

Rapport de recherche No 2167

# Quantification de métaux potentiellement toxiques à l'interface sédiment-eau dans les frayères de touladi du lac Chibougamau

Mars 2023



Institut national  
de la recherche  
scientifique

Quantification de métaux potentiellement toxiques à l'interface sédiment-eau  
dans les frayères de touladi du lac Chibougamau

Rapport présenté au

Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de  
la Faune et des Parcs

Présenté par

Claude Fortin  
Verônica Angélica Alves

Institut national de la recherche scientifique  
Centre Eau Terre Environnement  
490 de la Couronne, Québec (Québec)  
G1K 9A9

Rapport de recherche No R2167

Mars 2023

© INRS, Centre - Eau Terre Environnement, 2023  
Tous droits réservés

ISBN : 978-2-89146-982-1 (version électronique)

Dépôt légal - Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2023  
Dépôt légal - Bibliothèque et Archives Canada, 2023

# Remerciements

Nous tenons à remercier la sympathique équipe de plongeurs, France Voisine, Carl Tremblay et Carl Gauthier qui ont grandement facilité notre travail sur place. De même, l'aide fournie par Pascal Ouellet et Véronique Nadeau du ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP) lors de nos séjours à Chibougamau a été fort appréciée.

Un grand merci aux techniciens de laboratoire de l'INRS, Philippe Girard, Brigitte Patry, Jean-François Dutil et Julie Perreault ainsi qu'à nos chimistes Lise Rancourt et Véronique Turcotte.

Finalement, nous souhaitons souligner les enrichissantes discussions qui ont précédé ces travaux avec Stéphane Aebischer et Denis Laliberté (MELCCFP) ainsi qu'avec Peter Campbell (INRS) et qui ont nourri notre réflexion sur l'approche à mettre en place.

# Table des matières

Remerciements.....	2
Table des matières .....	3
Contexte .....	4
Matériel et Méthodes .....	5
Approche générale .....	5
Échantillonnage .....	6
Eaux interstitielles .....	6
Sédiments .....	9
Biofilms.....	10
Analyses chimiques.....	11
Dosage des métaux et cations majeurs .....	11
Dosage des anions.....	11
Résultats et Discussion.....	12
Profils de concentrations à l'interface sédiment-eau .....	12
Métaux dans les sédiments .....	15
Métaux dans les biofilms .....	16
Conclusion .....	18

# Contexte

Certaines frayères de touladi du lac Chibougamau se trouvent à proximité de parcs à résidus miniers. Bien que les analyses de métaux dans les eaux de surface n'indiquent pas de dépassements des normes et critères pour les métaux, on y observe une mortalité élevée, inexpiquée à ce jour, des œufs de touladi retrouvées dans les frayères.

L'objectif de ce projet est de déterminer si un gradient de concentration en métaux existe à l'interface sédiment-eau dans les frayères pouvant expliquer la mortalité observée chez les œufs de touladi. L'hypothèse sous-jacente est qu'il pourrait y avoir un apport en métaux des sédiments vers la colonne d'eau. Comme les œufs de touladi se trouvent en contact ou à proximité des sédiments, il est possible que ceux-ci soient exposés à des concentrations de métaux plus élevées que celles qui sont déterminées dans les eaux de surface.

En déterminant les profils de concentrations en métaux à l'interface eau-sédiment, il est possible d'établir s'il y a présence de flux importants de solutés des sédiments vers la colonne d'eau qui seraient susceptibles d'avoir un effet sur les organismes vivants à cette interface. La comparaison entre les sites devrait également permettre de déterminer si des différences notables existent.

# Matériel et Méthodes

## Approche générale

Trois approches ont été utilisées : 1) des dialyseurs *in situ* à sédiments (*sediment porewater peepers*) pour mesurer les gradients à l'interface eau-sédiment ; 2) des trappes à sédiments pour déterminer le contenu en métaux des particules qui sédimentent sur les frayères ; et 3) les biofilms comme indicateurs de biodisponibilité des métaux.

Quatre sites de fraie du touladi ont été échantillonnés, PL18, PL29, H2 (Henderson 2) et B4. Le Tableau 1 indique les coordonnées ainsi que les dates de prises d'échantillons et la Figure 1 montre la localisation des sites sur une carte. Lors de la première visite, les échantillons de biofilms ont été récoltés, les trappes à sédiments ainsi que les dialyseurs ont été mis en place. Lors de la seconde visite, les trappes à sédiments (une par site) et les dialyseurs (quatre par site) ont été échantillonnés. À chaque visite, le pH et la température de l'eau ont été notés.

Tableau 1 : Coordonnées des sites d'échantillonnage du lac Chibougamau et dates de visite des sites.

Site	Latitude	Longitude	Date 1 <sup>re</sup> visite	Date 2 <sup>e</sup> visite
PL29	49.87597 N	74.26547 O	17/10/2022	31/10/2022
H2	49.90264 N	74.19373 O	18/10/2022	04/11/2022
PL18	49.87270 N	74.25754 O	19/10/2022	03/11/2022
B4	49.81004 N	74.26043 O	19/10/2022	01/11/2022

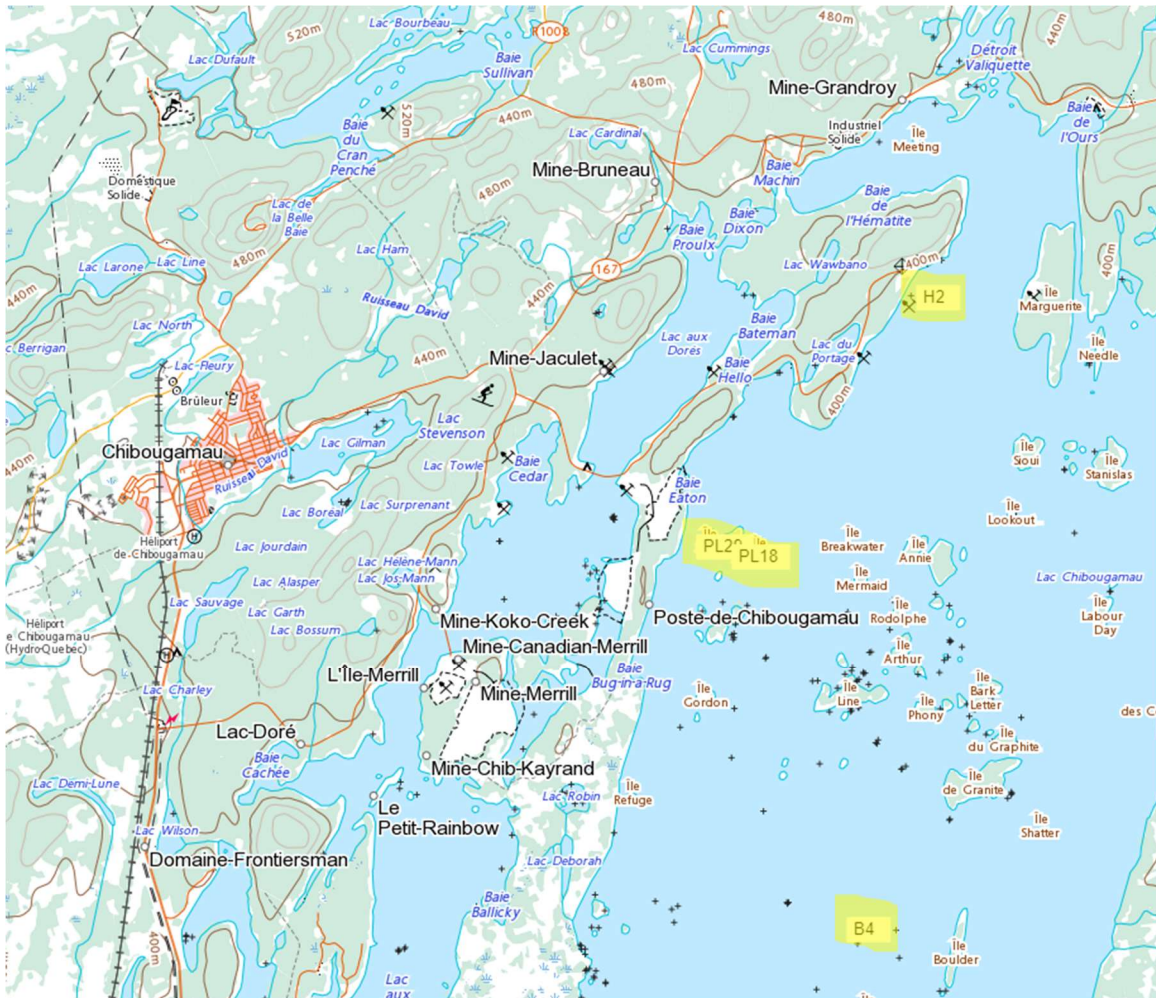


Figure 1 : Carte du Lac Chibougamau localisant les sites d'études.

Le site B4 est le plus éloigné des activités minières et a été considéré comme étant un site témoin.

## Échantillonnage

### Eaux interstitielles

La Figure 2 montre un schéma des différentes parties des dialyseurs utilisés dans le cadre de cette étude. Ce type de dialyseur comprend plusieurs compartiments creusés dans une plaque de polyméthylméthacrylate (acrylique, Plexiglas). On y observe deux colonnes de cavités (capacité ~4 mL) donnant une résolution verticale de 1 cm.



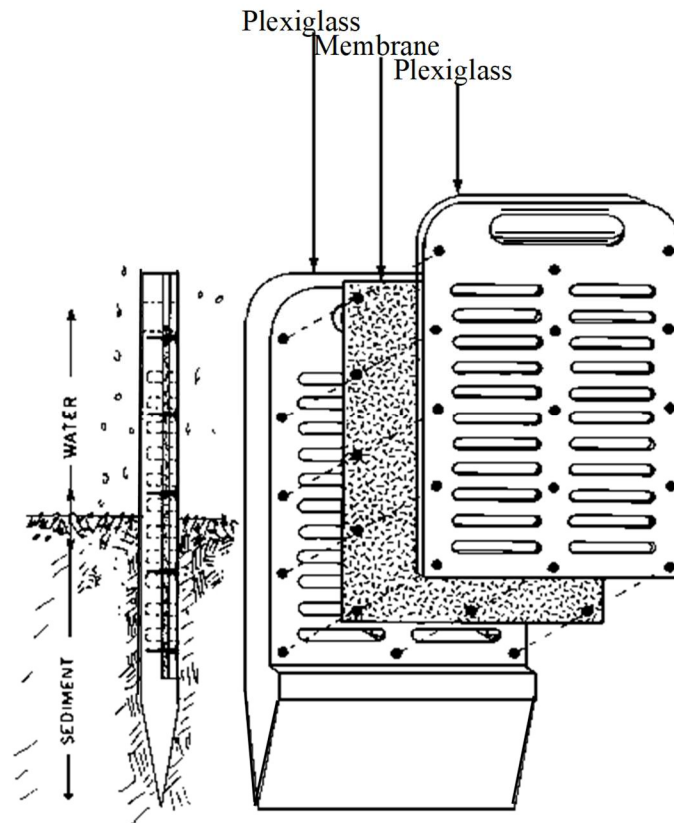


Figure 2 : Schéma illustrant un dialyseur (adaptée de Quirion, 2004).

Les dialyseurs ont été lavés avec un détergent sans phosphates, rincés à l'eau déminéralisée, trempés dans un bain d'acide nitrique (7 %; > 1 semaine), rincés de nouveau à l'eau déminéralisée (4 j, avec changement journalier de l'eau). Par la suite, les compartiments ont été remplis d'eau ultra pure et recouverts d'une membrane semi-perméable en polyéthersulfone (porosité de 0,45 µm, Tish Scientific, OH, USA). Avant le montage des dialyseurs, la membrane elle-même a été rincée à l'eau déminéralisée pendant une semaine, avec un changement journalier de l'eau. Une plaque d'acrylique comprenant des fenêtres en face des cavités y a ensuite été fixée à l'aide de vis en acier inoxydable. Ces systèmes ont été conservés sous atmosphère d'azote pendant au moins deux semaines pour éliminer toute trace d'oxygène avant leur déploiement dans les sédiments (Carignan et al., 1994). En effet, l'oxygène peut être emmagasiné dans le corps du dialyseur, c'est-à-dire dans l'acrylique qui est légèrement poreux pour les gaz.

Lors du déploiement d'un dialyseur dans un milieu aquatique, les solutés de la solution externe diffusent à travers la membrane vers l'eau contenue dans les cavités du dialyseur jusqu'à ce que les solutions interne et externe présentent

des concentrations semblables. On peut alors prélever l'échantillon d'eau contenu dans les cavités, dont les concentrations de solutés devraient être représentatives de celles dans la solution externe.

Quatre dialyseurs par site ont été déployés pour un total de 16 dialyseurs. Chaque dialyseur était maintenu dans des caissons étanches sous azote avant le déploiement afin de prévenir une oxydation de certains éléments (ex. : Fe, Mn) lors de la mise en équilibre avec les sédiments qui peuvent être anoxiques. Les dialyseurs désoxygénés ont été insérés à la verticale dans les sédiments par des plongeurs en prenant soin de ne pas abîmer la membrane des dialyseurs. Les échantillonneurs ont été mis en place entre le 17 et le 19 octobre 2022 et ont été récupérés entre le 31 octobre et le 4 novembre) pour un temps de séjour de 13 à 17 jours pour atteindre l'équilibre avec les eaux interstitielles des sédiments.

Lors de la pose des dialyseurs, le plongeur essayait de faire pénétrer une dizaine de cellules sous l'interface sédiments-eau. Cependant, le substrat sablonneux des frayères a fait en sorte que cette étape s'est avérée difficile. Le nombre de cellules visibles au-dessus de l'interface était noté afin de pouvoir localiser l'interface sédiments-eau au moment de la récolte. En cas de doute, il est parfois possible de se servir des données géochimiques pour localiser l'interface, c'est-à-dire pour déterminer quelles cellules se trouvaient dans la colonne d'eau et quelles cellules étaient dans les sédiments. Ainsi, l'interface peut être confirmée après le dosage d'éléments sensibles aux changements redox (Fe, Mn; S) lorsque les sédiments sont hypoxiques.

Dans certains cas, des dialyseurs ont été retrouvés couchés horizontalement dans les sédiments. Il nous semble probable que la faible profondeur des sites a fait en sorte que les dialyseurs étaient exposés à l'action des vagues. De plus, le type de substrat (sable) des frayères n'est pas propice au maintien solide des dialyseurs, contrairement aux sédiments organiques dans lesquels les dialyseurs sont habituellement utilisés. Ainsi, les résultats provenant de ces dialyseurs n'ont pu être utilisés pour établir un profil de concentrations à l'interface eau-sédiment. Lors de la récolte des dialyseurs à la station PL29, seuls les deux dialyseurs qui étaient toujours bien insérés dans les sédiments ont été sous-échantillonnés. Par la suite, nous avons pris la décision de prendre des sous-échantillons de tous les dialyseurs, qu'ils aient été retrouvés debout ou couchés tout en notant leur position. Au site H2, un seul dialyseur était encore à la verticale au moment de la récupération, deux au site PL18 alors que tous étaient debout au site B4.

Une brique munie d'une corde et d'un flotteur était placée à proximité de chaque dialyseur pour en faciliter le repérage. Dès leur récolte, les dialyseurs étaient rincés avec de l'eau du lac pour enlever les sédiments qui s'y adhéraient parfois et ensuite on procédait immédiatement au sous-échantillonnage des cellules; le sous-échantillonnage d'un dialyseur prenait environ 15 min. Les 12 cellules de dialyseur échantillonnées couvraient donc un profil vertical de 12 cm afin d'obtenir des profils sur  $\pm 6$  cm de part et d'autre de l'interface eau-sédiment.

Les sous-échantillons (4 mL) pour le dosage des anions majeurs ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) provenaient de la première colonne de cellules. Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'une pipette (0-5 mL) en perçant la membrane avec l'embout puis introduits dans des bouteilles de polyéthylène haute densité (HDPE) de 5 mL qui avaient été préalablement rincées à l'eau ultrapure. Les sous-échantillons (4 mL) devant être analysés pour les éléments traces dissous (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn), ainsi que pour les principaux cations (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na), ont été prélevés dans la deuxième colonne de cellules, de la même manière. Les échantillons ainsi prélevés ont été introduits dans des bouteilles de HDPE de 5 mL qui avaient été préalablement lavées à l'acide et pré-acidifiées ( $\text{HNO}_3$  ultrapur) afin d'obtenir une concentration finale de 0,2% v/v. Des témoins ont été préparés sur le terrain en prélevant de l'eau ultrapure de la même façon que pour les échantillons et en l'injectant dans le même type de bouteilles que les différents échantillons. Tous les échantillons et les témoins ont été entreposés à 4°C dès leur prélèvement.

Des sous-échantillons destinés aux mesures de pH (4 mL) ont également été récoltés. Pour ce faire, une cellule au-dessus ainsi qu'une cellule au-dessous de celles déjà prélevées ont été sélectionnées. Le pH était mesuré sur le terrain dans les minutes suivant le prélèvement à l'aide d'un pH-mètre (Thermo Scientific, Orion Star A221) munie d'une électrode de pH combinée (Thermo Scientific, 8107UWMMD).

## Sédiments

À chaque station, une trappe à sédiments a été mise en place par un plongeur. Les trappes ont été préparées par Carl Gauthier (WSP). Il s'agissait d'un seau de 8 L dont le couvercle a été modifié afin de former un entonnoir pour permettre le passage des particules qui sédimentent dans la colonne d'eau. Ces trappes sont demeurées en place pendant la mise en équilibre des dialyseurs. Lors de la récolte, le plongeur s'assurait de retirer délicatement l'entonnoir pour le

remplacer par un couvercle. Les sédiments ont été récupérés en retirant doucement le surnageant jusqu'à ce que le volume soit inférieur à 500 mL. La suspension résultante était par la suite transférée à un contenant (HDPE) de 500 mL et conservée à 4°C.

Une fois au laboratoire, les contenants ont été centrifugés et le surnageant a été retiré. Les sédiments ont alors été transférés dans un flacon de 50 mL et conservés au congélateur jusqu'à leur analyse. Par la suite, les échantillons ont été lyophilisés. Afin de quantifier leur contenu en éléments traces, une masse de 0,1 g d'échantillon sec a été pesé précisément et placé dans un tube de téflon. Un volume de 4 mL de HNO<sub>3</sub> concentré (distillé préalablement pour le purifier) a été ajouté à l'échantillon qui a ensuite été chauffé pendant 1 h à reflux à 100°C avant d'être amené à sec. Par la suite, un volume de 1,6 mL de HClO<sub>4</sub> concentré (Optima) a été ajouté à chaque tube puis chauffé 1 à 2 h à reflux à 100°C, jusqu'à ce que la coloration change. Une fois refroidi (10-15 min), un volume de 2 ml de HF concentré (Optima) a été ajouté. Après une période d'attente de 12 à 16 h sans chauffer, les tubes ont été amenés à sec à 150°C. Le résidu a par la suite été remis en solution avec 0,4 mL de HNO<sub>3</sub> (distillé) puis le volume a été complété à 15 mL avec de l'eau ultrapure. Finalement, les échantillons ont été laissés à température de la pièce pendant au moins 2 semaines avant de les analyser pour leur contenu élémentaire (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Zn). Le contrôle de qualité de ces minéralisations était assuré par la digestion dans les mêmes conditions de sédiments et de tissus biologiques de référence (LKSD 2, sédiment lacustre ; SRM 1515, feuilles de pomme). Dans le cas du mercure, les échantillons solides ont été analysés directement par spectrophotométrie d'absorption atomique (DMA-80) après décomposition thermique et amalgamation selon la méthode du US EPA (method # 7473).

## Biofilms

Les biofilms présents sur quatre cailloux récoltés au hasard au moment de la mise en place des dialyseurs ont été échantillonnés en suivant la méthode de Laderriere et al. (2021). Pour chaque caillou, une brosse à dents neuve a été utilisée pour récolter la biomasse et la resuspendre dans 40 mL d'eau de lac. Les échantillons de biofilms ont été centrifugés (5 min, 4000 g) le soir même afin de retirer le surnageant puis conservés au frais jusqu'au retour au laboratoire. Par la suite, ils ont été congelés jusqu'à ce qu'ils soient lyophilisés. Afin de quantifier leur contenu en éléments traces, une masse de 0,1 g d'échantillon sec a été

pesé précisément et placé dans un tube de téflon. Un volume de 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentré (distillé préalablement pour le purifier) a été ajouté à l'échantillon et laissé minéraliser une nuit (12 à 16 h sans chauffer, avec couvercle). Le lendemain, la solution était mise à chauffer tout en ajoutant un volume de 0,4 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ultrex Ultrapur. L'échantillon était alors maintenu à 95°C pendant 2 h à reflux. Par la suite, un volume de 80 µL de HF concentré (PlasmaPurePlus) a été ajouté et chauffé à nouveau à 95°C pendant 1 h. Une fois refroidi, le volume a été complété à 20 mL avec de l'eau ultrapure avant de l'analyser pour son contenu élémentaire (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Zn). Le contrôle de qualité de ces minéralisations était assuré par la digestion dans les mêmes conditions de matériaux de référence (LKSD 2, sédiment lacustre ; SRM 1515, feuilles de pomme). Dans le cas du mercure, les échantillons solides ont été analysés directement par spectrophotométrie d'absorption atomique (DMA-80) après décomposition thermique et amalgamation selon la méthode du US EPA (method # 7473).

## Analyses chimiques

### Dosage des métaux et cations majeurs

Les éléments traces ont été déterminés par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS; Thermo iCAP). Les cations majeurs (Ca, Mg, K, Na) ainsi que les éléments à concentrations intermédiaires (Al, Fe, Mn) ont été analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'émission atomique au plasma d'argon (ICP-AES Agilent Dual View). Plusieurs éléments traces ont également été analysés par ICP-AES ce qui a permis de valider les valeurs observées pour certains éléments dont les concentrations étaient trop élevées pour la courbe d'étalonnage de l'ICP-MS. Le contrôle de qualité de ces analyses était assuré par l'analyse fréquente de blancs analytiques, de duplicata d'échantillons et de matériaux de référence.

### Dosage des anions

Les anions ont été déterminés par chromatographie ionique (colonne résine échangeuse d'ion Ion PAC AS18 4 mm) à l'aide de l'appareil ICS-2000 de Dionex. Le contrôle de qualité de ces analyses était assuré par l'analyse fréquente de blancs analytiques, de duplicata d'échantillons et de matériaux de référence.

# Résultats et Discussion

Tous les résultats bruts sont disponibles avec le lien suivant :

<https://doi.org/10.5683/SP3/GWRIA7>. Pour l'interprétation des résultats dans ce rapport, les moyennes ( $\pm$  écart-type) ont été utilisées afin de synthétiser l'information.

Lors de la mise en place des échantillonneurs, la température de l'eau était la même à chaque site (Tableau 2). Lors de la récupération du matériel à la 2<sup>e</sup> visite, la température de l'eau était d'environ 1°C inférieur avec de légères différences entre les sites. Quant au pH, ceux-ci se situaient entre 7,3 et 7,5 à la 1<sup>re</sup> visite et autour de 7,5 à la seconde.

Tableau 2 : Valeurs de pH et de température mesurées sur le terrain lors de l'échantillonnage.

Site	1 <sup>re</sup> visite		2 <sup>e</sup> visite	
	pH	Température (°C)	pH	Température (°C)
PL29	7,29	8,9	7,47	7,9
H2	7,35	8,9	7,52	8,3
PL18	7,46	8,9	ND	ND
B4	7,51	8,9	7,52	7,7

ND = Non disponible.

## Profils de concentrations à l'interface sédiment-eau

L'utilisation de dialyseurs avait pour objectif d'établir des profils de concentrations à l'interface sédiment-eau. Toutefois, parmi tous les dialyseurs retrouvés encore en place à la verticale, aucun n'a révélé de profils de concentrations, c'est-à-dire que les concentrations ne variaient pas de façon notable. Il n'a donc pas été possible de quantifier un apport élémentaire des sédiments vers la colonne d'eau, ce qui invalide notre hypothèse originale. Afin de présenter les résultats, nous avons donc amalgamé les valeurs par site et pour l'ensemble du lac dans le Tableau 3.

Certaines composantes ont toutefois été omises dans le Tableau 3. C'est le cas du bromure qui était toujours sous la limite de détection (2 µg/L) sauf pour un

dialyseur du site H2 où les valeurs étaient égales ou inférieures à 2x la limite de détection, donc sous la limite de quantification. Quant au phosphate, il était toujours sous la limite de détection (5 µg/L) sauf dans une cellule de dialyseur du site PL18 où une valeur de 6 µg/L a été mesurée, alors qu'une valeur aberrante a été rejetée dans une cellule de dialyseur du site H2. De même, les valeurs de phosphore total (déterminées à l'ICP-AES) permettent de confirmer ces faibles concentrations : la grande majorité des mesures étaient sous la limite de détection de 4 µg/L et la valeur la plus élevée déterminée était de 7 µg/L, donc inférieure à la limite de quantification. Finalement, le mercure était toujours sous la limite de détection (0,6 pg/L) à PL18, seulement six valeurs plus grandes que la limite de détection ont été obtenues à H2 et PL29 alors qu'à B4, les valeurs se trouvaient souvent à peine au-dessus de la limite de détection. Considérant que deux valeurs sur huit de nos blancs se trouvaient au-dessus de la limite de détection, on ne pas utiliser les données de Hg de façon quantitative. Néanmoins, nous pouvons affirmer qu'elles sont généralement très faibles (la valeur la plus élevée était de 1,4 pg/L et ce au site B4).

Notons que le bruit de fond méthodologique était important pour le plomb. En effet, les concentrations observées dans nos contrôles (valeurs des « blancs » dans le Tableau 3) étaient nettement plus élevées que celles mesurées dans les cellules des dialyseurs, ce qui jette un doute sur la validité des concentrations de Pb constatées dans les dialyseurs. Le zinc est l'autre élément habituellement problématique (le Pb et le Zn sont des éléments pour lesquels il est fréquent d'avoir des contaminations par inadvertance), mais les concentrations observées dans les témoins étaient inférieures à celles mesurées dans les dialyseurs.

De façon générale, les concentrations dissoutes présentées dans le Tableau 3 étaient similaires entre les stations en tenant compte de la variabilité observée. Toutefois les concentrations au site H2 étaient typiquement plus élevées qu'aux autres sites, bien que l'amplitude de cette différence demeure relativement faible. Les éléments pour lesquels la différence est grande entre H2 et les autres sites montrent une grande variabilité (p. ex. : voir As, Cu, Mn, Ni et Zn). Cette variabilité au site H2 n'est pas aléatoire, mais découle plutôt de la présence de concentrations plus élevées de ces éléments pour un des quatre sites échantillonnés (voir dialyseur 561 dans le fichier Excel, onglet « Données traitées dialyseurs »). Ceci suggère qu'il y a une certaine hétérogénéité spatiale dans les concentrations ambiantes d'éléments. Il est possible que ce dialyseur se trouvait près d'une source locale riche en éléments (p. ex. une résurgence).

Tableau 3 : Compilation des mesures (moyenne  $\pm$  écart-type) d'anions et d'éléments dans les cellules des dialyseurs par site et pour l'ensemble du lac (toutes stations confondues). La colonne « blanc » reflète le bruit de fond méthodologique.

Mesures	Blanc (n=8)	PL29 (n=24)	H2 (n=48)	PL18 (n=48)	B4 (n=48)	Lac (n=168)
F <sup>-</sup> (µg/L)	9,5 $\pm$ 0,8	15 $\pm$ 1	16 $\pm$ 3	16 $\pm$ 2	14 $\pm$ 1	15 $\pm$ 2
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	< 0,009	0,58 $\pm$ 0,02	0,63 $\pm$ 0,01	0,59 $\pm$ 0,02	0,57 $\pm$ 0,01	0,60 $\pm$ 0,03
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	<0,003	1,56 $\pm$ 0,04	1,8 $\pm$ 0,4	1,57 $\pm$ 0,01	1,499 $\pm$ 0,004	1,6 $\pm$ 0,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	0,021 $\pm$ 0,005	0,12 $\pm$ 0,01	0,18 $\pm$ 0,04	0,13 $\pm$ 0,01	0,11 $\pm$ 0,01	0,14 $\pm$ 0,04
Al (µg/L)	2,6 $\pm$ 2,7	9 $\pm$ 2	18 $\pm$ 36	9 $\pm$ 3	9 $\pm$ 6	12 $\pm$ 20
As (µg/L)	0,001 $\pm$ 0,002	0,18 $\pm$ 0,02	0,23 $\pm$ 0,09	0,19 $\pm$ 0,02	0,18 $\pm$ 0,01	0,20 $\pm$ 0,06
Ca (mg/L)	0,010 $\pm$ 0,002	6,7 $\pm$ 0,1	7,6 $\pm$ 0,8	6,8 $\pm$ 0,1	7,0 $\pm$ 0,6	7,0 $\pm$ 0,6
Cd (ng/L)	2 $\pm$ 2	5 $\pm$ 7	7 $\pm$ 7	4 $\pm$ 1	5 $\pm$ 12	5 $\pm$ 8
Co (µg/L)	0,002 $\pm$ 0,001	0,012 $\pm$ 0,002	0,1 $\pm$ 0,1	0,012 $\pm$ 0,003	0,011 $\pm$ 0,005	0,03 $\pm$ 0,08
Cu (µg/L)	0,1 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,1	4 $\pm$ 4	1,2 $\pm$ 0,5	1,0 $\pm$ 0,1	1,9 $\pm$ 2,5
Cr (µg/L)	0,006 $\pm$ 0,004	0,14 $\pm$ 0,02	0,21 $\pm$ 0,19	0,21 $\pm$ 0,15	0,16 $\pm$ 0,05	0,2 $\pm$ 0,1
Fe (µg/L)	1,7 $\pm$ 1,2	8 $\pm$ 3	12 $\pm$ 8	13 $\pm$ 10	9 $\pm$ 7	11 $\pm$ 8
K (mg/L)	< 0,002	0,19 $\pm$ 0,01	0,21 $\pm$ 0,03	0,20 $\pm$ 0,02	0,18 $\pm$ 0,01	0,20 $\pm$ 0,02
Mg (mg/L)	0,0017 $\pm$ 0,0007	2,14 $\pm$ 0,02	2,3 $\pm$ 0,1	2,16 $\pm$ 0,02	2,11 $\pm$ 0,01	2,17 $\pm$ 0,09
Mn (µg/L)	0,07 $\pm$ 0,09	0,5 $\pm$ 0,4	21 $\pm$ 46	1 $\pm$ 1	0,2 $\pm$ 0,1	6 $\pm$ 26
Na (mg/L)	0,001 $\pm$ 0,002	0,63 $\pm$ 0,01	0,66 $\pm$ 0,01	0,66 $\pm$ 0,03	0,62 $\pm$ 0,01	0,65 $\pm$ 0,03
Ni (µg/L)	0,010 $\pm$ 0,006	0,4 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 1,1	0,5 $\pm$ 0,2*	0,6 $\pm$ 0,6	0,7 $\pm$ 0,8
Pb (µg/L)	2 $\pm$ 4	0,2 $\pm$ 0,4	0,04 $\pm$ 0,05	0,03 $\pm$ 0,02	0,03 $\pm$ 0,05*	0,1 $\pm$ 0,2
S (mg/L)	< 0,01	0,58 $\pm$ 0,01	0,65 $\pm$ 0,07	0,58 $\pm$ 0,01	0,55 $\pm$ 0,01	0,59 $\pm$ 0,05
Se (µg/L)	<0,02	0,07 $\pm$ 0,03	0,06 $\pm$ 0,01	0,05 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,02
Si (mg/L)	0,008 $\pm$ 0,001	0,91 $\pm$ 0,01	1,0 $\pm$ 0,2	0,92 $\pm$ 0,01	0,90 $\pm$ 0,01	0,9 $\pm$ 0,1
Sr (µg/L)	0,01 $\pm$ 0,01	9,5 $\pm$ 0,1	10,1 $\pm$ 0,7	9,6 $\pm$ 0,1	9,40 $\pm$ 0,04	9,7 $\pm$ 0,5
Zn (µg/L)	0,3 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,4	1,4 $\pm$ 1,4	0,8 $\pm$ 0,7**	0,5 $\pm$ 0,4*	1,1 $\pm$ 2,1

\* = Une valeur aberrante a été éliminée ; \*\* = Deux valeurs aberrantes ont été éliminées.



Les pH déterminés dans les cellules à dialyse étaient similaires à ceux observés dans la colonne d'eau (Tableau 2) aux sites PL18 ( $7,49 \pm 0,07$  ;  $n=8$ ) et PL29 ( $7,51 \pm 0,07$  ;  $n=4$ ). Les pH moyens près des sédiments étaient toutefois légèrement plus élevés à B4 ( $7,60 \pm 0,06$  ;  $n=8$ ) et à H2 ( $7,68 \pm 0,08$  ;  $n=8$ ).

## Métaux dans les sédiments

Les sédiments captés dans les pièges à sédiments déposés dans les frayères pendant le séjour des dialyseurs ont été analysés pour leur contenu élémentaire. Afin d'illustrer schématiquement les différences observées dans la composition élémentaire des sédiments, nous avons normalisé les résultats en fonction de ceux obtenus au site B4, considéré comme témoin (Figure 3). Étant donné qu'un seul échantillon a été prélevé à chaque site, aucun traitement statistique n'est possible.

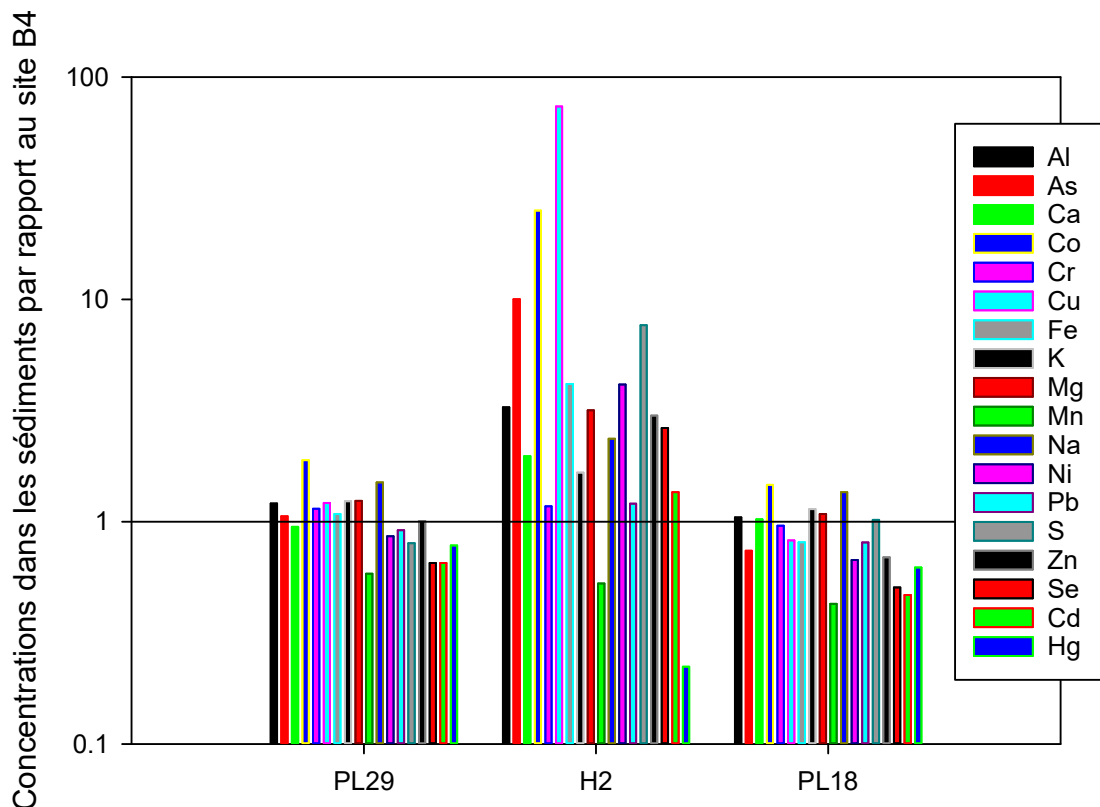


Figure 3 : Rapport du contenu élémentaire des sédiments par rapport au site B4. Une valeur de 1 indique un niveau similaire au site B4.

De façon générale, les valeurs observées aux sites B4, PL18 et PL29 sont comparables alors que celles au site H2 sont nettement plus élevées (8x en moyenne) qu'aux autres sites sauf pour quelques éléments. Les différences les plus grandes entre les sites H2 et B4 étaient, en ordre décroissant, pour le Cu, le Co et l'As.

## Métaux dans les biofilms

Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur les échantillons de biofilms sont présentés dans la Tableau 4.

Tableau 4 : Contenu élémentaire des biofilms récoltés à chaque site (moyenne  $\pm$  écart-type ; n=4). Pour chaque élément, les valeurs les plus faibles sont en vert et les plus élevées en rouge. Les instruments utilisés pour obtenir ces valeurs étaient l'ICP-AES (Al, Ca, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni et S), l'ICP-MS (As, Cd, Cr, Pb, Se et Zn) et le DMA-80 (Hg). Les différences significatives ont été déterminées par ANOVA à l'aide du logiciel Sigma Plot. Les différents symboles indiquent la valeur de P (\*\*\*)  $P < 0,001$ , \*  $P < 0,05$ ) lorsqu'un site était significativement différent de tous les autres sites.

Élément	PL29	H2	PL18	B4
Al (g/kg)	14,5 $\pm$ 3,2	51,7 $\pm$ 4,0 ***	17,7 $\pm$ 1,7	15,8 $\pm$ 2,8
As (mg/kg)	9,3 $\pm$ 1,4	123 $\pm$ 4 ***	9,1 $\pm$ 1,3	6,77 $\pm$ 0,63
Ca (g/kg)	11,3 $\pm$ 0,7	17,2 $\pm$ 1,4 ***	10,9 $\pm$ 0,8	11,7 $\pm$ 0,9
Cd (mg/kg)	1,3 $\pm$ 1,5	1,8 $\pm$ 0,3	0,48 $\pm$ 0,05	0,68 $\pm$ 0,16
Co (mg/kg)	12,5 $\pm$ 2,9	264 $\pm$ 22 ***	11,9 $\pm$ 0,4	6,47 $\pm$ 0,37
Cr (mg/kg)	28,9 $\pm$ 6,0	46,0 $\pm$ 3,8	45 $\pm$ 19	32,3 $\pm$ 6,0
Cu (mg/kg)	55 $\pm$ 13	6260 $\pm$ 380 ***	45,0 $\pm$ 4,9	72 $\pm$ 70
Fe (g/kg)	17,6 $\pm$ 4,1	134 $\pm$ 7 ***	20,4 $\pm$ 2,6	16,3 $\pm$ 1,3
Hg ( $\mu$ g/kg)	59 $\pm$ 10	25,1 $\pm$ 2,2 *	55 $\pm$ 11	43,2 $\pm$ 7,6
K (g/kg)	4,1 $\pm$ 0,5	3,6 $\pm$ 0,5	4,7 $\pm$ 0,3	4,2 $\pm$ 0,6
Mg (g/kg)	4,3 $\pm$ 0,8	17,7 $\pm$ 1,0 ***	5,4 $\pm$ 0,9	4,4 $\pm$ 0,5
Mn (g/kg)	1,7 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,2	2,2 $\pm$ 0,3 ***
Na (g/kg)	3,2 $\pm$ 0,7	4,4 $\pm$ 0,6	4,4 $\pm$ 0,9	4,1 $\pm$ 1,3
Ni (mg/kg)	33,8 $\pm$ 2,0	303 $\pm$ 26 ***	37,8 $\pm$ 9,7	34,7 $\pm$ 5,8
Pb (mg/kg)	21,1 $\pm$ 2,1	55,7 $\pm$ 9,2 ***	19,6 $\pm$ 1,3	19,3 $\pm$ 2,8
S (g/kg)	4,9 $\pm$ 0,7	34,9 $\pm$ 4,4 ***	3,6 $\pm$ 0,6	4,0 $\pm$ 0,8
Se (mg/kg)	0,75 $\pm$ 0,03	4,32 $\pm$ 0,36 ***	0,65 $\pm$ 0,10	0,80 $\pm$ 0,18
Zn (mg/kg)	95 $\pm$ 10	457 $\pm$ 73 ***	95,7 $\pm$ 6,0	92 $\pm$ 12

De façon générale, les valeurs observées aux sites B4, PL18 et PL29 sont comparables alors que celles au site H2 sont nettement plus élevées (12x en moyenne) qu'aux autres sites sauf pour quelques éléments. Dans le cas du Cd, du Cr et du Na, il n'y avait aucune différence significative entre les sites. Pour le Mn, le site B4 représentait les teneurs les plus élevées. En ce qui concerne le Hg et le K, le portrait est plus nuancé : pour le Hg, les valeurs étaient significativement plus faibles au site H2 qu'aux autres sites et plus faibles à B4 qu'à PL29 ( $P < 0,05$ ) ; pour le K, les teneurs étaient plus faibles à H2 qu'à PL18. Pour les autres éléments, les concentrations étaient significativement plus élevées à H2 ( $P < 0,001$ ) alors qu'elles n'étaient pas significativement différentes entre les autres sites ( $P > 0,05$ ).

On notera aussi que les teneurs en Fe (13%) et en Cu (0,6%) sont particulièrement élevées au site H2. Ces valeurs très élevées suggèrent la présence de particules abiotiques riches en métaux présents dans la matrice des biofilms qui agissent comme des trappes à sédiments naturelles. D'ailleurs, de façon générale, les tendances observées avec les biofilms sont similaires à celles notées avec les sédiments (voir section précédente).

# Conclusion

Les concentrations dissoutes de métaux observées à l'interface sédiment-eau des quatre sites échantillonnés au lac Chibougamau n'indiquent pas la présence de gradients verticaux. C'est-à-dire qu'il n'y a pas de flux mesurables d'éléments dans un sens ou l'autre (de la colonne d'eau vers les sédiments ou des sédiments vers la colonne d'eau). On ne peut donc pas attribuer les problèmes de développement de la population de touladis à une exposition aux métaux plus grande près des sédiments que dans la colonne d'eau. Il est toutefois possible qu'un tel gradient existe de façon très localisée au site Henderson 2.

Les teneurs en métaux des sédiments et des biofilms indiquent en revanche qu'il y a un apport important de particules riches en métaux au site H2 contrairement aux trois autres sites. Ainsi, les organismes benthiques de même que les œufs de touladi y sont vraisemblablement plus fortement exposés à des métaux sous forme particulaires qu'aux autres sites échantillonnés. Ces particules proviennent probablement des stériles à proximité sous l'influence de l'érosion éolienne et/ou du ruissellement de surface.

Bien que certains dialyseurs aient été déplacés pendant la période de mise en équilibre, leur utilisation a permis de rejeter l'hypothèse que les œufs de touladi sont exposés à un apport de métaux dissous par diffusion des sédiments vers la colonne d'eau. La récolte de sédiments et de biofilms a toutefois permis de mettre en lumière un apport accru de métaux sous forme particulaire au site Henderson 2 qui pourrait être problématique.

## RÉFÉRENCES

- Carignan R, St-Pierre S, Gächter R (1994) Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effects of free oxygen in sampler material. *Limnology and Oceanography* 39(2):468-474.
- Laderrière V, Le Faucheur S, Fortin C (2021) Exploring the role of water chemistry on metal accumulation in biofilms from streams in mining areas. *Science of the Total Environment* 784:146986.
- Quirion, Renée (2004). Déposition et mobilité de Ag dans les sédiments de lacs du bouclier canadien. Mémoire. Québec, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Maîtrise en sciences de l'eau, 90 p.



**Institut national  
de la recherche  
scientifique**