al | 157 \pm 284 9; 996 (19) | 192 \pm 349 7; 1561 (22) | 136 \pm 69 49; 239 (8) |
| As | 0.10 \pm 0.08 0.05; 0.16 (2) | 0.09 \pm 0.04 0.05; 0.19 (13) | 0.23 \pm 0.04 0.20; 0.26 (2) |
| Ba | 11.9 \pm 16.9 0.4; 53.5 (19) | 3.7 \pm 6.1 0.1; 25.2 (22) | 2.1 \pm 1.5 0.4; 5.3 (9) |
| Cd | 0.96 \pm 0.52 0.29; 2.19 (19) | 0.08 \pm 0.03 0.02; 0.17 (19) | 0.27 \pm 0.05 0.19; 0.37 (9) |
| Co | 0.47 \pm 0.33 0.21; 1.43 (19) | 0.30 \pm 0.12 0.12; 0.53 (21) | 0.32 \pm 0.25 0.11; 0.89 (9) |
| Cr | 2.85 \pm 1.65 1.30; 5.04 (6) | 1.91 \pm 0.79 1.16; 3.76 (13) | 4.72 (1) |
| Cu | 3.0 \pm 1.1 1.8; 5.7 (19) | 5.1 \pm 8.0 0.2; 36.2 (22) | 4.6 \pm 3.9 2.4; 14.0 (8) |
| Fe | 494 \pm 597 118; 2628 (20) | 378 \pm 210 78; 766 (21) | 494 \pm 158 318; 773 (8) |
| Mn | 13.7 \pm 16.4 2.9; 68.9 (20) | 5.3 \pm 4.1 0.3; 15.8 (22) | 10.5 \pm 5.9 4.2; 21.0 (8) |
| Ni | 0.84 \pm 1.21 0.09; 4.86 (15) | 0.94 \pm 0.62 0.02; 2.53 (21) | 0.54 \pm 0.35 0.20; 0.95 (5) |
| Pb | 1.5 \pm 2.7 0.1; 12.0 (19) | 2.0 \pm 1.4 0.1; 4.9 (22) | 0.4 \pm 0.2 0.2; 0.8 (7) |
| Se | 3.7 \pm 1.5 2.6; 9.0 (16) | 5.5 \pm 2.5 0.4; 13.8 (22) | 12.6 \pm 2.7 7.7; 14.6 (9) |
| Zn | 323 \pm 354 81; 1644 (20) | 341 \pm 470 34; 2135 (21) | 287 \pm 341 65; 847 (8) |

Table 4.14: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in pyloric caeca of *Coregoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets.

| Lake name | Perroche | Cherny | Denault |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Al | 72 ± 81 7; 247 (20) | 119 ± 307 7; 1457 (22) | 181 ± 239 17; 605 (9) |
| As | 0.10 ± 0.04 0.05; 0.13 (3) | 0.09 ± 0.03 0.07; 0.13 (5) | 0.22 ± 0.08 0.10; 0.30 (5) |
| Ba | 0.81 ± 0.82 0.07; 2.96 (17) | 0.80 ± 1.15 0.09; 4.94 (21) | 2.34 ± 3.12 0.08; 8.86 (8) |
| Cd | 0.40 ± 0.20 0.17; 0.92 (18) | 0.19 ± 0.07 0.09; 0.33 (22) | 0.57 ± 0.22 0.31; 0.89 (9) |
| Co | 0.38 ± 0.18 0.18; 0.69 (16) | 0.21 ± 0.20 0.09; 1.02 (21) | 0.26 ± 0.17 0.07; 0.56 (6) |
| Cr | 1.13 ± 1.60 0.41; 7.84 (20) | 0.46 ± 0.14 0.30; 0.78 (22) | 0.78 ± 0.35 0.52; 1.56 (9) |
| Cu | 9.7 ± 11.4 2.7; 48.3 (20) | 5.9 ± 8.7 2.6; 44.4 (22) | 4.9 ± 1.0 3.7; 6.4 (9) |
| Fe | 178 ± 87 37; 366 (20) | 254 ± 182 75; 884 (22) | 305 ± 298 77; 993 (9) |
| Mn | 7.5 ± 5.1 2.7; 25.7 (20) | 10.2 ± 10.2 2.6; 48.7 (22) | 17.1 ± 17.2 3.5; 48.9 (9) |
| Ni | 0.25 ± 0.16 0.05; 0.47 (10) | 0.24 ± 0.24 0.09; 1.04 (15) | 0.45 ± 0.27 0.10; 0.77 (4) |
| Pb | 0.26 ± 0.36 0.03; 1.29 (15) | 2.18 ± 1.95 0.43; 7.47 (22) | 0.21 ± 0.14 0.07; 0.49 (8) |
| Se | 3.4 ± 0.7 1.9; 4.9 (18) | 4.7 ± 0.8 6.2; 3.3 (22) | 7.7 ± 1.6 5.3; 10.2 (9) |
| Zn | 332 ± 134 147; 663 (20) | 318 ± 89 177; 541 (22) | 420 ± 174 191; 690 (9) |

Table 4.15: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in kidney of *Coregoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Cherny | Denault |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Al | 338 \pm 522 79; 2391 (19) | 158 \pm 100 20; 433 (21) | 435 \pm 547 15; 1769 (9) |
| As | n.d. | n.d. | 1.14 (1) |
| Ba | 15.0 \pm 20.2 2.6; 93.3 (19) | 1.5 \pm 1.2 0.4; 5.6 (20) | 4.6 \pm 7.9 0.4; 22.1 (7) |
| Cd | 11.3 \pm 9.8 0.8; 30.2 (19) | 4.5 \pm 4.1 0.5; 20.0 (21) | 4.1 \pm 2.8 0.4; 7.8 (8) |
| Co | 1.61 \pm 0.58 0.60; 2.38 (18) | 1.46 \pm 0.36 0.73; 2.17 (21) | 0.89 \pm 0.48 0.27; 1.66 (8) |
| Cr | 3.3 \pm 3.9 0.7; 15.5 (19) | 0.8 \pm 0.3 0.5; 1.5 (21) | 0.6 \pm 0.3 0.3; 1.3 (7) |
| Cu | 12.2 \pm 17.6 3.7; 81.8 (19) | 7.1 \pm 1.7 5.5; 10.8 (21) | 5.3 \pm 2.1 2.9; 8.6 (7) |
| Fe | 713 \pm 269 268; 1358 (18) | 687 \pm 222 418; 1324 (21) | 750 \pm 623 244; 2287 (9) |
| Mn | 3.3 \pm 3.1 0.2; 12.3 (19) | 3.4 \pm 4.8 0.1; 23.4 (21) | 8.1 \pm 9.3 2.4; 31.7 (9) |
| Ni | 0.91 \pm 0.31 0.49; 1.38 (8) | 0.57 \pm 0.15 0.36; 0.79 (6) | 0.65 \pm 0.32 0.26; 1.13 (7) |
| Pb | 0.51 \pm 0.99 0.12; 3.91 (14) | 0.28 \pm 0.19 0.09; 0.92 (21) | 0.24 \pm 0.27 0.06; 0.79 (6) |
| Se | 5.7 \pm 1.5 3.1; 8.1 (15) | 8.3 \pm 1.8 4.6; 11.7 (20) | 16.5 \pm 6.6 6.3; 27.5 (9) |
| Zn | 153 \pm 64 65; 327 (19) | 151 \pm 31 74; 200 (21) | 129 \pm 71 85; 300 (9) |

Table 4.16: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in muscle of *Coregoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable. Hg concentrations are expressed in wet weight ($\mu\text{g/g}$).

| Lake name | Perroche | Cherny | Denault |
|-----------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Al | 9 \pm 12 1; 44 (18) | 23 \pm 30 2; 113 (20) | 19 \pm 8 11; 36 (9) |
| As | n.d. | n.d. | n.d. |
| Ba | 2.6 \pm 7.9 0.1; 32.0 (16) | 0.6 \pm 0.9 0.1; 3.6 (17) | 1.7 \pm 3.5 0.1; 7.9 (5) |
| Cd | 0.01 \pm 0.01 0.00; 0.03 (20) | 0.01 \pm 0.01 0.00; 0.03 (22) | 0.02 \pm 0.01 0.01; 0.03 (9) |
| Co | 0.06 \pm 0.03 0.03; 0.17 (20) | 0.04 \pm 0.02 0.03; 0.10 (22) | 0.04 \pm 0.02 0.02; 0.07 (9) |
| Cr | 0.62 \pm 0.14 0.45; 1.04 (19) | 0.65 \pm 0.19 0.39; 1.22 (22) | 0.54 \pm 0.12 0.38; 0.75 (9) |
| Cu | 0.99 \pm 0.28 0.47; 1.59 (19) | 0.77 \pm 0.33 0.12; 1.36 (21) | 1.27 \pm 0.33 0.93; 1.74 (9) |
| Fe | 16 \pm 9 6; 43 (19) | 34 \pm 28 9; 130 (22) | 29 \pm 18 13; 58 (9) |
| Hg | 0.17 \pm 0.18 0.07; 0.90 (20) | 0.14 \pm 0.03 0.11; 0.25 (22) | 0.07 \pm 0.02 0.04; 0.11 (9) |
| Mn | 0.67 \pm 0.43 0.25; 1.71 (19) | 0.95 \pm 0.57 0.35; 2.58 (22) | 1.01 \pm 0.41 0.48; 1.78 (9) |
| Ni | 0.35 (1) | 0.17 \pm 0.00 0.16; 0.17 (2) | 0.17 \pm 0.13 0.08; 0.26 (2) |
| Pb | 0.07 \pm 0.11 0.01; 0.51 (20) | 0.12 \pm 0.37 0.01; 1.71 (21) | 0.05 \pm 0.03 0.01; 0.13 (9) |
| Se | 2.5 \pm 1.1 1.3; 5.4 (20) | 4.8 \pm 1.5 2.1; 7.7 (22) | 12.9 \pm 5.6 4.7; 20.9 (9) |
| Zn | 16.5 \pm 4.8 9.1; 27.0 (20) | 26.0 \pm 15.3 9.1; 69.2 (21) | 15.1 \pm 7.6 9.2; 33.0 (9) |

Table 4.17: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in stomach content of *Coregoninae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Cherny | Denault |
|-----------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Al | 4660 ± 9950 80; 38330 (18) | 7830 ± 10100 170; 41090 (17) | 12730 ± 7870 1620; 20110 (4) |
| As | 0.38 ± 0.37 0.07; 1.00 (5) | 0.80 ± 0.37 0.25; 1.38 (10) | 4.70 ± 3.28 1.26; 8.46 (4) |
| Ba | 232 ± 318 4; 1052 (18) | 147 ± 323 4; 1381 (19) | 360 ± 350 4; 833 (4) |
| Cd | 1.05 ± 0.50 0.26; 1.85 (12) | 0.95 ± 0.50 0.24; 1.59 (8) | 2.44 ± 3.67 0.38; 7.94 (4) |
| Co | 3.7 ± 4.4 0.2; 16.5 (17) | 4.1 ± 3.4 0.6; 12.6 (15) | 4.0 ± 1.5 2.1; 5.5 (4) |
| Cr | 11.4 ± 13.1 1.0; 54.2 (17) | 12.2 ± 9.6 1.9; 33.2 (17) | 14.4 ± 11.6 0.8; 24.3 (4) |
| Cu | 43 ± 114 7; 485 (17) | 86 ± 152 8; 629 (19) | 20 ± 9 10; 28 (4) |
| Fe | 1830 ± 2320 70; 9410 (18) | 14650 ± 15200 790; 46390 (17) | 13480 ± 7390 2650; 182340 (4) |
| Mn | 46 ± 38 9; 165 (18) | 206 ± 229 15; 940 (17) | 257 ± 149 33; 338 (4) |
| Ni | 4.9 ± 5.0 0.6; 16.9 (16) | 6.1 ± 4.7 1.3; 16.8 (16) | 14.2 ± 7.3 6.9; 21.4 (3) |
| Pb | 7.0 ± 15.6 0.2; 68.3 (18) | 6.1 ± 5.6 1.1; 24.2 (19) | 7.8 ± 6.8 0.6; 16.1 (4) |
| Se | 1.73 (1) | 2.01 ± 0.50 1.66; 2.36 (2) | n.d. |
| Zn | 78 ± 92 3; 296 (18) | 127 ± 97 26; 422 (17) | 109 ± 74 49; 217 (4) |

Table 4.18: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in gills of *Catostominae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets.

| Lake name | Perroche | Denault |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|
| Al | 39 ± 47 6; 125 (7) | 210 ± 143 51; 638 (32) |
| As | 0.05 ± 0.01 0.04; 0.07 (4) | 0.29 ± 0.15 0.09; 0.77 (20) |
| Ba | 27.9 ± 29.2 6.9; 86.6 (7) | 6.1 ± 4.6 0.4; 25.1 (33) |
| Cd | 0.36 ± 0.25 0.14; 0.89 (7) | 0.15 ± 0.08 0.05; 0.36 (28) |
| Co | 1.07 ± 0.42 0.69; 1.94 (7) | 0.23 ± 0.18 0.01; 1.12 (33) |
| Cr | 4.3 ± 5.1 0.7; 7.9 (2) | 1.4 ± 0.5 0.8; 2.0 (4) |
| Cu | 7.4 ± 6.5 3.2; 18.2 (7) | 4.3 ± 1.2 0.3; 6.4 (32) |
| Fe | 420 ± 262 249; 1003 (7) | 595 ± 226 297; 1081 (32) |
| Mn | 39 ± 30 18; 103 (7) | 130 ± 112 39; 631 (33) |
| Ni | 0.31 ± 0.30 0.12; 0.98 (7) | 0.60 ± 0.44 0.06; 2.36 (30) |
| Pb | 0.4 ± 0.3 0.1; 0.8 (7) | 1.0 ± 1.9 0.1; 10.0 (32) |
| Se | 4.9 ± 3.8 3.3; 13.5 (7) | 5.5 ± 1.8 0.4; 11.7 (33) |
| Zn | 96 ± 91 53; 303 (7) | 114 ± 39 54; 219 (33) |

Table 4.19: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in kidney of *Catostominae* captured in the summer 2019. Values are expressed in $\mu\text{g/g dw}$ as mean \pm standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable.

| Lake name | Perroche | Denault |
|-----------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Al | 228 \pm 250 40; 738 (7) | 197 \pm 123 43; 563 (34) |
| As | n.d. | 0.23 \pm 0.09 0.11; 0.37 (11) |
| Ba | 2.3 \pm 1.1 1.1; 3.7 (4) | 2.6 \pm 2.4 0.3; 13.8 (31) |
| Cd | 11.2 \pm 13.2 1.2; 32.4 (5) | 3.6 \pm 5.7 0.7; 32.0 (34) |
| Co | 1.31 \pm 0.79 0.12; 2.36 (5) | 0.61 \pm 0.26 0.23; 1.62 (34) |
| Cr | 1.78 \pm 1.77 0.16; 5.06 (7) | 0.65 \pm 0.39 0.28; 1.99 (29) |
| Cu | 11.6 \pm 7.3 5.9; 25.4 (7) | 10.0 \pm 11.6 3.9; 55.5 (34) |
| Fe | 633 \pm 256 281; 987 (7) | 394 \pm 247 70; 1197 (34) |
| Mn | 3.6 \pm 3.9 0.5; 10.5 (6) | 25.1 \pm 18.3 4.0; 69.7 (34) |
| Ni | 1.21 \pm 0.80 0.73; 2.41 (4) | 1.04 \pm 0.85 0.37; 4.92 (31) |
| Pb | 0.36 \pm 0.47 0.05; 1.06 (4) | 0.34 \pm 0.52 0.03; 2.33 (20) |
| Se | 4.3 \pm 1.3 2.9; 5.6 (4) | 6.1 \pm 1.9 2.7; 12.4 (33) |
| Zn | 153 \pm 230 25; 669 (7) | 243 \pm 226 101; 967 (33) |

Table 4.20: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in muscle of *Catostominae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets; n.d., not detectable. Hg concentrations are expressed in wet weight (µg/g).

| Lake name | Perroche | Denault |
|-----------|-------------------------------|--------------------------------|
| Al | 8 ± 12 2; 36 (7) | 32 ± 34 3; 141 (33) |
| As | n.d. | 0.06 (1) |
| Ba | 0.52 ± 0.45 0.13; 1.42 (7) | 0.35 ± 0.22 0.07; 0.99 (27) |
| Cd | 0.02 ± 0.02 0.01; 0.05 (7) | 0.01 ± 0.01 0.00; 0.04 (33) |
| Co | 0.06 ± 0.01 0.04; 0.07 (7) | 0.04 ± 0.01 0.02; 0.08 (34) |
| Cr | 0.89 ± 0.21 0.69; 1.20 (7) | 0.78 ± 0.25 0.45; 1.36 (33) |
| Cu | 1.97 ± 0.50 1.35; 2.62 (7) | 1.34 ± 0.66 0.31; 4.30 (34) |
| Fe | 27 ± 8 18; 39 (7) | 63 ± 61 11; 315 (34) |
| Hg | 0.51 ± 0.18 0.19; 0.68 (7) | 0.04 ± 0.03 0.02; 0.16 (34) |
| Mn | 2.0 ± 2.2 0.4; 6.0 (7) | 6.9 ± 2.8 0.3; 14.1 (34) |
| Ni | n.d. | 0.06 ± 0.02 0.04; 0.07 (2) |
| Pb | 0.03 ± 0.02 0.01; 0.06 (7) | 0.08 ± 0.11 0.00; 0.52 (33) |
| Se | 3.8 ± 1.2 2.6; 6.0 (7) | 8.3 ± 7.1 1.5; 40.9 (34) |
| Zn | 16.3 ± 3.2 12.8; 20.3 (7) | 22.9 ± 8.5 8.7; 48.2 (34) |

Table 4.21: Trace element concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se and Zn in stomach content of *Catostominae* captured in the summer 2019. Values are expressed in µg/g dw as mean ± standard deviation with ranges (minimum; maximum) and sample number in brackets.

| Lake name | Perroche | Denault |
|-----------|-----------------------------|------------------------------------|
| Al | 4560 ± 4120 10; 7930 (5) | 29000 ± 35900 1000; 151000 (20) |
| As | 0.7 ± 0.3 0.5; 1.2 (4) | 14.2 ± 13.7 0.5; 46.2 (12) |
| Ba | 55 ± 31 2; 78 (5) | 104 ± 95 2; 249 (13) |
| Cd | 2.5 ± 1.5 1.2; 5.0 (5) | 6.4 ± 17.3 0.3; 61.1 (12) |
| Co | 5.6 ± 2.6 3.3; 9.8 (5) | 8.0 ± 13.4 0.4; 50.9 (14) |
| Cr | 11.1 ± 6.3 1.6; 17.2 (5) | 22.3 ± 23.0 1.1; 78.8 (12) |
| Cu | 30 ± 13 19; 44 (5) | 49 ± 46 4; 143 (15) |
| Fe | 4250 ± 3790 20; 7890 (5) | 68900 ± 87000 3300; 396400 (20) |
| Mn | 140 ± 122 7; 321 (5) | 4720 ± 8980 290; 40090 (20) |
| Ni | 6.1 ± 2.2 2.8; 8.3 (5) | 14.7 ± 11.3 1.2; 40.4 (12) |
| Pb | 3.3 ± 1.9 0.4; 5.3 (5) | 11.1 ± 11.2 0.4; 41.9 (12) |
| Se | 3.0 (1) | 27.4 ± 37.1 1.1; 53.6 (2) |
| Zn | 121 ± 75 12; 220 (5) | 124 ± 119 19; 565 (20) |