Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement

LE PÉRIPHYTON COMME BIOMONITEUR DE LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE A PROXIMITE D'UNE MINE AU NUNAVIK

Par

Louise-Emmanuelle Paris

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

Jury d'évaluation

Présidente du jury et Dre Séverine Le Faucheur examinatrice interne Maître-assistante au DEFSE

Université de Genève

Examinateur externe M. David Berryman

Biologiste au MDDELCC

Directeur de recherche Prof. Claude Fortin

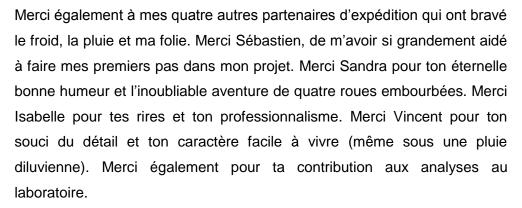
INRS-ETE

© Droits réservés de Louise-Emmanuelle Paris, 2017

REMERCIEMENTS

Mes remerciements commencent avec la compagnie Air Inuit, qui m'a offert mon baptême de l'air et qui m'a ramenée saine et sauve lors des cinq expéditions au Nunavik. Dans le même ordre d'idée, merci aux personnes-ressources de la mine Nunavik-Nickel qui m'ont été d'un grand soutien, tout particulièrement Marie-Ève Ratthé.

À la première expédition, j'étais accompagnée de mon directeur Claude Fortin. Si les remerciements avaient une dimension, c'est à Claude que je dédierais les plus grands. Merci pour ta compréhension, ta minutie et ta sincérité. Tes commentaires étaient constamment constructifs, et je serai toujours la première à vanter tes qualités de directeur (sauf le matin, parce que je dors ©). Merci de m'avoir offert cette expérience qui m'a permis d'apprendre à me connaître et qui m'a fait entrer dans un monde riche en ressources, en rencontres et en découvertes.



À l'INRS, merci aux techniciens de laboratoire, Jean-François Dutil, Anissa Bensadoune et Julie Perreault pour leur précieuse aide aux analyses des échantillons et leurs réponses à mes trillions de questions. Merci à Jimmy Poulin pour son aide avec ArcGIS. Merci également à deux personnes-ressources indispensables à l'INRS, Linda Aubert et Jean-Daniel Bourgault.

Pour finir, merci à ma mère et à mon père qui m'appelaient chaque semaine pour me demander respectivement « Comment va ton p'tit cœur ? » et « Ça avance, cette maîtrise ? », et merci à Chatonus, ce félin roux qui a ronronné à mes côtés tout le long de ma rédaction.



Avec Claude Fortin-juillet 2014



Avec Sébastien Leguay-août 2014



Avec Sandra Kim Tiam—juillet 2015



Avec Isabelle Lavoie -août 2015



Avec Vincent Laderrière —juillet 2016

RÉSUMÉ

Le but de ce projet était de contribuer au développement d'une méthode visant à améliorer la détection des métaux dans les cours d'eau en utilisant le périphyton comme biomoniteur. Le périphyton est l'ensemble des organismes vivants à la surface des substrats en milieu aquatique. La problématique sous-jacente est que la méthode conventionnelle pour effectuer un suivi métallique est de mesurer les concentrations en métaux dans l'eau de surface, et que cette procédure n'est pas optimale pour représenter le niveau de contamination de l'environnement, notamment parce qu'elle ne tient pas compte de la variabilité temporelle. L'industrie minière représente une des principales sources de contamination métallique dans l'environnement, et projette de se développer dans le nord du Québec dans les années à venir. Dans cette optique, l'étude s'est déroulée au Nunavik à la mine Nunavik-Nickel. Le projet était une continuité d'une étude s'étant tenue plus au sud du Québec (Leguay et al., 2016). Les résultats ont montré une corrélation entre la concentration dans l'eau de surface et la concentration dans le périphyton pour le cuivre, le nickel et le cadmium. La comparaison des résultats du Nunavik avec ceux de Leguay et al. a montré une certaine continuité des données dans le cas du cuivre, bien que le périphyton du Nunavik semble bioaccumuler légèrement moins. Dans le cas du cadmium, les interprétations suggèrent que le périphyton du Nunavik accumule moins de cadmium pour une même concentration dans l'eau de surface. Pour finir, les résultats mettent en évidence l'impact du pH sur la bioaccumulation, et suggèrent également que la bioaccumulation est influencée par le manganèse, le magnésium et le calcium par effet de compétition. De manière générale, les résultats suggèrent que le périphyton a un potentiel intéressant comme biomoniteur pour la contamination métallique dans les cours d'eau. Il serait intéressant de consolider la banque de données amorcée par Leguay et al. avec un maximum de résultats, pour éventuellement développer un indice multimétrique de la contamination métallique en milieu aquatique. Il serait également profitable d'intégrer des résultats provenant de différents milieux (naturel, industriel, urbain, agricole...) et pour différents métaux (plomb, zinc, arsenic...).

TABLE DES MATIÈRES

	REME	RCIEMENTS	III
	RÉSU	MÉ	V
	TABLE	DES MATIÈRES	VII
	LISTE	DES TABLEAUX	XI
	LISTE	DES FIGURES	XIII
	LISTE	DES ABRÉVIATIONS	XV
1		REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE	1
	1.1	LES METAUX	1
	1.1.1	Définitions des métaux	1
	1.1.2	Les métaux dans l'environnement	1
	1.1.3	Spéciation et biodisponibilité des métaux	3
	1.1.4	Suivi des métaux	5
	1.2	LE MODELE DU LIGAND BIOTIQUE	7
	1.2.1	Historique	7
	1.2.2	Principes de base	8
	1.3	BIOSUIVI ET PERIPHYTON	11
	1.3.1	Biosuivi des métaux	11
	1.3.2	Qu'est-ce que le périphyton?	15
	1.4	CONTEXTE MINIER	19
	1.4.1	Drainage minier acide	19
	1.4.2	Étude de cas : trois régions minières au Québec	21
2		OBJECTIFS & DÉMARCHE	23
	2.1	OBJECTIF#1 - FAMILIARISATION AVEC LES DONNEES	23
	2.2	OBJECTIF #2 - RECHERCHE DE CORRELATION	23
	2.2.1	Choix des métaux	24
	2.3	OBJECTIF #3 - COMPARAISON DES RESULTATS	24
	2.4	OBJECTIF #4 - VERIFICATION DE L'EFFET DES CATIONS ET DES PROTONS	24
3		CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE & MÉTHODOLOGIE	25
	3.1	REGION D'ETUDE	25
	3.1.1	Mise en contexte du Nunavik	25
	3.1.2	Minéralogie et complexe minier	26

	3.1.3	Sites et dates d'échantillonnage	29
	3.1.4	Traitement des eaux usées	33
	3.2	PROTOCOLE ET METHODE	33
	3.2.1	Matériel	34
	3.2.2	Eau de surface	34
	3.2.3	Périphyton	37
	3.2.4	Digestion partielle	38
	3.3	ANALYSES AU LABORATOIRE	39
	3.3.1	Anions, Carbone organique dissous et phosphore total	39
	3.3.2	Cations	40
	3.3.3	Ions libres	43
	3.3.4	Les exclusions	44
4		RÉSULTATS ET DISCUSSION	47
	4.1	COMPOSITION DE L'EAU AU NUNAVIK	47
	4.1.1	Température et pH	47
	4.1.2	Paramètres chimiques de l'eau	48
	4.1.3	Carbone organique dissous et phosphore total	52
	4.1.4	Anions	52
	4.1.5	Cations	56
	4.1.6	Spéciation des métaux en solution	60
	4.2	ANALYSE DU PERIPHYTON AU NUNAVIK	64
	4.2.1	Sites Expo	67
	4.2.2	Sites Mesamax	68
	4.3	RELATION ENTRE CONCENTRATIONS DE METAL TOTAL, D'ION LIBRE ET DE METAL ACCUMULE PAR	
		LE PERIPHYTON	69
	4.3.1	Ion libre	70
	4.3.2	Relation entre les concentrations et les sites d'échantillonnage	72
	4.3.3	Métal total	73
	4.4	COMPARAISON DES RELATIONS A DIFFERENTES LATITUDES	75
	4.4.1	Présentation des données de Leguay et al.	75
	4.4.2	Cuivre	76
	4.4.3	Cadmium	<i>7</i> 8
	4.5	EFFET DE COMPETITION	
	4.5.1	Protons et métaux traces	81
	4.5.2	Magnésium, manganèse et calcium	
	4.5.3	Sodium, potassium, aluminium et fer (III)	
	4.5.4	Sulfate, nitrate et chlorure	90

5		CONCLUSIONS	95
	5.1	RETOUR SUR LES OBJECTIFS ET PERSPECTIVES	95
	5.2	CONCLUSION GENERALE	97
6		RÉFÉRENCES	99
	ANNI	EXE A	109
		EXE B	
	ANNI	EXE C	112
		EXE D	
	ANNI	EXE E	125

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Speciation aqueuse des métaux8
Figure 2 : Membrane avec ligands biotiques et constantes d'affinité (log K) de différents ions libres dans
l'eau*Erreur ! Signet non défini.
Figure 3 : Les régions administratives du Québec*22
Figure 4 : Carte générale de la mine Nunavik-Nickel (Nunavik-Nickel, 2012)28
Figure 5 : Carte du camp Expo et son effluent (Nunavik-Nickel, 2012)29
Figure 6 : Carte des sites d'échantillonnage*30
Figure 7 : A. Mesure du pH B. Échantillonnage des anions C. Échantillonnage du périphyton*35
Figure 8 : A. Périphyton lyophilisé B. Pesée de 100 mg pour la digestion partielle39
Figure 9 : Gradient de pH aux sites Expo S4 et S5*48
Figure 10 : Corrélation entre les concentrations de l'ion nitrate et du cation majeur Na dans l'eau de
surface58
Figure 11 : Histogramme des concentrations moyennes (n=3) en cuivre (A), nickel (B) et cadmium (C)
dans le périphyton66
Figure 12 : Cuivre, nickel et cadmium contenus dans le périphyton en fonction de la concentration libre
(cercles noirs) et totale (cercles blancs) dans l'eau de surface*71
Figure 13 : Nickel contenu dans le périphyton en fonction du nickel libre dans l'eau de surface; symbolisé
par le site de provenance (Ref, Expo S, Expo E et Max)73
Figure 14 : Corrélation entre les concentrations d'ion libre et de métal total pour le cuivre, le nickel et le
cadmium74
Figure 15 : Métal contenu dans le périphyton en fonction de la concentration libre dans l'eau de surface à
n=3 et n=12*77
Figure 16 : Reprise de la figure 13 intégrant les sites dont l'eau de surface présentait un pH < 6 au
Nunavik (triangles noirs) et dans l'étude de Leguay et al. (triangles blancs) (Leguay et al.,
2016)*
Figure 17 : Ratio du métal contenu dans le périphyton sur le métal libre pour le Cu, le Ni et le Cd en
fonction des concentrations de H, de Cu, de Ni et de Cd, où les cercles blancs représentent les
sites à pH < 681
Figure 18 : Corrélation entre les concentrations libres des métaux (Cu, Ni, Cd) et des protons dans l'eau,
où les cercles blancs représentent les sites à pH < 682
Figure 19 : Ratio du métal contenu dans le périphyton sur le métal libre pour le Cu, le Ni et le Cd en
fonction des concentrations de Mg, de Mn et de Ca en solution, où les cercles blancs
représentent les sites à pH < 685

Figure 20 : Corrélation entre les concentrations des métaux (Cu, Ni, Cd) et des cations (Mg, Mn, Ca)	
dans l'eau, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6	.86
Figure 21 : Ratio du métal contenu dans le périphyton sur le métal libre pour le Cu, le Ni et le Cd en	
fonction des concentrations de Na, de K, d'Al et de Fe(III) en solution, où les cercles blancs	
représentent les sites à pH < 6	.88
Figure 22 : Corrélation entre les concentrations des métaux (Cu, Ni, Cd) et des cations (Na, K, Al, Fe)	
dans l'eau, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6	.89
Figure 23 : Ratio du métal contenu dans le périphyton sur le métal libre pour le Cu, le Ni et le Cd en	
fonction des concentrations de sulfate, de nitrate et de chlorure en solution, où les cercles	
blancs représentent les sites à pH < 6	.91
Figure 24 : Corrélation entre les concentrations des métaux (Cu, Ni, Cd) et des anions (SO ₄ , NO ₃ , Cl)	
dans l'eau, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6	.92
Figure 25 : Corrélation entre les concentrations des ions sulfate et nitrate, et des cations majeurs (Ca, F	K
et Mg) dans l'eau de surface	.93

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AF: Acide fulvique

AH: Acide humique

COD: Carbone organique dissous

DMA: Drainage minier acide

Él : Écart interquartile

EPS: Exopolysaccharides

HDPE : Plastique de polyéthylène haute densité

ICP-AES: Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

IDEC : Indice Diatomées de l'Est du Canada

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

Environnement

LQ : Limite de quantification

MDDELCC : Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte

contre les changements climatiques

MLB : Modèle du ligand biotique

MOD : Matière organique dissoute

OER: Objectifs environnementaux de rejet

PT : Phosphore total

R² : Coefficient de détermination

1 REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE

1.1 Les métaux

1.1.1 Définitions des métaux

La définition la plus générale d'un métal comme élément chimique est un « corps simple caractérisé par un éclat particulier dit éclat métallique, une aptitude à la déformation, une tendance marquée à former des cations, et conduisant généralement bien la chaleur et l'électricité » (Larousse, 2009).

Il est commun d'utiliser les termes « métaux lourds » dans divers contextes notamment dans le cadre d'un suivi environnemental. Il existe différentes définitions de « métaux lourds », et il ne semble pas y avoir de consensus clair à ce sujet dans le domaine de la science de la vie (Appenroth, 2010). À prime abord, le qualificatif lourd suggère que la densité du métal doit être élevée. Dans son article «"Heavy metal" – a meaningless term? », qui se traduirait par «"Métaux lourds" - un terme dénué de sens ? », l'auteur John H. Duffus compile 13 articles et constate que la densité minimale considérée pour un métal lourd varie grandement selon les sources et les définitions, allant de 3.5 à 7 g/cm³. Certaines définitions requièrent que la masse atomique soit supérieure à 23 g/mol, d'autres à 40 g/mol. D'autres englobent tous les métaux ayant un numéro atomique supérieur à 20. Certaines incluent également les métaux essentiels et des semi-métaux ; tout cela rend finalement les définitions très peu spécifiques (Duffus, 2002).

1.1.2 Les métaux dans l'environnement

Les métaux trouvent leur origine première dans le sol. Historiquement, ils ont été repoussés à la surface de la croûte terrestre sous forme de lave il y a de cela quelques milliards d'années. Cela a donné naissance à ce qui est connu aujourd'hui comme étant des gisements, particulièrement prisés par l'industrie minière (Zaleski *et al.*, 2007).

L'abondance naturelle des métaux dans le sol varie grandement selon la géologie. Par exemple, les sols serpentiniques sont plus riches en nickel, en chrome et en cobalt, alors que les sols calaminaires sont plus riches en zinc, en plomb et en cadmium (Greger, 2004).

Les métaux peuvent également se retrouver dans l'atmosphère, dont les principales sources sont les feux de forêt, les volcans, la vaporisation d'eau de mer, et le soulèvement de particules terrestres par le vent (Nriagu, 1989). Ils s'y présentent généralement liés à des particules poussiéreuses ou à de la matière particulaire (Potter, 2013). Les activités anthropiques sont également une importante source de contamination métallique atmosphérique (Schlesinger et al., 1970, Steinnes et al., 1997) notamment par la production de ciment (Förstner et Wittmann, 1981) et la combustion du charbon et de l'essence au plomb (John et Leventhal, 1996). Par ailleurs, les métaux peuvent se disperser sur de longues distances par voie aérienne (Greger, 2004, Steinnes et al., 1997), phénomène ayant été observé dès 1970 aux États-Unis (Schlesinger et al., 1970). Le dépôt des métaux atmosphériques est favorisé par des vents forts en altitude combinés à un relief montagneux. Il est également favorisé par la présence de nuages et de précipitations orographiques (donc formés par le soulèvement du relief). De plus, un couvert végétal plutôt que rocheux augmente la surface de dépôt potentielle (Reiners et al., 1975). La pollution atmosphérique peut donc atteindre des régions éloignées de toute activité humaine et y contaminer les sols et les milieux aquatiques naturels (Potter, 2013).

L'érosion des sols et des roches amène naturellement les métaux dans les milieux aquatiques. Les métaux peuvent également atteindre les milieux aquatiques par ruissellement provenant de sols contaminés directement par des activités anthropiques ou indirectement par la pollution atmosphérique (Förstner et Wittmann, 1981). Les concentrations métalliques en milieu aquatique augmentent significativement dans les régions où l'activité humaine est importante (Ancion *et al.*, 2013, Douglas et Beveridge, 1998, Greger, 2004, Nriagu, 1989). En effet, les activités anthropiques sont une source importante de métaux dans l'eau, notamment par les rejets industriels, l'exploitation minière, l'agriculture (Douglas et Beveridge, 1998), les stations d'épuration urbaines et l'infiltration des contaminants dans le sol aux site de décharges publiques (Potter,

2013). Selon leur nature et leur concentration, les particules dans l'eau ainsi que celles composant les sols et les sédiments où circule une rivière auront une influence sur la mobilité des métaux. La présence de certaines particules en réduira la mobilité, soit par co-précipitation, par adsorption sur des phases minérales ou par complexation sur la matière organique (dont il sera question plus en détail à la section 1.1.3). À l'inverse, certains ions auront pour effet d'augmenter la mobilité des métaux, notamment en exerçant une compétition pour les sites d'adsorption (Stumm et Morgan, 1996). Par exemple, l'adsorption de l'arsenic sur des oxydes ou des hydroxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse diminue sa mobilité. En contrepartie, la présence de phosphate H₂PO₄ fait compétition à l'arséniate pour ces sites, ce qui favorise la mobilité du métal. Comme autres facteurs influençant la mobilité des métaux, il y a le brassage des sédiments, notamment par des organismes vivants, qui peut remettre en solution les métaux, ainsi que l'activité microbienne qui peut libérer les métaux immobilisés (Lamoureux et Baldwin, 2006). Pour finir, le pH joue un rôle important en ce qui a trait aux affinités des métaux pour les différentes particules. Il guide de ce fait les différentes formes physico-chimiques (spéciation) adoptées par les métaux dans l'eau (Stumm et Morgan, 1996).

1.1.3 Spéciation et biodisponibilité des métaux

La biodisponibilité représente le potentiel d'un métal à être incorporé dans le biote. En effet, la concentration totale d'un métal dans l'eau n'est pas toujours représentative de sa disponibilité pour le biote (Campbell et Fortin, 2013, John et Leventhal, 1996). Par exemple, les rejets miniers contiennent parfois des métaux sous forme de minerais sulfurés, qui peuvent être encapsulés dans du quartz (un minerai chimiquement inerte). Dans un tel cas, si la forme sulfurée est dominante et que les conditions demeurent réductrices, le métal peut présenter à la fois une concentration totale élevée et une faible biodisponibilité (John et Leventhal, 1996). La biodisponibilité des métaux est souvent corrélée avec la concentration de la forme d'ion libre, et cet aspect sera discuté plus amplement à la section 1.2.2 (Di Toro et al., 2001, Rudel et al., 2015).

La biodisponibilité et la solubilité (capacité à se dissoudre) des métaux varient en fonction de nombreux facteurs notamment leur concentration et leurs caractéristiques

chimiques intrinsèques (par exemple, leur potentiel d'oxydoréduction) (Ancion *et al.*, 2013, Bibby et Webster-Brown, 2006, Greger, 2004). Deux facteurs environnementaux sont également particulièrement importants, soit la teneur du milieu en matière organique ainsi que son pH (Campbell, 1995).

1.1.3.1 Matière organique

En milieu naturel, l'eau douce contient diverses molécules pouvant présenter des sites de liaison chargés positivement ou négativement. La matière organique fait partie de ces molécules chargées. Elle représente un ensemble de colloïdes composés entre autres d'acides humiques et fulviques, et présentant des groupements carboxyliques et phénoliques. Ces caractéristiques chimiques confèrent à la matière organique une charge négative globale qui attire les cations (Perdue et Ritchie, 2003, Tipping, 2002). Une teneur élevée en matière organique pourrait donc avoir pour effet de diminuer la biodisponibilité des métaux dans l'eau en diminuant la concentration d'ion libre (Campbell, 1995).

1.1.3.2 pH

Une eau au pH faible implique une grande concentration d'ion hydrogène chargé positivement. Par effet de compétition, les sites de liaison négatifs (par exemple sur la matière organique) sont progressivement occupés par les ions hydrogène plutôt que par les métaux lorsque le pH diminue, laissant les ions métalliques libres dans la colonne d'eau. À l'inverse, un pH élevé libère davantage de sites chargés négativement pouvant lier les métaux (Tipping, 2002). Par exemple, la concentration en cuivre libre Cu²⁺ diminue d'un facteur 10 à chaque hausse de 0.5 du pH, à partir de pH 6 en conditions de laboratoire (Meador, 1991). C'est un des processus par lequel le pH influence la biodisponibilité des métaux.

De plus, le pH influence les processus d'adsorption et de désorption. Un exemple d'adsorption est la liaison entre les ions métalliques et des particules inorganiques d'oxyde de fer et d'aluminium hydraté (Sigg *et al.*, 2014, Stumm et Morgan, 1996). Les hydroxydes métalliques sont généralement peu solubles aux alentours d'un pH neutre alors qu'une diminution de pH augmente leur solubilité et par le fait même, augmente la concentration en métal libre. Le pH influence également l'adsorption des métaux en

modifiant la capacité d'adsorption des oxydes. Cette dernière peut varier de <1% à >99% en aussi peu que deux unités de pH, selon les conditions (John et Leventhal, 1996).

1.1.3.3 Autres facteurs

La température de l'eau influence les réactions chimiques (incluant celles touchant à la spéciation des métaux) et les réactions biochimiques (comme la quantité de métal absorbée par un organisme aquatique). Une augmentation de température de 10°C peut doubler la vitesse de réactions biochimiques en condition naturelle (John et Leventhal, 1996).

La taille des particules en suspension influence la surface d'adsorption disponible pour les métaux, et par le fait même la biodisponibilité. Les petites particules ont un ratio surface-volume favorisant l'adsorption, en comparaison à une masse égale de particules plus grosses (John et Leventhal, 1996).

La sédimentation des particules présentes dans la colonne d'eau donne forme aux sédiments (Ancion *et al.*, 2013). À la surface des sédiments, les ions métalliques peuvent être adsorbés aux oxyhydroxydes de fer ou de manganèse, aux carbonates, aux sulfates et aux oxydes (Sigg *et al.*, 2014, Stumm et Morgan, 1996).Les sédiments peuvent représenter un danger potentiel pour les organismes vivants notamment lorsqu'ils sont absorbés via l'alimentation. Certains poissons plus vulnérables absorbent les métaux des sédiments par leur tube digestif et les accumulent dans leurs tissus. C'est le cas du meunier rouge qui se nourrit en avalant les sédiments et les détritus de fond (Taylor *et al.*, 1998).

1.1.4 Suivi des métaux

La concentration en métaux dans la colonne d'eau à un instant donné est considérée comme un indicateur dont la pertinence est discutable pour le suivi de la qualité de l'eau lorsqu'il est question de contamination métallique. La raison principale est que des échantillons d'eau représentent une valeur instantanée dans le temps, et non une valeur intégrative des variations du milieu. Ils ne considèrent pas la variabilité temporelle et par conséquent, des épisodes sporadiques de fortes contaminations

peuvent échapper au suivi (Campbell, 1995, Guasch et al., 2009). Un échantillonnage fréquent pourrait compenser cette lacune, mais cela nécessiterait d'investir des ressources matérielles, du temps, des coûts et serait d'autant plus demandant en région éloignée.

Un épisode de forte contamination peut être causé, par exemple, par un déversement industriel accidentel. Un autre inconvénient d'utiliser les concentrations métalliques de la colonne d'eau comme indicateur est que celles provenant de sites témoins par exemple peuvent se trouver en deçà de la limite de détection (Doust et al., 1994). Cela s'applique principalement aux éléments présents naturellement en concentration très faible dans les milieux aquatiques, tels que le cadmium et l'arsenic (Guasch et al., 2009). Cependant, pour pallier au phénomène, les concentrations sont également comparées à des valeurs de référence normées protectives de l'environnement et de ses organismes aquatiques. Dans le cas des rivières du Québec, ces normes sont émises par le gouvernement provincial et englobent une quinzaine de paramètres en plus des concentrations métalliques (MDDELCC, 2016h). D'autre part, des précipitations précédant l'échantillonnage de l'eau peuvent avoir un effet de dilution sur les concentrations des contaminants lorsqu'il est question notamment d'un site témoin, ou à l'inverse, elles peuvent entrainer un ruissellement provenant d'une zone contaminée vers le cours d'eau échantillonné. Ce sont les principales raisons pour lesquelles d'autres indicateurs sont à considérer afin d'assurer un suivi adéquat de la qualité de l'eau.

Les sédiments de surface sont parfois utilisés comme un outil de suivi de la contamination par les métaux en milieu aquatique (Ancion *et al.*, 2013, Förstner et Wittmann, 1981, Hu *et al.*, 2013, Leonard *et al.*, 1996, Venkatramanan *et al.*, 2015). La plupart des analyses ne tiennent compte que de la concentration totale de chaque métal d'intérêt contenu dans les sédiments, en se référant, par exemple, à l'indice ISQG (*Interim Sediments Quality Guideline*) (Zulkifli *et al.*, 2010). De nombreux pays possèdent leur propre indice, notamment l'Australie, la Nouvelle-Zélande (Zulkifli *et al.*, 2010) et le Canada (CCME, 2001). L'inconvénient avec les concentrations totales est qu'elles donnent une vue globale de la situation, mais ne fournissent aucune information quant à la disponibilité biologique et physico-chimique, la mobilité ou la

réactivité de ces métaux (Venkatramanan et al., 2015). À noter qu'il en va de même pour le suivi par l'eau de surface. Pour pallier à cette lacune, Tessier et al. ont développé une méthode d'extraction séquentielle des sédiments de surface. Bien que leur protocole soit d'une durée et d'une complexité trop élevées pour être appliqué à très grande échelle, il n'en demeure pas moins que leur technique est utile pour observer et mieux comprendre le comportement des métaux dans un environnement connu (Tessier et al., 1979). Un autre inconvénient du suivi par les sédiments est qu'en milieu lotique, il est difficile de savoir la période de temps représenté par l'échantillon, de même que sa provenance. En effet, les cours d'eau entrainent un transport des sédiments, et des épisodes de crue influencent l'origine des composantes des sédiments (Lenzi et Marchi, 2000).

1.2 Le modèle du ligand biotique

1.2.1 Historique

L'ion libre est la forme chimique représentative de la biodisponibilité d'un métal pour les organismes aquatiques (Di Toro *et al.*, 2001, Rudel *et al.*, 2015). Dès 1974, Shaw et Brown ont publié sur les effets de différentes complexations du cuivre sur la truite arcen-ciel (Shaw et Brown, 1974). De plus, en 1983, les chercheurs Gordon Pagenkopf (Pagenkopf, 1983) et François Morel (Morel, 1983) ont publié indépendamment des modèles qui serviront de bases aux modèles qui suivront. Ce dernier a introduit le modèle conceptuel basé sur l'activité de l'ion libre (ou FIAM pour *free-ion activity model*), revu par Peter Campbell en 1995 (Campbell, 1995). Ce modèle conceptuel a par la suite été intégré à un logiciel de spéciation chimique, et a été renommé le modèle du ligand biotique (ou BLM pour *biotic ligand model*) en conservant néanmoins ses concepts d'origine (Campbell et Fortin, 2013). Le modèle de Pagenkopf en 1983 ciblait initialement les branchies de poissons (GSIM pour *gill surface interaction model*), mais son adaptation au modèle qui est devenu le modèle du ligand biotique (MLB) a généralisé l'application à plusieurs organismes aquatiques (Di Toro *et al.*, 2001, Rudel *et al.*, 2015).

1.2.2 Principes de base

Le MLB a pour but de prédire l'effet (et donc, la toxicité) des métaux dissous sur les organismes aquatiques (Di Toro *et al.*, 2001) en tenant compte à la fois 1) de la spéciation chimique des métaux, 2) des interactions physico-chimiques et biologiques, et 3) de la compétition des cations pour les ligands biotiques (sites de liaisons à la surface des organismes pouvant mener à leur internalisation et/ou à des effets toxiques (He *et al.*, 2014, Rudel *et al.*, 2015).

1) Comme il a été mentionné précédemment, les métaux ne se trouvent pas tous à l'état libre dans l'eau. Selon les conditions du milieu, ils se retrouvent liés (ou complexés) en plus ou moins grande proportion. L'activité de l'ion libre est réduite lorsque les métaux sont complexés, ce qui diminue leur biodisponibilité et donc, leur toxicité (Di Toro et al., 2001, Rudel et al., 2015). Les types de ligands incluent la matière organique dissoute, les ligands biotiques et les ligands abiotiques comme les chlorures, les carbonates et les sulfures (Niyogi et Wood, 2004, Veltman et al., 2010). La figure 1 représente la spéciation des métaux à l'aide de différents exemples de réactions de complexation des métaux (M).

Spéciation aqueuse des métaux

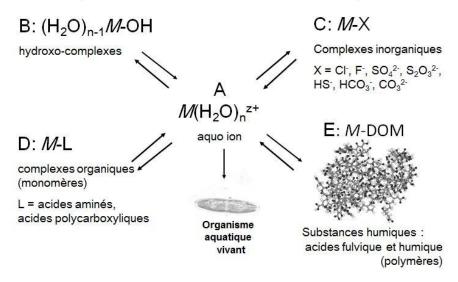


Figure 1 : Spéciation aqueuse des métaux

- 2) L'entrée des métaux dans l'organisme via les sites de transport se nomme l'internalisation. Le MLB considère que pour avoir un effet toxique, un métal doit agir sur un site physiologiquement actif d'un organisme. Donc non seulement la concentration métallique est importante, mais également la quantité de sites actifs sur l'organisme. Ces sites, les ligands biotiques, sont indispensables car ils servent de portes d'entrée aux nutriments essentiels comme le sodium et le calcium (Niyogi et Wood, 2004, Veltman *et al.*, 2010).
- 3) Les métaux agissent sur les mêmes sites physiologiques que les cations naturellement présents dans l'environnement (ex. Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺), ce qui crée un effet de compétition. Les cations majeurs essentiels endossent donc un rôle protecteur pour les organismes vivants (Niyogi et Wood, 2004). Par exemple, le Ca²⁺ a un effet protecteur par effet de compétition contre la toxicité du Cd²⁺ dans les branchies de la truite arc-en-ciel (Hollis *et al.*, 1997) et le Mg²⁺ et le Na⁺ ont un effet de compétition sur la bioaccumulation du Ni²⁺ chez les annélides (He *et al.*, 2014). L'effet de compétition est également observable entre les métaux eux-mêmes, comme le cuivre et le nickel. Par exemple, plusieurs études ont démontré que le Cu²⁺ a un effet inhibiteur sur la bioaccumulation du Ni²⁺ chez une espèce d'algue verte (Flouty et Khalaf, 2015). D'autres études suggèrent que le zinc et le cobalt jouent un rôle modulateur sur la bioaccumulation du cadmium chez l'algue verte *Chlamydomonas reinhardtii* (Lavoie *et al.*, 2014b, Lavoie *et al.*, 2012b, Lavoie *et al.*, 2012c).

Les protons (H⁺) exercent de la même manière un effet de compétition aux sites physiologiques de la membrane externe des organismes. Par exemple, une augmentation de la concentration de H⁺ peut réduire la toxicité du Ni²⁺ chez l'algue verte *Pseudokirchneriella subcapitata* (Deleebeeck *et al.*, 2009). De plus, Crémazy et al. ont observé l'effet de compétition des protons sur les sites de transport membranaire d'une algue verte, influençant ainsi la biodisponibilité du scandium (Crémazy *et al.*, 2013). En contrepartie, les protons font compétition également sur les ligands abiotiques et la MOD, comme il l'a été mentionné dans la section sur les métaux, ce qui augmente l'activité des ions libres (Greger, 2004). Pour finir, le pH peut modifier le flux d'internalisation en modifiant la conformation des protéines impliquées aux sites de

transport membranaire (Crémazy *et al.*, 2013, Fortin *et al.*, 2007, François *et al.*, 2007, Harrison *et al.*, 1986).

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, tirée de la publication de Niyogi et Wood, illustre bien la membrane avec ses ligands biotiques, naturellement adaptés pour partager une affinité élevée avec les cations essentiels à l'organisme (ici, Na⁺ et Ca²⁺), et que certains métaux présentent parfois une affinité supérieure à ces cations (par exemple dans ce cas-ci, le Cu²⁺ et le Cd²⁺) (Niyogi et Wood, 2004).

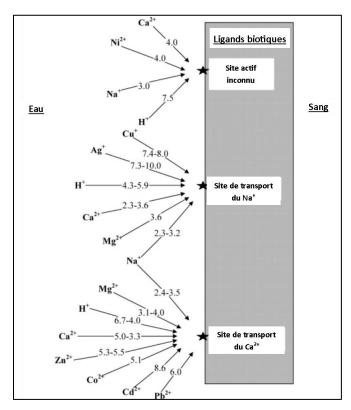


Figure 2 : Membrane avec ligands biotiques et constantes d'affinité (log K) de différents ions libres dans l'eau*

Ciblant à l'origine les poissons, le modèle du ligand biotique s'applique dorénavant à une grande diversité d'organismes aquatiques. Dans le cadre du projet de recherche abordé dans ce mémoire, l'intérêt est axé sur les micro-organismes à la base de la chaîne trophique et composant le périphyton.

^{*}Figure adaptée de Niyogi et Wood (Niyogi et Wood, 2004)

1.3 Biosuivi et périphyton

1.3.1 Biosuivi des métaux

1.3.1.1 Survol de divers biomoniteurs

Dès la fin des années 80, les plantes ont été envisagées pour le suivi des métaux en raison de leur capacité à les accumuler sur des périodes prolongées. Certaines plantes n'ont aucun système de régulation pour limiter l'entrée des métaux ni pour les excréter. Celles retenant les métaux toute leur vie sont qualifiées « d'hyper accumulatrices ». En milieu terrestre, elles ont été volontairement plantées sur des sites pollués afin de contribuer à la décontamination des sols (phytorémédiation) (Doust *et al.*, 1994).

En milieu aquatique, les macrophytes et les bryophytes sont des biomoniteurs intéressants pour leur tolérance à d'importantes concentrations de métaux, en plus d'être faciles à échantillonner et à faire croître en laboratoire (Augusto *et al.*, 2013, Lafabrie *et al.*, 2007). Un exemple de réponse à une contamination métallique est l'augmentation de phytochélatine chez *Fontinalis antipyretica* en présence de cadmium (Bruns *et al.*, 1997).

Certaines espèces d'algues ont aussi été exploitées pour effectuer de la phytorémédiation afin de restaurer la qualité de l'eau. D'autres espèces consistent en un biomoniteur intéressant pour leurs diverses réponses biologiques à la contamination. Par exemple, l'algue *Chlorella ellipsoidea* présente une inhibition de croissance en présence de zinc et de nickel (Hao *et al.*, 2001, Zhou *et al.*, 2008). Suscitant de plus en plus d'intérêt, les diatomées comme organisme biomoniteur sont abordées plus largement à la section 1.3.2.3.

Les protozoaires, généralement unicellulaires, sont des microorganismes ayant une surface de contact relative élevée, les rendant particulièrement vulnérables aux contaminants. Ils ont un cycle de vie rapide, un taux de reproduction élevé et sont largement distribués sur la planète. Pour toutes ces raisons, les protozoaires sont des organismes intéressants à titre de biomoniteur (Choi *et al.*, 2003, Xu *et al.*, 2005).

Les daphnies sont les crustacés les plus communément utilisés pour le biosuivi de la contamination métallique et de la qualité de l'eau. De nombreux paramètres peuvent

être étudiés chez les daphnies tels que sa fertilité, sa morphologie et ses réponses phototactiques (tendance à s'approcher ou s'éloigner d'une source lumineuse) (Adema, 1978, Wu *et al.*, 2012). Le biosuivi par les crustacés peut également se faire via la crevette de saumure en milieu salin (Petrucci *et al.*, 1995) et la crevette d'eau douce en milieu non-salin (Key *et al.*, 2006).

Les mollusques bivalves sont des biomoniteurs intéressants car ils se nourrissent par microphagie suspensivore, c'est-à-dire qu'ils filtrent les composantes nutritives en suspension dans l'eau. Ainsi, ils captent et accumulent également les contaminants présents. Ce groupe de biomoniteurs inclue les moules, les huitres et les palourdes. Les mollusques bivalves présentent une vaste distribution géographique, sont sédentaires et sont assez tolérants aux altérations environnementales telles que la pollution et l'élevage en laboratoire (Boening, 1999). En 1976, le premier programme de biosuivi par les moules a démarré en Californie. Ce dernier a inspiré de nombreux programmes similaires notamment l'*International Mussel Watch Program* de l'UNESCO en 1992 (The International Musselwatch Committee, 1992).

Parmi les autres biomoniteurs d'intérêt pour les écosystèmes aquatiques figurent les gastéropodes (connus pour pouvoir accumuler des concentrations métalliques élevées), les amphibiens (comme les crapauds verts) et les insectes (comme les chironomides) (Zhou *et al.*, 2008).

Pour finir, les poissons sont des biomoniteurs relativement communs et étaient utilisés comme biomoniteurs des eaux douces aux États-Unis dès 1967 (Schmitt *et al.*, 1990). Les contaminants comme les métaux peuvent être mesurés dans diverses structures notamment les branchies, les muscles et le foie (Farkas *et al.*, 2003, Yılmaz *et al.*, 2007).

En laboratoire, de nombreux paramètres peuvent être étudiés tels que le rythme de croissance, la fécondité, le taux de mortalité, au même titre que des marqueurs biologiques aux niveaux immunitaire, hématologique, histologique et endocrinien (Oost *et al.*, 2003). En comparaison aux biomoniteurs mentionnés précédemment, le poisson est relativement plus gros, plus complexe et son cycle de vie est plus long. Cela peut

donner lieu à des analyses plus poussées, mais impliquer également des durées plus longues et des coûts plus élevés (Zhou *et al.*, 2008).

Les biomoniteurs présentent de nombreux avantages, mais comportent également certaines contraintes qui varient en fonction de l'organisme ciblé.

1.3.1.2 Limites des biomoniteurs

De nombreuses études ont testé en laboratoire l'impact de différents contaminants (métaux, composés chimiques etc...) sur des organismes aquatiques tels que les daphnies, les algues et les poissons. Cependant, la réalité en milieu naturel peut s'avérer être fort différente.

Premièrement, les différences physiologiques intra-espèces et inter-espèces des organismes induisent une variabilité naturelle à considérer dans l'interprétation des résultats de biosuivi. Par exemple, une faiblesse des macrophytes comme biomoniteur est, notamment, qu'en milieux différents, les populations d'une même espèce présentent parfois des vitesses de croissance distinctes (Zhou *et al.*, 2008). Dans la même veine, un problème d'identification se présente dans certains cas, comme pour l'algue verte dont le genre de cette espèce montre des incertitudes notables au plan de la taxonomie (Rainbow et Phillips, 1993).

Deuxièmement, certains organismes tels que les poissons ont la capacité de réguler leur concentration métallique interne. Ce faisant, la mesure des métaux dans les tissus effectuée dans le cadre d'un suivi n'est pas représentative du niveau d'exposition de l'organisme et de son environnement (Phillips, 1980). Pour ces deux aspects, le suivi par les paramètres physico-chimiques de l'eau présente un avantage notable.

Troisièmement, les conditions sont très variables, et un contaminant arrive rarement seul. Il est d'ores et déjà démontré qu'un mélange de contaminants peut avoir un effet toxique parfois inférieur, parfois supérieur à la sommation des effets individuels de chaque contaminant (Flouty et Khalaf, 2015, Ginebreda *et al.*, 2014, Ribo et Rogers, 1990, Versieren *et al.*, 2014). Il est souvent difficile d'identifier clairement quel est le facteur ayant mené à une réponse chez l'organisme (Oost *et al.*, 2003). Il serait irréaliste de tester toutes les combinaisons possibles, d'autant plus que les outils de

détection peuvent ne pas considérer les dérivés de réaction et les produits de dégradation (Ginebreda *et al.*, 2014). Le suivi de la qualité de l'eau via un organisme représentatif de l'écosystème peut apporter une information supplémentaire.

De plus, selon l'organisme ciblé comme biomoniteur, il peut accumuler le contaminant par le contact direct avec son milieu environnant et/ou par l'accumulation via son alimentation (Doust *et al.*, 1994).

1.3.1.3 Métaux dans la chaine alimentaire

Dans les écosystèmes lotiques, la production primaire peut trouver son origine dans la dégradation de la matière organique par les organismes benthiques. Ces derniers sont ensuite ingérés par des organismes supérieurs et figurent ainsi au premier échelon de la chaîne alimentaire. À ce niveau se trouve également la production primaire induite par la photosynthèse, notamment effectuée par les algues composant le périphyton. Ce dernier est ensuite intégré à la chaîne alimentaire lorsqu'il est consommé par des invertébrés ou des poissons.

À titre d'exemple, Farag et al. ont étudié un bassin en Idaho (États-Unis) présentant une contamination métallique provenant de tributaires touchés par de l'activité minière. Ils ont observé le passage des métaux (As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans l'eau vers les sédiments, vers le périphyton, vers les invertébrés puis vers les poissons (Farag et al., 1998). De nombreuses autres études font également état de la bioaccumulation des métaux dans les organismes aquatiques à différents niveaux trophiques de la chaine alimentaire (Arini et al., 2011, Croteau et al., 2005, Ettajani et al., 2001, Hamidian et al., 2016, Tao et al., 2012, Verschoor, 2013). En 1974, Thomann et al. ont publié un modèle général basé sur la bioaccumulation du cadmium dans le lac Érié. Ils représentaient la chaine alimentaire en cinq niveaux, soit la colonne d'eau, le phytoplancton, le zooplancton, les poissons et les oiseaux lacustres. Le modèle avait pour but de montrer la complexité de la bioaccumulation en mettant l'accent sur la nonlinéarité de la chaine alimentaire. En effet, les organismes dans la chaine ne sont pas affectés uniquement par ceux des niveaux immédiatement au-dessus et en dessous (Thomann et al., 1974). De plus, Farag et al. ont observé que le ratio de la surface corporelle sur la taille, influence l'accumulation chez les invertébrés. En effet, les

invertébrés de petite taille tendent à accumuler plus de métaux que les macro-invertébrés. Cela est problématique du point de vue de la bioaccumulation car de nombreux poissons juvéniles se nourrissent exclusivement de petits invertébrés. Ils vont par conséquent consommer de plus grandes concentrations de métaux, à un stade où ils sont en plein développement donc plus vulnérables aux contaminants (Farag *et al.*, 1998). De manière générale, les organismes plus petits ont tendance à accumuler une plus grande concentration de métaux (Verschoor, 2013). En dépit de l'avancement des études sur le sujet, le biosuivi présente des obstacles à divers niveaux.

1.3.2 Qu'est-ce que le périphyton?

Le périphyton est l'ensemble des microorganismes intégrés dans une matrice de polymères (Ancion *et al.*, 2013) et est notamment composé d'algues, de bactéries, de champignons et de fine matière organique détritique (Farag *et al.*, 1998). Il recouvre la plupart des surfaces en eau douce (Ancion *et al.*, 2013, Farag *et al.*, 1998) à l'interface eau-sédiment (van Hullebusch *et al.*, 2003). Il peut également se retrouver à la surface d'installations d'origine anthropique telles que les égouts (van Hullebusch *et al.*, 2003).

En 1995, Flemming a caractérisé le périphyton en six classes de composantes. Premièrement, il y a la matrice d'exopolysaccharides (EPS). Cette dernière inclut les groupements cationique, anionique, apolaire (provenant des protéines), et les groupements ayant un fort potentiel de former des ponts hydrogène (comme les polysaccharides). Ensuite, il y a la membrane cellulaire externe, la paroi cellulaire, la membrane cytoplasmique, le cytoplasme et les minéraux (libres, liés, ou précipités, comme les carbonates et les phosphates) (Flemming, 1995, van Hullebusch *et al.*, 2003).

1.3.2.1 Matrice EPS

La matrice de polymères est sécrétée par les communautés microbiennes composant le périphyton notamment les bactéries et certaines algues comme les diatomées (Ancion et al., 2013, van Hullebusch et al., 2003). Elle est composée principalement de matériel extracellulaire tel que les polysaccharides, ainsi que de protéines, d'acide nucléiques et de lipides (Flemming et Wingender, 2010). Cette diversité en fait à la fois un donneur et

un accepteur d'électrons, permettant des réactions d'oxydoréduction au sein du périphyton.

La présence d'enzyme digestive extracellulaire en fait également une forme de système digestif externe capable de séquestrer et fractionner les particules en suspension dans l'eau, rendant ainsi les nutriments plus accessibles aux organismes du périphyton. Certaines composantes de cette matrice constituent en elles-mêmes des sources de nutriments. De plus, lors de la lyse cellulaire, la matrice a une capacité de rétention du matériel intracellulaire rejeté, permettant un recyclage de ces composantes auprès des organismes vivants du périphyton. Enfin, elle contient des séquences d'acide désoxyribonucléique (ADN), pouvant servir de réserve de matériel génétique pour du transfert horizontal de gènes. Cela se produit lors qu'un organisme intègre le matériel génétique d'un autre organisme, même si ce dernier n'est pas un prédécesseur direct. La matrice de polymères agit également à titre de bouclier, en protégeant les organismes de l'oxydation, des radiations ultraviolettes et de certains biocides, antibiotiques et certains protozoaires brouteurs. Ayant la capacité de contenir une teneur élevée en eau, la matrice permet de prévenir la dessiccation des organismes en période de sécheresse temporaire. En présence d'un déséquilibre du ratio azotecarbone au sein des organismes, la matrice peut servir de réservoir au surplus de carbone (Flemming et Wingender, 2010).

En plus de ses nombreuses fonctions, elle peut présenter des apparences physiques très variées, telles que poreuse, filamenteuse, dense, plane, duveteuse, rugueuse etc... Son aspect varie en fonction de facteurs tels que la concentration de ses composantes, leur nature, leur degré de cohésion, leur charge, leur capacité de sorption et la structure tridimensionnelle en elle-même, par exemple par la présence de canaux ou de pores. Les conditions hydrodynamiques en influencent également les caractéristiques. Une matrice riche en groupement acétylé aura de manière générale des propriétés adhésives et cohésives supérieures. Une matrice riche en groupement carboxyle, au comportement anionique, interagira fortement avec des cations multivalents (Flemming et Wingender, 2010). Ces exemples de composition auront également une forte influence sur la structure et le dynamisme du périphyton.

1.3.2.2 Suivi des métaux par le périphyton

Le périphyton représente un outil prometteur pour le suivi basé sur des biomarqueurs subcellulaires. Un biomarqueur est une molécule chimique dont la concentration dans l'organisme varie en réponse à une perturbation biologique (par exemple, de l'activité enzymatique) (Zhou et al., 2008). Cependant, un marqueur subcellulaire seul est complexe à exploiter car ses variations peuvent être de causes multifactorielles (Bonet et al., 2013). En 2002, Beliaeff et Burgeot ont proposé le « integrated biomarker response » (IBR), une méthode consistant à considérer un ensemble de biomarqueurs subcellulaires dans le périphyton comme outil de suivi (Beliaeff et Burgeot, 2002). Depuis, le potentiel d'utiliser un ensemble de composantes subcellulaires du périphyton comme biomoniteur a été étudié partout à travers le monde; en Amérique du Nord (Lavoie et al., 2012a), en Amérique du Sud (de Freitas Prazeres et al., 2012), en Afrique (Jebali et al., 2011), en Europe (Herlory et al., 2013) et en Asie (Pandey et Bergey, 2016).

La structure du périphyton est plutôt fixe dans l'espace mais se trouve en constante régénération, ce qui en fait un bon intégrateur de la contamination de l'eau (Ancion et al., 2013). En effet, son cycle de vie relativement bref en fait un indicateur répondant plus rapidement aux changements environnementaux que les organismes supérieurs tels que les poissons (Gold et al., 2002). Par ailleurs, des milieux fortement dégradés ou naturellement hostiles, peuvent être très pauvres en poissons et en invertébrés, rendant impossible l'utilisation de ces organismes comme biomoniteurs. Le périphyton, quant à lui, est présent dans la plupart des habitats, ce qui en fait un biomoniteur intéressant pour représenter une vaste gamme d'écosystèmes. Sa position à la base de la chaine alimentaire en fait également un indicateur stratégique des communautés aquatiques. Le périphyton est aussi un indicateur potentiel à l'échelle individuelle car c'est un ensemble d'organismes très sensibles aux changements environnementaux, notamment la contamination par les métaux (Liu et al., 2014). Présentant une valeur intégrative du milieu, le périphyton comme biomoniteur requerrait un échantillonnage beaucoup moins fréquent qu'un suivi basé sur l'eau de surface, qui, lui, offre une valeur instantanée dans le temps.

1.3.2.3 Suivi par les diatomées

Parmi les organismes composant le périphyton, il y a les diatomées. Ce sont une classe d'algues unicellulaires dont la paroi cellulaire est un agencement de composés en silice qui ensemble forment une coque nommée frustule. Le frustule présente des stries dont les motifs peuvent varier d'une espèce à l'autre, par exemple en étant tangentes, parallèles ou convergentes (Ross *et al.*, 1979). Très robuste, c'est cette partie qui est conservée même lorsque la diatomée est sous forme fossilisée, et qui permet l'identification de l'espèce au microscope. D'autre part, dès les années 2000, l'identification des espèces est testée avec une approche moléculaire de séquençage afin de gagner en temps et en précision (Rynearson et Armbrust, 2000, Visco *et al.*, 2015). Cependant, une banque de données taxonomiques centralisée et harmonisée est requise pour que cette méthode devienne populaire, et serait un complément plutôt qu'un substitut à l'identification morphologique (Manoylov, 2014).

Les diatomées ont un grand potentiel comme biomoniteur car elles possèdent une grande aire de répartition, elles ont une brève espérance de vie et elles répondent rapidement aux perturbations environnementales telles qu'une acidification de l'eau, une eutrophisation du milieu ou une contamination aux pesticides ou aux métaux (Lavoie et al., 2014a). Elles peuvent être utilisées avec une approche axée sur les communautés, tenant compte notamment de la diversité des espèces et de la présence d'espèces sensibles/tolérantes aux métaux. Les diatomées peuvent également être utilisées avec une approche axée sur les individus, en tenant compte par exemple de la perte de motilité, de déformations du frustule, d'une diminution de la taille et du nombre de corps lipidiques, de l'altération de l'appareil photosynthétique, d'anomalie du noyau et de la réduction de la taille (Pandey et al., 2017).

Les déformations des frustules des diatomées composant le périphyton peuvent révéler une contamination métallique (Arini *et al.*, 2012, Falasco *et al.*, 2009, Pandey et Bergey, 2016). Les métaux en concentrations élevées peuvent avoir diverses conséquences, parfois amplifiées par un effet de mélange (Ginebreda *et al.*, 2014, Nagai et De Schamphelaere, 2016); le cadmium diminue la biodiversité chez les diatomées (Duong *et al.*, 2008, Ivorra *et al.*, 2002), le cuivre avec le zinc diminuent la taille et la motilité des

diatomées (Pandey et Bergey, 2016), le cuivre avec l'arsenic inhibent la reproduction des diatomées (Genter et Lehman, 2000) et le cadmium avec le zinc diminuent la densité cellulaire (Gold *et al.*, 2003).

En 2006, une équipe de chercheurs québécois a développé l'Indice Diatomées de l'Est du Canada (IDEC) (Lavoie *et al.*, 2008). Une communauté de diatomées affectée par un perturbateur environnemental donnera une valeur faible sur l'DEC. À l'opposé, une communauté en santé correspondra à une valeur élevée. L'IDEC se présente sous deux variantes, l'une pour les milieux alcalins (pH > 7.5) et l'autre pour les milieux au pH neutre ou légèrement acide (Lavoie *et al.*, 2006). L'atout de cet outil est qu'il est construit de façon à être indépendant des autres variables environnementales mesurées. Il ne repose que sur l'étude des diatomées. Plusieurs versions améliorées de l'IDEC ont suivi celle de 2006, comme l'IDEC 3.0 qui a notamment simplifié la liste de taxons considérés afin de réduire la variabilité entre les différents analystes. L'IDEC gagne progressivement en popularité au niveau du suivi environnemental, et a commencé à être utilisé comme outil par le gouvernement du Québec (Lavoie *et al.*, 2014a).

1.4 Contexte minier

1.4.1 Drainage minier acide

L'altération chimique de roches riches en sulfures métalliques peut engendrer une solution très acide et concentrée en métaux. Généralement générée suite à de l'extraction minière, cette solution a pour appellation « drainage minier acide » (DMA). Le plus commun des minerais riches en sulfure est la pyrite de fer (FeS₂), qui est également une impureté fréquente dans les gisements de métaux comme l'argent, le cuivre, l'or, le plomb et le zinc. La chalcopyrite (CuFeS₂), la sphalérite (ZnS) et la galène (PbS) sont d'autres exemples de minerais sulfureux d'intérêt minier (Baker et Banfield, 2003, U.S. EPA, 1994). L'extraction minière génère des stériles, soit des roches trop pauvres en minerais d'intérêt pour être exploitées. Ces dernières, souvent riches en sulfures, sont concentrées et se retrouvent exposées à l'air (donc à l'oxygène) et à l'eau (notamment via les précipitations) favorisant ainsi la génération de DMA. Cette situation

est encore plus problématique dans les zones où la géologie présente un faible pouvoir tampon (Baker et Banfield, 2003).

Les facteurs influençant le DMA sont listés dans un rapport de l'agence de la protection environnementale des États-Unis (U.S. EPA, 1994) : 1) Les minerais sulfureux, dont certains sont plus susceptibles à l'oxydation, comme la pyrrhotite. De plus, leur état de cristallisation influence la surface de contact. Plus cette dernière est élevée, plus elle risque de générer du DMA. 2) L'oxygène, dont l'apport atmosphérique doit être suffisant pour favoriser l'oxydation et certaines activités catalytiques bactériennes. 3) L'eau, qui sert à la fois de réactif, de médium pour les bactéries et de voie de transport des produits de l'oxydation. D'autre part, l'hydrologie est importante, car la génération de DMA est limitée lorsque le minerai est immergé, dû à la réduction d'apport en oxygène. 4) La température est augmentée par la réaction d'oxydation, qui est exothermique. Cette augmentation crée un gradient thermique, ce qui accentue les mouvements convectifs de l'air, ce qui favorise l'apport en oxygène atmosphérique. 5) La présence de minerais au pouvoir alcalinisant, qui peuvent neutraliser en partie le DMA. C'est le cas des minerais carbonatés, comme la calcite et la dolomite. 6) La distribution spatiale des stériles. S'ils sont alternés avec des minerais alcalinisant, la génération de DMA sera freinée. 7) La présence de bactéries. Certaines activités microbiennes influencent les processus touchant au DMA (U.S. EPA, 1994). Certaines bactéries oxydantes peuvent en accélérer la génération (Silverman, 1967, Silverman et Ehrlich, 1964) tandis que des bactéries sulfato-réductrices peuvent en contrer les effets (Lee et al., 2009). 8) Le ratio de fer ferrique versus fer ferreux. En effet, le Fe³⁺ favorise l'oxydation de la pyrite alors que le Fe²⁺ l'inhibe (Markewitz, 2003). Le ratio Fe³⁺/Fe²⁺ qui favorise l'oxydation a été évalué à 2.10 (Van Scherpenzeel et al., 1998).

Le DMA, comme son nom l'indique, abaisse dramatiquement le pH. Un des cas les plus extrêmes est à la mine Richmond, à Iron Mountain, en Californie, où un pH négatif (-3.6) a été mesuré. Un pH négatif survient lorsqu'une eau déjà très acide subit de l'évaporation (Nordstrom *et al.*, 2000). Comme il a été expliqué précédemment, une baisse de pH a un grand impact sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux (Campbell, 1995).

1.4.2 Étude de cas : trois régions minières au Québec

Une étude de terrain a été dirigée en juillet 2012 (et août 2013 pour quelques sites) par l'équipe du professeur Claude Fortin à l'Institut national de la recherche scientifique (INRS-ETE, Québec, Canada). Ce projet explore la possibilité d'utiliser le périphyton comme biomoniteur en milieu lotique affecté par une contamination métallique (cadmium, cuivre, plomb et zinc) ainsi que l'effet des concentrations de proton, de magnésium et de calcium sur la bioaccumulation (Cantonati et al., 2014, Lavoie et al., 2012a, Leguay et al., 2016). Ces études ont mené à de nombreuses observations d'intérêt écotoxicologique. La bioaccumulation des métaux dans le périphyton était comparable entre les rivières étudiées et ce, malgré des paramètres chimiques de l'eau qui différaient d'une région à l'autre. Les valeurs interannuelles sont demeurées cohérentes dans le cas de la région analysée et ce sur trois années consécutives. Utiliser la concentration en ion libre plutôt que totale en relation avec la bioaccumulation améliorait la prédictibilité de la corrélation dans le cas du cuivre et du plomb. Pour ce qui est du cadmium et du zinc, utiliser l'une ou l'autre des concentrations influençait peu la prédictibilité, probablement car les conditions physico-chimiques de l'environnement étaient peu favorables à la formation de complexes métalliques (c'est-à-dire que la concentration libre demeure à peu près égale à la concentration totale) pour ces métaux. Les résultats suggèrent également que la bioaccumulation des métaux dans le périphyton est sensible à l'effet protecteur des cations majeurs calcium et magnésium, et des protons H⁺. Ces travaux ont permis de mettre en lumière le potentiel des diatomées comme biomoniteur. Ces dernières peuvent répondre aux concentrations métalliques élevées par une perte de diversité, par une augmentation de déformations structurelles et par la présence d'espèces tolérantes aux métaux.

L'échantillonnage s'est effectué dans trois régions administratives du Québec (Canada), soit la Mauricie (région 04), l'Estrie (05) et l'Abitibi-Témiscamingue (08), représentées sur la figure 3. Chaque région présente un historique minier et des caractéristiques bien distincts.

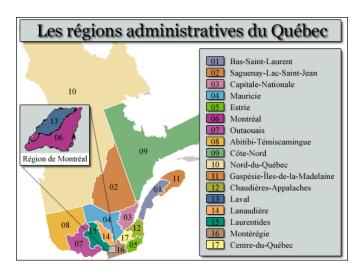


Figure 3 : Les régions administratives du Québec*

En Mauricie, le site Montauban-des-Mines a été exploité de 1912 à 1990 pour en extraire l'or, le plomb, le zinc et l'argent. Les dépôts miniers ne semblent pas générateurs d'acide dû à la roche-mère très riche en carbonate (Leguay *et al.*, 2016). En Estrie, les sites Capel et Eustis ont été exploités dès les années 1850 et la dernière mine a mis fin à ses activités en 1939. Le cuivre était le principal métal d'intérêt, mais les mines ont également extrait de la pyrite et du soufre. De 1861 à 1939, le site d'Eustis a reçu les résidus miniers de Capel (Markewitz, 2003). Suite à ces exploitations, du drainage minier acide important a été observé en Estrie (Leguay *et al.*, 2016, Markewitz, 2003). En Abitibi, une région minière très active, l'étude s'est concentrée sur deux sites, Aldermac (1932-1943) et Manitou (1942-1979), dont l'exploitation tirait profit de la présence de gisements de cuivre, de zinc, d'argent et d'or (MERN, 2007, MERN, 2008). Ces sites abandonnés génèrent du drainage minier acide. En effet, des pH de 2.43, 3.06 et 3.84 ont été mesurés respectivement près des sites miniers Aldermac et Manitou, et dans la rivière Arnoux en Abitibi (Leguay *et al.*, 2016).

^{*} tirée du service national du RÉCIT de l'univers social http://images.recitus.qc.ca/main.php?g2_itemId=6364

2 OBJECTIFS & DÉMARCHE

Le projet à la mine Nunavik-Nickel s'imbrique dans un plan de plus grande ampleur qui vise à créer un indice multimétrique de la contamination par les métaux, notamment en utilisant le périphyton comme biomoniteur. Cet indice serait composé entre autres d'une base de données référentielles permettant d'évaluer la contamination métallique en fonction des concentrations mesurées dans le périphyton. Les résultats recueillis dans le cadre de ce projet contribuent à la mise en place de cette base de données. Une autre composante de cet indice est l'observation des diatomées, déjà amorcée avec l'indice des diatomées de l'est du Canada (IDEC), sur lequel porte une publication de Lavoie et al. en 2014 (Lavoie et al., 2014a). Concrètement, le projet décrit dans ce mémoire enchaîne quatre objectifs distincts présentés dans cette section.

2.1 Objectif #1 - Familiarisation avec les données

Le projet débute en allant à la mine Nunavik-Nickel pour échantillonner l'eau de surface et le périphyton dans diverses rivières, certaines potentiellement affectées par les activités anthropiques, d'autres non. La première étape consiste à analyser les paramètres chimiques de l'eau de surface, ainsi que les concentrations métalliques du périphyton. Cette étape permet de se familiariser avec les résultats et les paramètres environnementaux du terrain.

2.2 Objectif #2 - Recherche de corrélation

L'étape suivante consiste à effectuer le graphique (log-log) de la concentration de chaque métal d'intérêt dans le périphyton, en fonction de la concentration dans l'eau de surface. Obtenir une relation suggérerait une corrélation entre la bioaccumulation du métal dans le périphyton et la présence de ce métal dans la colonne d'eau.

2.2.1 Choix des métaux

Le choix des métaux s'est initialement basé sur des études qui ont précédé ce projet, études abordées à la section 1.4.1. Ces travaux ont mis en évidence des corrélations entre métal libre en solution et métal accumulé dans le périphyton pour le cuivre, le cadmium, le zinc et le plomb (Leguay *et al.*, 2016). En plus de ces quatre métaux, le projet actuel a intégré le nickel à ses analyses, principalement parce que le lieu d'étude est une mine dont c'est le principal minerai exploité.

2.3 Objectif #3 - Comparaison des résultats

Comme il l'est mentionné à la section 2.2.1, le projet consiste en la suite d'une étude publiée en 2016, qui a obtenu une intéressante corrélation entre métal libre en solution et métal accumulé dans le périphyton notamment pour le cuivre et le cadmium dans le sud du Québec (Leguay et al., 2016). En comparant les données des deux études, il est possible d'observer s'il y a une cohérence entre les relations périphyton-eau de surface à différentes latitudes au Québec.

2.4 Objectif #4 - Vérification de l'effet des cations et des protons

Les cations majeurs et les protons peuvent avoir un effet de compétition sur la bioaccumulation des métaux. Dans le cadre de ce projet, il est intéressant de vérifier leur impact en créant un graphique avec, en ordonnée, le ratio de la concentration métallique dans le périphyton sur la concentration dans l'eau de surface, et en abscisse, la concentration du cation testé. Une relation significative suggérerait un rôle du cation sur la bioaccumulation du métal.

3 CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE & MÉTHODOLOGIE

3.1 Région d'étude

3.1.1 Mise en contexte du Nunavik

L'étude s'est déroulée au Nunavik. Cette région a une superficie de 444,000 km² et est située au nord du 55^{ème} parallèle, au Québec (Canada). Quatorze villages sont présents sur les côtes du Nunavik, hébergeant un total de 12,000 habitants. Le paysage se résume en une vaste toundra parsemée de lacs et de rivières, où une maigre végétation pousse à ras le sol. Assis sur le Plateau de la toundra d'Ungava, le relief plonge abruptement dans la mer, jusqu'à 600 mètres de profondeur à certains endroits (Gouvernement du Canada, 2009). Le nord du Nunavik (où le projet d'étude s'est tenu) présente un climat polaire caractérisé par un pergélisol continu, des hivers glaciaux avec un temps d'ensoleillement bref et des étés à l'ensoleillement très long accompagnés de températures excédant rarement 10°C (Gouvernement du Canada, 2009, Nunavik-Nickel, 2014b). Des détails supplémentaires concernant les conditions météorologiques sont apportés dans le tableau 1 (Gouvernement du Canada, 2016a, Gouvernement du Canada, 2016b, Thorsen, 2016). Ce dernier compare deux stations climatiques : Igaluit ; une station à 350 kilomètres au nord-est de la mine Nunavik-Nickel, et Wright; une station plus au sud du Québec, à environ 95 kilomètres au nord d'Ottawa. Le choix de cette station s'est basé sur l'étude de Leguay et al. (Leguay et al., 2016) qui a étudié trois régions du Québec, soit l'Abitibi, la Mauricie, et l'Estrie. Ses résultats seront comparés avec ceux du Nunavik (voir section 4.3). La station Wright est relativement équidistante aux trois régions mentionnées, soit à ~430 km de chacune.

Tout le Nunavik repose sur la fondation géologique du Bouclier Canadien, particulièrement riche en métaux tels que le fer, le nickel et le cuivre (Nunavik-Nickel, 2014b). Cette géologie rend la région très attrayante pour l'industrie minière, qui est l'industrie dominante au Nunavik. Il y a actuellement deux mines importantes en activité, soit Raglan et Nunavik-Nickel. Ces mines reposent sur la Péninsule d'Ungava, composée notamment d'un des plus grands gisements de sulfure de nickel au monde. Selon le rapport de Kativik en date de l'année 2015, ces deux mines emploient un total

de près de 1400 travailleurs, et environ 375 prospecteurs travaillent à l'exploration minérale au Nunavik (Nunavik-Nickel, 2014b). Depuis 2011, l'industrie minière est largement financée par le Plan Nord, un programme gouvernemental visant à promouvoir les secteurs économiques, sociaux et environnementaux au Nunavik. D'un point de vue économique, la région administrative du Nord-du-Québec, qui englobe le Nunavik, a reçu un investissement minier de 1,3 milliards de dollars en 2014, ce qui représente 42% de l'investissement minier total du Québec (ISQ, 2015).

Tableau 1 : Conditions météorologiques aux stations climatiques d'Iqaluit et de Wright

	Station climatique au nord de la mine IQALUIT	Station climatique au sud de la mine WRIGHT
Températures moyennes (°C)		
Annuelle	-9.3	4.7
Estivale (Août-Juillet)	7.7	18.7
Hivernale (Janvier-Février)	-27.2	11.5
Précipitation annuelle		
Pluie (mm)	197.2	740.4
Neige (cm)	229.3	199.5
Durée moyenne de la période sans gel	74 jours	118 jours
Durée d'ensoleillement		
La plus longue (Juin 20)	20h49m36s	15h40m27s
La plus brève (Décembre 21)	4h20m07s	8h42m51s
Latitude Longitude	63°45'00.000"N 68°33'00.000"W	46°04'00.000"N 76°03'00.000"W
Identifiant de la station sur le site du Service météorologique du Canada	ID : 2402590	ID : 7038975

3.1.2 Minéralogie et complexe minier

La présente étude s'est tenue autour du complexe minier Nunavik-Nickel, opéré par Jien Canada Mining Ltd au Nunavik, situé à environ 80 km à l'ouest du village Kangiqsujuaq, et à 140 km au sud-est du village Salluit. La localisation de la mine est illustrée à la figure 4, où elle est située par rapport à la province de Québec (Canada) sur l'image du coin inférieur droit, et par rapport au nord du Nunavik sur l'image du coin

supérieur droit (les figure 4 et figure 5 sont des cartes tirées d'un rapport de suivi environnemental de la mine; leurs annotations et légendes ne concernent pas ce mémoire) (Nunavik-Nickel, 2012).

Un rapport de la minéralogie locale indique que la fraction non-opaque de gangue (c'est-à-dire la fraction sans intérêt économique) est principalement constituée d'actinote, d'amphibole, de serpentine, de chlorite et de carbonate. D'autre part, il y a les minerais sulfureux, dominés par la pyrrhotite, suivie par la chalcopyrite riche en cuivre (CuFeS₂) et la pentlandite riche en nickel ((Fe,Ni)₉S₈), accompagnées dans une moindre mesure par la galène (PbS), la sphalérite (ZnS), la cubanite (CuFe₂S₃) et la cobaltite (CoAsS). Ces groupements sulfurés sont susceptibles d'engendrer un drainage minier acide suite à l'exploitation. La minéralogie est également riche en minerais du groupe platine (notamment PbSb, Pd₂Sb, PdBiTe, PdTe₂, PtTe₂, PdTe et PtAs₂). Un autre minerai d'intérêt présent est l'électrum, un alliage naturel d'or et d'argent (Nunavik-Nickel, 2014a).

La société minière Nunavik-Nickel projetait d'exploiter cinq gisements de nickel et de cuivre dans la région, nommés Expo, Mesamax, Allammag, Mequillon et Ivakkak. Ces sites sont surlignés (en noir ou en rouge) sur l'image principale de la figure 4. Bien que l'exploitation de la mine soit axée sur le nickel et le cuivre, elle extrait également dans une moindre mesure l'or, le cobalt et les éléments du groupe platine. Lors des périodes d'échantillonnage dans le cadre de ce projet, soit en 2014 et 2015, la mine avait deux sites miniers à ciel ouvert en activité, soit Expo (coordonnées géographiques N61 33.755 W73 25.650) et Mesamax (N61 34.296 W73 16.080). Chacun a ses propres installations de traitement des eaux usées et les rejette dans deux tributaires de la rivière Puvirnituq. Vingt kilomètres en aval des installations minières, la rivière Puvirnituq coule à travers le Parc National des Pingualuit. Ces tributaires sont identifiés sur fond mauve sur l'image principale de la figure 4 et le Parc des Pingualuit est représenté par la vaste zone ombragée dans le bas de la figure 4. Plus loin, la rivière rejoint le village de Puvirnituq 260 km plus loin (pour lequel elle constitue la source d'eau potable) avant de se jeter dans la Baie d'Hudson. Le site Expo est le premier à être entré en activité en 2012, suivi de Mesamax en 2013 (Nunavik-Nickel, 2014c).

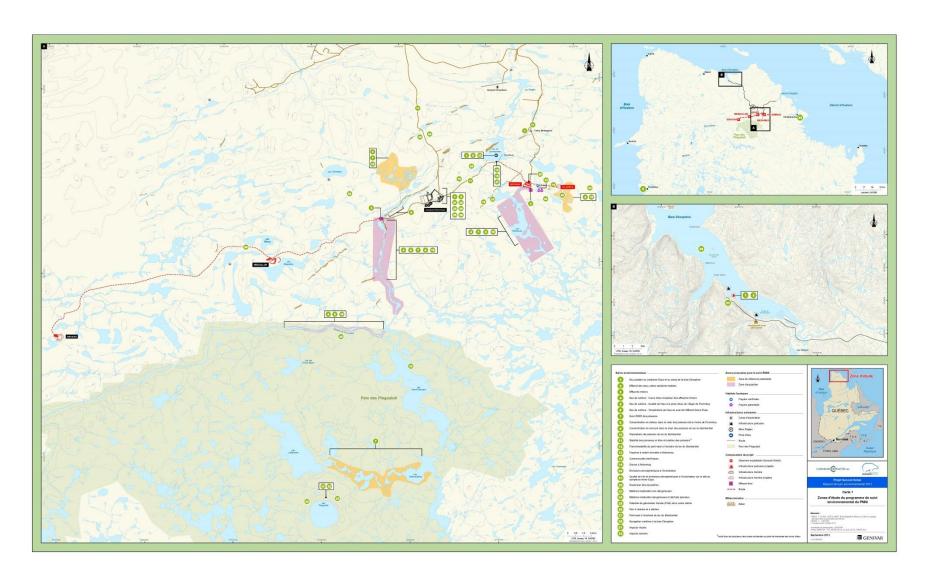


Figure 4 : Carte générale de la mine Nunavik-Nickel (Nunavik-Nickel, 2012)

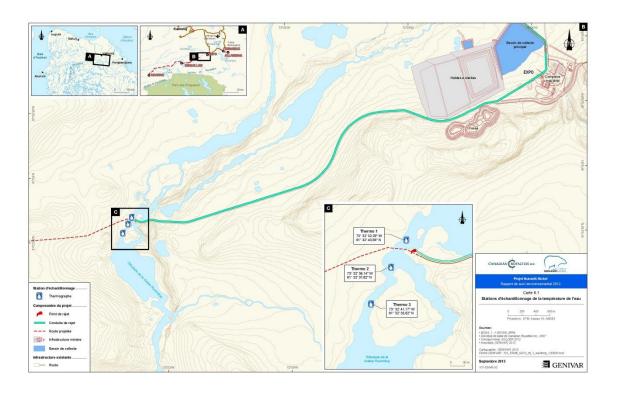


Figure 5 : Carte du camp Expo et son effluent (Nunavik-Nickel, 2012)

3.1.3 Sites et dates d'échantillonnage

3.1.3.1 Présentation des sites

La figure 6 expose les sites d'échantillonnage autour du complexe minier.

À ~ 2.4 km au nord du site Expo, il y a deux sites témoins; Ref 1 et Ref 2. Ces derniers ont été choisis considérant que les vents dominants soufflent vers le sud-est, ce qui réduit les risques de contaminations anthropiques par voie aérienne.

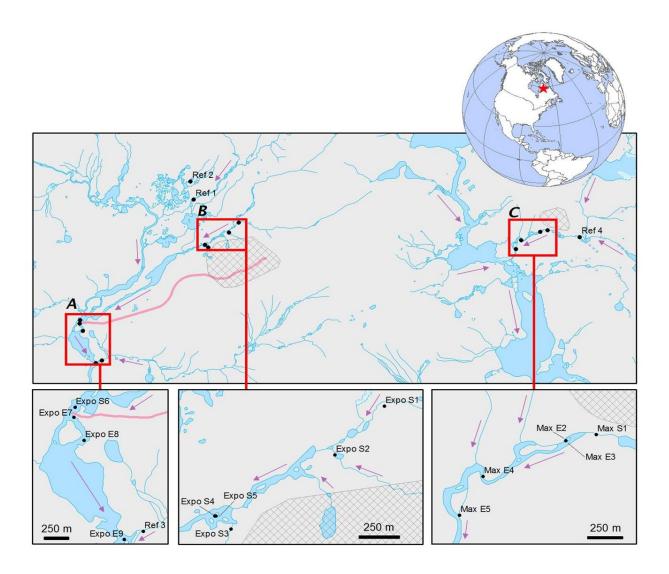


Figure 6 : Carte des sites d'échantillonnage*

* Les régions hachurées représentent les installations minières Expo (à l'ouest) et Mesamax (à l'est). Le trait rose représente la canalisation transportant l'effluent du site Expo. La zone A est à la sortie de l'effluent du site Expo, la zone B est à côté des installations du site Expo, et la zone C est à l'effluent du site Mesamax. Deux sites témoins se trouvent au nord de la zone B et un site se trouve à l'est de la zone C. Les flèches en mauve indiquent le sens de l'écoulement de l'eau.

Concernant la nomenclature des sites, la notation « E » précède le numéro du site pour signifier que ce site est un récepteur de l'effluent minier Expo ou Mesamax. D'autre part, la notation « S » s'applique aux sites situés aux côtés des installations minières mais ne recevant pas d'effluent minier. L'effluent minier du site Expo est rejeté à ~6 km

du site (Zone A de la figure 6). Trois sites se trouvent en aval de cet effluent; Expo E7, Expo E8 et Expo E9. Ces trois points sont distribués sur une distance de ~1.4 km le long de la rivière, à partir d'Expo E7 situé à quelques mètres du point de rejet. Ce point est représenté par l'extrémité de la ligne bleue (tuyau acheminant l'effluent) à gauche de la figure 5. Quelques mètres en amont de Expo E9, un tributaire se jette dans la rivière. Un autre site témoin, Ref 3, se trouve sur ce tributaire et un autre se situe à quelques mètres en amont de l'effluent ; Expo S6. Cependant, ce dernier n'est pas considéré comme un site témoin car il est sujet à de la contamination indirecte provenant des installations d'Expo en amont. En effet, la rivière (coulant vers le sudouest) passe à quelques mètres du site Expo, et quatre sites sont situés vis-à-vis des installations illustrées à la figure 5; Expo S1 à S5 (Zone B de la figure 6). Le site d'échantillonnage Expo S4 s'est ajouté en 2015. Il n'y a aucun effluent minier s'écoulant directement à côté du site Expo, dont les installations sont détaillées à la figure 5. Deux cellules à résidus s'y trouvant ont été construites à partir de stériles et peuvent engendrer du drainage minier acide (voir Haldes à stériles sur la figure 5). Pour cela, des fossés de collecte captent les eaux de ruissellement et les dirigent vers un bassin de rétention d'eau à traiter (voir Bassin de collecte principal sur la figure 5). Cependant, un défaut de construction dans les débuts de la mine a mené ces eaux acides vers l'extérieur du site, s'accumulant pour créer un étang très acide près d'Expo. Cet étang a reçu pour nom local le Lac Blanchette. Bien que les fossés aient été corrigés, cet étang contaminé continu de s'écouler lentement vers la rivière passant devant la mine. Il est situé approximativement à la pointe nord-ouest des haldes à stérile sur la figure 5.

À ~8.5 km à l'est des installations du site Expo se trouve le site minier Mesamax, comme le montre les figure 4 et Figure 5. Les sites d'échantillonnage sont représentés dans la zone C de la figure 6. Un site témoin, Ref 4, se trouve ~1 km en amont de l'effluent minier de Mesamax. Le site Max S1 est situé vis-à-vis les installations de Mesamax mais quelques mètres en aval de l'effluent. La sortie de l'effluent est représentée par la limite supérieure de la zone mauve encadrant le milieu récepteur de l'effluent minier. Le site Max E3, en raison de la configuration de la rivière, ne reçoit pas pleinement l'effluent minier, et se compose en grande partie l'eau en amont de l'effluent. Pour cette raison, le site Max E2 s'est ajouté en 2015 et est situé directement

à l'effluent. Ensemble, les sites Max E2 à Max E5 partent de l'effluent et couvrent une distance de ~1.5 km en aval de ce dernier. L'Annexe C présente les photographies de chacun des sites, prises en juillet 2015.

3.1.3.2 Dates d'échantillonnage

Le choix des dates d'échantillonnage s'est basé sur les contraintes techniques des lieux. Premièrement, juillet et août sont les deux seuls mois de l'année sans précipitation de neige. C'est uniquement durant cette brève période estivale que les effluents miniers aux sites Expo et Mesamax sont rejetés dans les rivières. Plus de détails sur les conditions météorologiques sont donnés dans le tableau 1. Deuxièmement, les dates de départ pour le Nunavik étant planifiées plus d'un mois d'avance, il a parfois été difficile de coordonner les campagnes avec les dates de rejet d'effluent, comme il est possible de le constater dans le tableau 2, notamment pour la première campagne au mois de juillet 2014. Le tableau 2 présente les dates auxquelles les effluents miniers ont commencé à être déversés aux sites Expo et Mesamax, pour les étés 2014 et 2015, ainsi que les dates des quatre campagnes d'échantillonnage. La section de droite du tableau présente les volumes d'effluent minier d'Expo et de Mesamax rejetés à chaque été, à titre indicatif.

Tableau 2 : Dates de début des rejets d'effluent minier, dates des campagnes d'échantillonnage et volume total des effluents pour les années 2014 et 2015*

		Été 2014			Été 2015		Volume d'effluent minier (m³)		
	Début des rejets miniers	Campagne #1	Campagne #2	Début des rejets miniers	Campagne #3	Campagne #4	2014	2015	
Expo	20 juillet	18-21 juillet	29-30 août	6 juillet	17-21 juillet	25-27 août	1 207 384	1 072 924	
Mesamax	14 août	20 juillet	31 août	14 juillet	18 juillet	28 août	97 038	198 135	

^{*} Source : Marie-Ève Ratthé, coordonnatrice environnement à Canadian Royalties Inc. en poste au moment de l'étude

3.1.4 Traitement des eaux usées

En 2014 et 2015, les installations de traitement d'eau des sites miniers Expo et Mesamax ont employé différents agents floculant, précipitant, coaquiant, acidifiant et/ou alcalinisant. Toutes les informations de cette section proviennent de M. Sylvain Garneau, technicien en assainissement de l'eau (en ce qui a trait au site Mesamax) et de M. Cameron Farsangi, métallurgiste junior (en charge du traitement des eaux de surface du site Expo), tous deux en poste lors de la tenue du projet. Les traitements s'effectuaient automatiquement, à l'exception du site Mesamax à l'été 2015 où un technicien était sur place en permanence pour doser les produits manuellement. Au site Expo, en 2014 et en 2015, la chaux servait d'agent précipitant et alcalinisant, le sulfure de sodium servait de précipitant, le sulfate ferrique servait de coagulant et un composé de polyacrylamide anionique servait de floculant. En 2015, une solution d'hydroxyde de sodium a été expérimentée comme agent précipitant mais ils en ont cessé l'usage quand la dose requise atteignait des concentrations considérées toxiques. Un agent précipitant à base de soufre a été utilisé en guise de substitut. Au site Mesamax, en 2014 et en 2015, de l'acide sulfurique servait d'agent acidifiant, un composé de polyacrylamide anionique servait de floculant et du chlorure ferrique servait d'agent précipitant et coagulant. En 2014, l'agent alcalinisant était de la soude caustique alors que du lait de chaux était utilisé en 2015. De plus, en 2015 le sulfate ferrique servait de coagulant au site Mesamax. Ces informations seront utiles lors de l'interprétation des résultats.

3.2 Protocole et méthode

Les manipulations dans leur ensemble consistaient à échantillonner l'eau de surface et le périphyton au Nunavik, à digérer le périphyton pour en extraire les métaux, puis à mesurer les concentrations métalliques dans l'eau de surface et le périphyton en laboratoire. Le protocole ci-dessous est en majeure partie tiré de la méthodologie utilisée dans l'étude de Leguay et al., (2016) abordée en détail à la section 1.4.1. Étant donné que les résultats obtenus dans le sud du Québec provenaient de cette étude, il

était pertinent de reprendre une méthodologie similaire afin d'éviter qu'une absence de concordance soit due à des divergences au niveau des manipulations.

3.2.1 Matériel

Tout le matériel utilisé pour les manipulations, l'entreposage et les analyses était en plastique. La raison principale était la très faible adsorption des métaux sur les parois qui pourrait biaiser les résultats. Le risque de contamination par le plastique est faible lorsque le matériel est nettoyé correctement, le coût est moins élevé que les autres matériaux adaptés (comme le quartz ou le Téflon®) et le plastique a une bonne résistance aux solutions inorganiques acides et alcalines (variable en fonction du type de plastique). Le plastique de polyéthylène haute densité (HDPE) est très fréquemment choisi pour sa capacité à contenir des solutions acides (ex. HNO₃ 10% v/v) sur plusieurs années sans s'altérer.

La conductivité et la température ont été mesurées avec le conductivimètre Mettler Toledo, SevenGo SG3, et le pH a été mesuré avec le pHmètre pH/mVmeter Denver Instrument Model 10. La figure 7A illustre un exemple de mesure du pH à l'effluent Expo en juillet 2014. Toutefois, l'année suivante, cette section de la canalisation était complètement submergée.

3.2.2 Eau de surface

3.2.2.1 Cations et carbone organique dissous

Pour la préparation du matériel de chaque site, huit bouteilles Nalgene en HDPE 20 mL, une seringue de propylène 10 mL et un flacon en plastique 50 mL étaient trempés 24 heures dans un bain d'acide nitrique HNO $_3$ 10% (Fisher) puis rincés huit fois à l'eau ultra-pure milli-Q (18 M Ω -cm). Cette étape avait pour but d'éliminer toute contamination par le matériel, notamment par les métaux. Le tube 50 mL était rempli d'eau ultra-pure pour effectuer le « blanc de terrain » (témoin permettant de déterminer la contamination lors des manipulations). Quatre des bouteilles en HDPE étaient destinées à l'analyse du carbone organique dissous (COD). Les quatre autres étaient destinées à l'analyse des cations et étaient pré-acidifiées avec un ajout de 400 μ L HNO $_3$ 10% (grade métal trace;

Fisher). Pour l'échantillonnage du COD et des cations, l'eau de surface devait être filtrée à travers un filtre de polysulfonate 0.45 µm (VWR International). Un volume de 20 mL d'eau ultra-pure était préalablement passé à travers ce filtre avec la seringue afin de rincer le filtre avant usage.



Figure 7 : A. Mesure du pH B. Échantillonnage des anions C. Échantillonnage du périphyton*

* 7A : sur la photo : Sébastien Leguay. Photo prise par Louise-Emmanuelle Paris, 7B : sur la photo : Sébastien Leguay. Photo prise par Claude Fortin, 7C : sur la photo : Louise-Emmanuelle Paris. Photo prise par Claude Fortin

3.2.2.2 Anions et phosphore total

De manière similaire, pour l'analyse des anions, quatre bouteilles en HDPE, une seringue et un flacon 50 mL étaient rincés huit fois à l'eau ultra-pure milli-Q. Il n'y avait pas de rinçage à l'acide afin d'éviter la contamination en nitrates. Le tube 50 mL était rempli d'eau ultra-pure pour effectuer les blancs de terrain. À l'échantillonnage, l'eau de surface devait être filtrée à travers un filtre 0.45 µm et un volume de 20 mL d'eau ultra-pure était préalablement passé à travers ce filtre avec une seringue rincée à l'eau ultra-pure uniquement. Pour l'analyse du phosphore total (PT), trois tubes en plastique 50 mL étaient trempés 24 heures dans le bain d'HNO₃ 10% puis rincés huit fois à l'eau ultra-pure milli-Q. Ils étaient ensuite pré-acidifiés avec un ajout de 1 mL d'acide sulfurique H₂SO₄ 10% (grade métal trace; Fisher). L'acide servait d'agent de conservation, évitait l'adsorption du phosphore sur les parois de plastique, prévenait le

développement bactérien et digérait le phosphore particulaire (Anissa Bensadoune, technicienne de laboratoire à l'INRS-ETE).

3.2.2.3 Transport du matériel

Tous les sacs en plastique contenant le matériel pour prendre des échantillons destinés au dosage des cations, du COD, du phosphore total et du périphyton avaient subi le même processus de rinçage à l'acide nitrique puis à l'eau milli-Q. Les sacs destinés au matériel d'échantillonnage pour le dosage des anions avaient été rincés huit fois à l'eau milli-Q uniquement. Lors des séances d'échantillonnage, les échantillons étaient immédiatement placés dans une glacière de transport légèrement isolée.

3.2.2.4 Blancs de terrain

Une fois sur le site, le blanc de terrain pour les cations était effectué. Avec la seringue rincée à l'acide, un volume de 20 mL provenant du tube d'eau ultra-pure était passé à travers le filtre puis jeté. Puis un volume de 15 mL était filtré dans une des quatre bouteilles de HDPE pour cations identifiée comme « blanc ». Ces manipulations étaient répétées pour le blanc de terrain de COD. Il en allait de même pour le blanc de terrain des anions, en utilisant le matériel uniquement rincé à l'eau milli-Q.

3.2.2.5 Échantillonnage

Concernant l'eau de surface, la seringue devait être rincée avec l'eau de la rivière avant que les échantillons ne soient prélevés, et l'eau était passée à travers le filtre afin de le conditionner. Ensuite, un volume de 15 mL d'eau de surface était filtré pour les triplicatas d'eau de surface servant aux analyses de cations, de COD et d'anions (en prenant bien soin d'utiliser le matériel correspondant aux bonnes analyses). La figure 7B montre l'échantillonnage de l'eau de surface filtrée pour les anions. Quant au phosphore total, les trois tubes étaient remplis d'eau de surface non-filtrée jusqu'à un volume total de 50 mL précisément, en utilisant l'une ou l'autre des seringues. L'absence de filtration se justifiait par le fait que c'est le phosphore total qui était analysé, et non le phosphore dissous. Les échantillons étaient ensuite tous conservés au réfrigérateur jusqu'aux analyses en laboratoire.

3.2.3 **Périphyton**

3.2.3.1 Matériel

Pour chaque site échantillonné, il était nécessaire d'apporter une brosse à dents neuve ainsi que trois tubes de plastique de 50 mL préalablement rincés huit fois à l'eau ultra-pure milli-Q. Arrivé à la rivière, la brosse devait être rincée activement dans l'eau et frottée contre une pierre immergée pour déloger toutes les particules de la brosse risquant de contaminer les échantillons. En effet, certaines compagnies emploient parfois du nickel, du cuivre, du zinc et/ou du manganèse pour fixer les poils sur les brosses à dent (Svendsen et al., 2004).

3.2.3.2 Substrats

Les roches étaient sélectionnées aléatoirement. De manière générale, deux ou trois roches d'une vingtaine de centimètres de diamètre permettaient de compléter un échantillon. Cela variait en fonction de la grosseur des substrats disponibles et de l'abondance du périphyton à sa surface. L'important était principalement d'éviter les roches recouvertes uniquement de sédiments sablonneux, celles abondamment couvertes d'algues filamenteuses, d'algues vertes et de larves d'insecte.

3.2.3.3 Échantillonnage

Pour prélever le périphyton, il fallait brosser la surface de la roche de façon à former un ensemble homogène et dense. Il suffisait de mettre quelques mL d'eau de surface dans le couvercle du tube, prendre le périphyton avec la brosse à dent et la rincer dans le couvercle. Cette étape avait pour but de faciliter le transfert du périphyton vers le tube de plastique. Elle était répétée autant de fois que nécessaire pour obtenir un volume final approximatif d'une vingtaine de mL. La figure 7C montre l'échantillonnage du périphyton. La composition du périphyton étant très variable, l'apparence de l'échantillon différait souvent d'un site à l'autre. Lors des campagnes de 2014 et 2015, il était souvent de couleur brune, verdâtre ou orangée, mais parfois grisâtre, rougeâtre ou noirâtre.

3.2.3.4 Traitement

Dès le retour au laboratoire le jour même, tous les échantillons de périphyton étaient centrifugés durant 5 minutes à 4000 tours par minute afin d'obtenir un culot de périphyton. Le surnageant était jeté et une dizaine de mL d'EDTA 10 mM pH 7 était ajouté au culot. La solution d'EDTA avait été préalablement préparée en laboratoire. La solution était agitée vigoureusement afin que l'EDTA déloge les métaux adsorbés aux surfaces cellulaires grâce à son fort pouvoir complexant (Bates *et al.*, 1982, Hassler *et al.*, 2004). La solution était mise de côté durant 5 minutes afin de laisser le ligand former les complexes métalliques, puis elle était centrifugée 5 minutes à 4000 tours par minute. Le surnageant contenant les complexes en solution était jeté et les tubes de périphyton étaient conservés au congélateur. Les échantillons étaient lyophilisés durant 24 heures à -45°C et pouvaient ensuite être conservés à température pièce. La figure 8A montre une masse sèche résultant de la lyophilisation d'un échantillon de périphyton au fond d'un tube de 50 mL.

3.2.4 Digestion partielle

Le périphyton lyophilisé était grossièrement broyé avec une spatule en plastique (préalablement lavée à l'acide) dans le tube de 50 mL. Une masse de 100 mg était pesée dans un petit pot en téflon préalablement trempé 24 heures dans l'acide puis rincé huit fois à l'eau ultra-pure (pesée illustrée à la figure 8B). La masse exacte était notée car cette donnée servira aux calculs de concentration. Une masse de 100 mg était visée, mais si la quantité d'échantillon était insuffisante, une masse supérieure à 30 mg était convenable. En travaillant sous une hotte chimique, un volume de 800 μL de HNO₃ concentré (grade trace métal; Fisher) était ajouté puis l'échantillon était doucement secoué en mouvement rotatif. Le couvercle était vissé mais sans tension afin d'éviter une augmentation de la pression dans le tube. Après un temps d'attente de 48 heures, un volume de 200 μL de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ 100% était ajouté, l'échantillon était à nouveau agité, puis il était mis de côté durant 48 heures, toujours avec le couvercle lâchement vissé. À l'aide d'une pipette, un volume de 800 μL de solution était transféré dans un tube de plastique de 15 mL contenant 7.2 mL d'eau ultra-pure. À cette étape, il était bien important d'éviter de prélever la portion solide

accumulée dans le fond de l'échantillon. La résultante était un échantillon de 8 mL jaunâtre qui devait être conservé au réfrigérateur, fermé hermétiquement et scellé par du parafilm. La dilution à cette étape était d'un facteur 10. Trois contrôles de digestion étaient effectués en procédant à ces manipulations sur un étalon certifié de sédiments Buffalo RM8704 de la rivière (https://wwws.nist.gov/srmors/view detail.cfm?srm=8704). De plus, ces manipulations étaient effectuées dans un téflon en l'absence de périphyton pour obtenir trois blancs de digestion. Pour finir, quelques échantillons ont également subi une digestion totale en suivant le protocole de Cédrick Beaubien, qui est une adaptation de celui de Couture (Beaubien, 2015). Ce protocole, détaillé dans l'Annexe A, avait pour but de comparer le pourcentage de récupération des digestions partielles par rapport aux digestions totales.



Figure 8 : A. Périphyton lyophilisé B. Pesée de 100 mg pour la digestion partielle

3.3 Analyses au laboratoire

3.3.1 Anions, Carbone organique dissous et phosphore total

Les anions dans l'eau de surface étaient analysés par chromatographie ionique (Dionex Autolon; System DX300), le carbone organique dissous était analysé par un analyseur de carbone organique total (TOC-500A; Shimadzu), et le phosphore total était analysé

par digestion au persulfate et colorimétrie manuelle (SM 4500-PB). Les techniciens de laboratoire de l'INRS étaient chargés d'effectuer ces analyses.

3.3.2 **Cations**

Les cations de l'eau de surface et du périphyton étaient analysés par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) ainsi que par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) car cette seconde méthode a une capacité à détecter des concentrations plus faibles. Pour les deux appareils, un rinçage à l'acide nitrique 2% est effectué sur le tuyau prélevant le liquide entre chaque échantillon. Les solutions des courbes d'étalonnage ont été réalisées à partir de solutions certifiées PlasmaCal (SCP Science).

L'ICP-AES a servi à mesurer les concentrations des cations et des métaux présents en concentrations relativement élevées, soit le nickel, le cuivre, le magnésium, le calcium, le sodium, le potassium, l'aluminium, le manganèse et le fer(III). L'appareil utilisé était le Varian Vista AX CCD. L'yttrium était analysé comme étalon interne afin de suivre la dérive de l'appareil au fil des heures d'analyses. L'appareil ICP-MS utilisé était le Thermo instrument model X7 et a servi aux analyses du cadmium et du plomb. La dérive de l'appareil était suivie grâce aux étalons internes de rhodium et de rhénium.

Tant pour les analyses à l'ICP-AES qu'à l'ICP-MS, le contrôle de qualité des résultats était assuré par la méthode des ajouts dosés. De plus, tous les 10-15 échantillons, deux blancs ainsi que deux échantillons certifiés étaient analysés pour pouvoir corriger la variation des mesures par la suite. Ces échantillons certifiés étaient le 900Q30 (SCP Science) et le FP-95-06 (Environment Canada PT Study) pour les analyses de l'eau de surface, et 900Q30 (SCP Science) et FP-105-TE-10 (Environment Canada PT Study) pour celles du périphyton.

3.3.2.1 Eau de surface

La plupart des échantillons d'eau de surface n'ont subi aucune dilution supplémentaire avant d'être analysés à l'ICP-AES. L'acidification des bouteilles avec du HNO₃ précédant l'échantillonnage a apporté un facteur de dilution de base de 1.026. Cependant, certains échantillons ont subi une dilution subséquente en raison d'une

concentration métallique élevée à certains sites. En 2014, les sites Expo S3, S5, S6, E7 et E8 ont subi une dilution d'un facteur 10x. En 2015, les sites Expo S3 et S4, ainsi que Max E2 ont subi une dilution d'un facteur 5x. L'ajustement de la courbe d'étalonnage est en partie responsable de la diminution du nombre d'échantillons à diluer en 2015.

L'Annexe D montre les concentrations des étalons utilisés pour effectuer la courbe d'étalonnage de l'appareil ICP-AES pour les analyses de l'eau de surface (en mg/L). Les résultats obtenus en 2014 ont mené à des ajustements de la courbe d'étalonnage pour l'année 2015. Le tableau 3 présente les limites de détection (en µg/L) en 2014 et 2015, mesurées en effectuant trois fois l'écart type de dix analyses de l'étalon le plus faible.

Tableau 3 : Limites de détection à l'ICP-AES pour l'eau de surface de 2014 et 2015

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
LD	μg/L									
2014	1.6	2.4	0.5	1.7	9.3	1.3	0.2	5.9	0.6	0.2
2015	0.6	1.6	0.5	0.3	0.2	0.6	0.2	1.1	0.7	0.7

Concernant l'ICP-MS, les échantillons d'eau de surface de 2014 ont tous subi une dilution supplémentaire d'un facteur 1000 (totalisant une dilution de x1026). Pour 2015, la plupart des échantillons n'ont subi aucune dilution autre que l'acidification de base, soit 1.026. Les exceptions sont les échantillons des sites Expo S2, S3 et S5 de juillet, et des sites Expo S2, S3, S4 et S6 d'août, qui ont été dilués d'un facteur 100 (totalisant une dilution de x102.6). Tant pour le cadmium que le plomb, la limite de détection était de 2 ng/L en 2014 et en 2015.

Les concentrations des étalons utilisés pour obtenir la courbe d'étalonnage de l'appareil ICP-MS pour l'eau de surface (en μ g/L) sont présentées à l'annexe D. Des ajustements de la courbe ont été effectués pour l'année 2015.

3.3.2.2 Périphyton

En 2014 et en 2015, les échantillons de périphyton ont tous subi une dilution totale de 1000x avant d'être passés à l'ICP-AES. Les échantillons de 2015 avaient d'abord été analysés avec un facteur de dilution de 50x dans une courbe d'étalonnage dont la matrice était de 10% de HNO₃, mais les concentrations du Fe et de l'Al (ainsi que certaines valeurs du Mn, du K et du Na) excédaient la courbe d'étalonnage. Les échantillons ont donc été analysés à nouveau, cette fois avec un facteur de dilution de 1000x. La courbe d'étalonnage à l'ICP-AES contenait les concentrations des étalons (à 0.27% de HNO₃) présentées dans l'annexe D.

Les limites de détection (trois fois l'écart type de dix analyses de l'étalon le plus faible) sont présentées dans le tableau 4. Des douze cations mesurés, seuls le cuivre et le nickel sont présentés dans l'analyse des résultats. Les autres cations servent à titre informatif au besoin.

Tableau 4 : Étalons et limites de détection à l'ICP-AES pour le périphyton de 2014 et 2015

	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
LD	μg/L											
	0.9	1.3	0.1	0.7	0.5	1.1	0.1	0.1	1.0	0.4	1.6	0.1

Tous les échantillons de périphyton de 2014 et 2015 ont subi une dilution d'un facteur 150x avant d'être analysés à l'ICP-MS pour les mesures du cadmium et du plomb. L'annexe D présente les concentrations de la courbe d'étalonnage en µg/L d'ICP-MS. La limite de détection, tant pour le cadmium que le plomb, était de 2 ng/L.

3.3.2.3 Contrôle des digestions

Comme il l'est mentionné à la section 3.2.4, les digestions ont également été effectuées sur des échantillons certifiés de sédiments de la rivière Buffalo RM 8704. Le tableau 5 présente la moyenne des pourcentages de récupération des triplicatas analysés à l'ICP-AES. Les pourcentages varient de 80 à 117% mais conservent un faible écart-type (< 2.5% sauf AI) ce qui indique une bonne cohérence des résultats.

Tableau 5 : Moyenne des pourcentages de récupération de l'échantillon certifié Buffalo RM 8704 (n=3 sauf mention contraire)

%	% de récupération								
Al ^a	83.8	±	21.2						
Ca ^a	116.6	±	1.0						
Mg	79.8	±	0.3						
Mn	94.7	±	1.5						
Ni	85.4	±	1.7						
Zn	106.2	±	2.4						
a. n - 2									

: n = 2

De plus, des digestions totales ont été effectuées sur quelques échantillons pour estimer le pourcentage de récupération des métaux des digestions partielles. Le calcul consiste ensuite simplement à prendre la concentration obtenue pour la digestion partielle et la diviser par la concentration de la digestion totale. Le tableau 6 montre les pourcentages de récupération du cuivre et du nickel pour quatre échantillons (n=1) analysés à l'ICP-AES. Globalement, le pourcentage varie de 76 à 88%.

Tableau 6 : Pourcentage de récupération du cuivre et du nickel des digestions partielles par rapport aux digestions totales (n=1)

	Cu	Ni
	%	%
Expo S5.1	88	86
Expo S5.2	79	76
Expo E8.2	83	83
Expo E8.3	77	77

3.3.3 lons libres

Pour l'interprétation des résultats, les concentrations en ions libres du cuivre, du nickel et du cadmium ont été estimées à partir du logiciel WHAM VII (Tipping et al., 2011). Ce dernier requiert plusieurs paramètres notamment le pH, les carbonates, la température,

la concentration en phosphore total, les concentrations des différents cations et anions (Al, Ca, Cd, Cu, Fe (III), K, Mg, Mn, Na, Ni, Cl, NO₃, SO₄) et l'estimation des concentrations en acides humique et fulvique. Cette estimation était basée sur la concentration en COD mesurée, et considérait 1) que le ratio de matière organique dissoute (MOD) et de COD était de 2:1, 2) que 60% de la MOD était composée d'acides humique et fulvique et 3) que ces acides étaient présents dans un ratio de 1:3 (Leguay et al., 2016, Perdue et Ritchie, 2014). Ces hypothèses ont servies aux analyses des résultats d'échantillons provenant du sud du Québec avec lesquels les données du Nunavik sont comparées.

3.3.4 Les exclusions

Plusieurs facteurs peuvent mener au retrait de certaines données lors des analyses. Dans le cas de l'eau, la méthode par la limite de quantification (LQ) a été appliquée. Dix mesures de l'étalon à la concentration la plus faible ont été effectuées. La LQ consistait en la moyenne de ces dix mesures additionnée à dix fois l'écart-type. Ensuite, la LQ était additionnée à la concentration mesurée dans le blanc de terrain. Lorsque cette somme était supérieure à la concentration mesurée dans l'échantillon, ce dernier était rejeté. Tous les résultats du cuivre et du nickel ont pu être gardés, et seul le cadmium s'est vu rejeter des données par cette méthode. Les sites et les campagnes concernées sont listés dans le tableau 7.

Dans le cas des données issues du ratio de la concentration dans le périphyton sur celle de l'eau de surface ([Périphyton]/[Eau]), la méthode de l'écart interquartile (ÉI), basée sur les quartiles, a été utilisée (UF Health, 2017). L'écart interquartile est obtenu en effectuant la différence entre la valeur du troisième et du premier quartile. Il exclut toute donnée inférieure à la différence entre le premier quartile et l'ÉI, ainsi que toute donnée supérieure à la somme du troisième quartile et de l'ÉI. Le tableau 7 présente les données du cuivre, de nickel et du cadmium ayant été exclus par la méthode de l'ÉI. Ces valeurs sont jugées extrêmes et marginales sans explication, en comparaison à la dispersion de l'ensemble des valeurs.

Le tableau 7 présente également les sites ne se situant pas dans un pH près de la neutralité. Le critère utilisé est celui du Ministère du Développement Durable, Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques (MDDELCC) requérant que les rivières naturelles se situent dans un pH entre 6 et 9.5 (à noter que certaines rivières naturelles au Québec présentent un pH plus acide). Dans le cadre des analyses de ce mémoire, ces critères visent simplement à cibler les sites où le périphyton se trouve dans un environnement relativement « normal ». En effet, les résultats tendent à montrer une distinction notable dans le comportement du périphyton en fonction du pH. Étant donné qu'aucun site ne dépasse le seuil de basicité, le tableau ne présente que les sites au pH inférieur à 6.

Tableau 7 : Sites et dates des concentrations de Cu, de Ni et de Cd rencontrant un ou plusieurs critères d'exclusion basés sur le critère du MDDELCC, la méthode de l'écart interquartile et la méthode par la limite de quantification

Méthode	pH < 6 (Périphyton/Eau)	Écart Interquartile (Périphyton/Eau)	Écart Interquartile (Périphyton/Eau)	Écart Interquartile (Périphyton/Eau)	Limite de quantification (Eau)
Métal	Cu/Ni/Cd	Cu	Ni	Cd	Cd
Date & Site	Expo S2 (tous)	07.14 Expo E7	07.14 Ref 3	08.14 Expo E9	07.14 Ref 2
	Expo S3 (tous)	08.14 Expo E7	08.14 Max S1	07.15 Expo E9	07.14 Ref 3
	Expo S4 (tous)	08.14 Expo E9	08.14 Ref 3	07.15 Ref 4	07.14 Max S1
		08.15 Max E2	08.14 Expo E7	07.15 Expo S1	07.14 Max E3
			08.15 Max E2	08.15 Max E2	07.14 Max E4
				08.15 Expo S1	07.14 Max E5
					08.14 Ref 1
					08.14 Ref 2
					08.14 Ref 3
					08.14 Ref 4
					08.14 Max S1
					08.14 Max E3
					07.15 Ref 1
					07.15 Ref 2
					07.15 Ref 3

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Composition de l'eau au Nunavik

Pour toutes les analyses présentées dans cette section, le seuil alpha est fixé à 0.05 et dicte les résultats interprétés comme significatifs.

4.1.1 Température et pH

De manière générale, les températures de l'eau étaient plus élevées en juillet qu'en août, et plus élevées en 2014 qu'en 2015. Quant au pH, il varie en moyenne autour de 6.6-6.7 aux sites témoins. Les sites échantillonnés à Mesamax se situent dans la même gamme (6.5-6.8), alors que les sites échantillonnés à l'effluent Expo sont légèrement plus alcalins avec un pH moyen de 6.9 sauf Expo E7 au pH de 7.7. Cette alcalinité en comparaison des sites témoins est probablement due au traitement des eaux usées, utilisant notamment de la chaux comme agent alcalinisant.

Le MDDELCC a établi la directive 019 sur l'industrie minière afin d'effectuer un contrôle environnemental des projets miniers (MDDELCC, 2012). La mine Nunavik-Nickel doit également respecter des objectifs environnementaux de rejet (OER) qui lui sont spécifiques et adaptés aux deux effluents (Nunavik-Nickel, 2014c). Les OER sont mis en place en tenant compte des conditions hydrodynamiques, de la qualité et de l'usage du milieu (MDDELCC, 2017).

La directive 019 et les OER requièrent un pH entre 6.0 et 9.5 (MDDELCC, 2012, Nunavik-Nickel, 2014c). Aucun site ne présente un pH supérieur à 9.5. Cependant, les sites contaminés Expo S2, S3 et S4 présentent des pH inférieurs à ces critères avec des valeurs moyennes respectives de 4.9, 4.2 et 3.9. Le site Expo S4 a été ajouté en 2015 suite au constat d'un gradient de pH sur la largeur de la rivière passant vis-à-vis les installations minières Expo. La figure 9 est une photographie des sites Expo S4 et S5 prise en juillet 2015, avec l'objectif pointé vers l'amont de la rivière. À gauche de la rivière (vers le nord-ouest), il n'y a que la toundra (et éventuellement les sites Ref 1 et 2 vers le nord). À la droite de la rivière (vers le sud-est) se trouve le site Expo S3 dans un

petit tributaire originaire du Lac Blanchette. On peut également apercevoir la structure rocheuse bordant l'installation minière à droite. Le gradient de pH sur la largeur de la rivière, associé aux flèches de la figure 9, suggère fortement que l'eau présente naturellement un pH proche des valeurs des sites témoins, et qu'une contribution anthropique (dont le tributaire se situe relativement proche en amont de Expo S4) l'acidifie significativement.

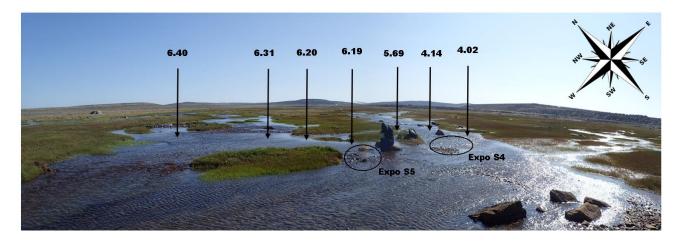


Figure 9: Gradient de pH aux sites Expo S4 et S5*

* L'objectif de la caméra est pointé vers l'amont et les installations minières du site Expo se situent à droite sur la photographie (prise le 21/07/2015)

4.1.2 Paramètres chimiques de l'eau

Le tableau 8 présente les paramètres chimiques de l'eau de surface échantillonnée au Nunavik. Les valeurs indiquées représentent la moyenne des quatre campagnes ayant chacune trois répétitions par site (n=12). Seules exceptions, le site Max E2 s'est ajouté en juillet 2015 (n=6) et le site Expo S4 s'est ajouté à la dernière campagne, soit en août 2015 (n=3). De manière générale, particulièrement à l'effluent de Mesamax il y a une grande différence entre les concentrations de juillet et d'août, pour les deux années. De nombreux facteurs peuvent expliquer ces divergences, notamment des précipitations lors de l'échantillonnage, les produits utilisés pour le traitement des eaux usées, la fonte des neiges en juillet, les variations de débit, l'entrée d'eau de ruissellement et l'érosion (MDDELCC, 2016h). La variabilité naturelle peut être également due à la faune environnante. En effet, des hardes de caribous et des colonies de bernaches étaient

fréquemment observés près des cours d'eau lors de l'échantillonnage. Leurs fèces (également très présentes) constituent un apport de cations et d'anions directement dans l'environnement (Huang et Lavenburg, 2011, Johnson *et al.*, 2010).

Dans l'ensemble, les concentrations les plus élevées ont été obtenues aux sites Expo S3 et S4 qui semblent recevoir directement les eaux de l'étang contaminé présenté à la section 3.1.3.1. Il en va de même pour les sites Expo S2 et S5, dans une moindre mesure. De plus, le tuyau de l'effluent, d'une longueur d'environ 6 km, a présenté une fuite à l'été 2015, affectant directement les valeurs du site Expo S6, situé juste en amont de la sortie finale de l'effluent.

Par ailleurs, le site Max E2 se situe directement à la sortie de l'effluent, suivi de près par le site Max E3. Cependant, la configuration de la rivière fait en sorte que ce dernier subit peu l'influence de l'effluent minier, contrairement aux autres points en aval. Donc pour la très grande majorité des paramètres, Max E3 est très similaire à Max S1 (en amont de l'effluent), alors que Max E4 et Max E5 (en aval) présentent des concentrations généralement supérieures à Max E3 (se référer à la figure 6).

Tableau 8 : Moyennes et écart-types (n=12 à moins de mention contraire) des paramètres physico-chimiques de l'eau de surface

	Coordonnées	T	рН	Ni	Cu	Cd	Mg	Ca	Na
		°C		μΜ	μM	nM	mM	mM	μM
Ref 1	N61 35.122 W73 28.480	11.6 ± 1.9	6.7 ± 0.2	0.111 ± 0.031	0.033 ± 0.017	0.41 ± 0.24	0.25 ± 0.10	0.130 ± 0.042	37.3 ± 6.9
Ref 2	N61 34.799 W73 28.373	11.1 ± 2.6	6.6 ± 0.2	0.0341 ± 0.0049	0.25 ± 0.009	0.234 ± 0.047	0.024 ± 0.0043	0.0311 ± 0.0043	26.3 ± 3.2
Ref 3	N61 31.971 W73 31.754	10.8 ± 2.6	6.6 ± 0.5	0.106 ± 0.047	0.28 ± 0.009	^a 0.47 ± 0.21	0.069 ± 0.016	0.0284 ± 0.0037	23.7 ± 2.5
Ref 4	N61 33.965 W73 14.771	9.2 ± 3.6	6.6 ± 0.1	0.118 ± 0.076	0.047 ± 0.012	0.68 ± 0.19	0.066 ± 0.053	0.17 ± 0.17	33 ± 12
Expo S1	N61 34.369 W73 26.800	11.1 ± 2.6	6.7 ± 0.1 ^a	0.316 ± 0.052	0.036 ± 0.025	0.77 ± 0.45	0.196 ± 0.041	0.167 ± 0.041	78 ± 21
Expo S2	N61 34.199 W73 27.159	13.2 ± 3.2	4.9 ± 0.2^{a}	49 ± 16	3.7 ± 1.8	31 ± 15	1.31 ± 0.16	0.326 ± 0.056	124 ± 6
Expo S3	N61 33.943 W73 27.907	12.1 ± 3.0	4.2 ± 0.3^{a}	490 ± 180	220 ± 120	440 ± 300	5.2 ± 1.6	1.32 ± 0.46	182 ± 83
Expo S4 ^c	N61 33.990 W73 28.012	7.8 ± N/A	$3.9 \pm N/A$	508 ± 3	44.6 ± 0.4	16.8 ± 0.2	5.62 ± 0.03	1.44 ± 0.01	254 ± 2
Expo S5	N61 33.990 W73 28.012	12.5 ± 3.3	6.5 ± 0.2^{a}	29 ± 16	12.6 ± 8.3	33 ± 23	0.54 ± 0.15	0.222 ± 0.031	73 ± 14
Expo S6	N61 32.697 W73 32.501	12.8 ± 4.2	6.9 ± 0.3	7.3 ± 3.9	1.23 ± 0.90	3.2 ± 2.0	0.322 ± 0.027	0.194 ± 0.045	48.1 ± 3.5
Expo E7	N61 32.638 W73 32.514	13.7 ± 3.6	7.7 ± 0.9	6.2 ± 3.7	0.46 ± 0.51	13.5 ± 8.0	1.05 ± 0.29	1.05 ± 0.39	410 ± 200
Expo E8	N61 32.504 W73 32.404	13.6 ± 3.5	6.9 ± 0.2	5.3 ± 3.6	0.59 ± 0.54	4.6 ± 2.3	0.77 ± 0.16	0.84 ± 0.19	116 ± 17
Expo E9	N61 31.926 W73 31.973	13.1 ± 3.2	6.9 ± 0.2	3.2 ± 3.4	0.26 ± 0.29	2.4 ± 1.3	0.32 ± 0.15	0.33 ± 0.16	58 ± 19
Max S1	N61 34.101 W73 15.905	9.7 ± 3.3	6.5 ± 0.2	0.230 ± 0.163	0.050 ± 0.010	^a 0.53 ± 0.38	0.081 ± 0.054	0.22 ± 0.17	37 ± 13
Max E2 ^b	N61 34.082 W73 16.155	7.4 ± 1.7	6.6 ± 0.3	1.28 ± 0.71	0.115 ± 0.049	^a 0.75 ± 0.17	0.35 ± 0.17	0.83 ± 0.32	760 ± 700
Max E3	N61 34.080 W73 16.156	11.0 ± 4.4	6.6 ± 0.2	0.27 ± 0.19	0.073 ± 0.032	0.52 ± 0.40	0.082 ± 0.054	0.22 ± 0.17	37 ± 13
Max E4	N61 33.941 W73 16.836	11.2 ± 4.9	6.8 ± 0.2	2.0 ± 1.6	0.106 ± 0.054	^a 1.9 ± 1.6	0.108 ± 0.072	0.27 ± 0.17	110 ± 130
Max E5	N61 33.785 W73 17.036	11.0 ± 4.6	6.8 ± 0.2	2.8 ± 2.3	0.117 ± 0.069	^a 2.1 ± 1.6	0.128 ± 0.093	0.31 ± 0.21	108 ± 98

	Κ μΜ	ΑΙ μΜ	Mn μM	Fe(III) μΜ	C Γ μΜ	NO 3 ⁻ μΜ	SO₄ ²⁻ mM	COD mg/L	PT ug/L
Ref 1	3.4 ± 1.1	0.69 . 0.33	0.0227 ± 0.0089	0.42 ± 0.15	22.0 ± 6.9	7.0 ± 3.2	0.34 ± 0.15	2 67 + 0 20	^a 2.7 ± 1.5
								2.67 ± 0.29	
Ref 2	0.25 ± 0.17	1.02 ± 0.21	0.0112 ± 0.042	0.49 ± 0.10	20.7 ± 8.5	^a 4.4 ± 1.4	0.0190 ± 0.0055	2.67 ± 0.32	$^{a}6.3 \pm 2.3$
Ref 3	1.21 ± 0.86	1.08 ± 0.43	0.071 ± 0.023	1.37 ± 0.53	25 ± 11	$a3.3 \pm 2.7$	0.0088 ± 0.0005	4.16 ± 0.86	4.2 ± 1.5
Ref 4	6.1 ± 3.5	0.98 ± 0.64	0.069 ± 0.064	0.390 ± 0.044	270 ± 350	31 ± 43	0.040 ± 0.018	2.10 ± 0.48	^a 2.86 ± 0.45
Expo S1	7.0 ± 1.3	0.23 ± 0.11	0.055 ± 0.060	0.173 ± 0.093	84 ± 33	14.1 ± 5.9	0.238 ± 0.093	1.11 ± 0.06	2.69 ± 0.56
Expo S2	12.7 ± 1.8	2.1 ± 1.8	5.5 ± 3.4	1.3 ± 0.5	55.9 ± 6.4	65 ± 12	1.85 ± 0.25	1.31 ± 0.17	5.45 ± 0.56
Expo S3	57 ± 24	185 ± 73	96 ± 33	33 ± 34	740 ± 310	410 ± 300	8.7 ± 3.0	1.76 ± 0.22	14.7 ± 6.0
Expo S4 ^c	75.7 ± 0.6	179 ± 1	94.0 ± 0.4	66.3 ± 0.1	288 ± 38	690 ± 110	8.39 ± 0.88	2.27 ± 0.04	10.5 ± 0.2
Expo S5	9.7 ± 1.4	0.83 ± 0.30	6.2 ± 3.6	1.2 ± 0.4	113 ± 49	41 ± 15	0.83 ± 0.27	1.49 ± 0.45	4.4 ± 1.3
Expo S6	6.7 ± 1.2	1.4 ± 1.0	1.11 ± 0.76	1.55 ± 0.78	41.4 ± 9.3	17.9 ± 4.7	0.443 ± 0.082	2.32 ± 0.21	6.0 ± 1.3
Expo E7	49 ± 25	0.81 ± 0.34	1.13 ± 0.61	2.10 ± 0.65	219 ± 92	230 ± 170	7.9 ± 4.8	1.43 ± 0.58	3.2 ± 1.8
Expo E8	14.3 ± 1.8	0.76 ± 0.33	0.75 ± 0.67	1.25 ± 0.39	75.9 ± 9.9	60 ± 26	1.80 ± 0.56	2.15 ± 0.30	4.0 ± 1.1
Ехро Е9	5.7 ± 3.5	0.91 ± 0.64	0.46 ± 0.52	1.08 ± 0.37	44 ± 11	31 ± 19	0.67 ± 0.38	2.88 ± 0.76	4.7 ± 1.6
Max S1	8.0 ± 4.0	0.78 ± 0.78	0.116 ± 0.82	0.69 ± 0.16	380 ± 350	^a 64 ± 51	0.050 ± 0.017	2.22 ± 0.41	^a 4.62 ± 0.72
Max E2 ^b	51 ± 36	0.83 ± 0.54	0.194 ± 0.066	0.42 ± 0.17	690 ± 310	163 ± 1	1.3 ± 1.2	2.15 ± 0.69	5.05 ± 0.53
Max E3	8.0 ± 4.0	0.68 ± 0.52	0.120 ± 0.093	0.64 ± 0.15	380 ± 350	43 ± 44	0.052 ± 0.019	2.17 ± 0.45	^a 4.1 ± 1.2
Max E4	11.9 ± 7.0	0.51 ± 0.21	0.34 ± 0.29	0.65 ± 0.21	360 ± 320	54 ± 40	0.20 ± 0.19	2.18 ± 0.44	^a 3.99 ± 0.74
Max E5	11.8 ± 5.5	0.67 ± 0.45	0.40 ± 0.31	0.65 ± 0.21	350 ± 320	53 ± 40	0.23 ± 0.19	2.37 ± 0.71	^a 5.4 ± 1.0

N/A (Non-applicable) aux écarts-types dans les cas où une seule mesure a été prise

a n = 9 b n = 6 c n = 3

4.1.3 Carbone organique dissous et phosphore total

4.1.3.1 Carbone organique dissous

Le carbone organique dissous (COD) demeure relativement faible et constant pour tous les sites échantillonnés, variant en moyenne de 1.1 à 2.9 mg/L, avec pour seule exception le site Ref 3 présentant une valeur de 4.2 ± 0.9 mg/L. Pour autant que les analyses puissent révéler, ce site ne présentait aucune caractéristique particulière pouvant justifier cette différence, et c'est le seul paramètre où Ref 3 se distingue.

4.1.3.2 Phosphore total

Le phosphore total (PT) est également relativement constant, variant en moyenne de 2.0 à 6.3 μg/L, typiques d'eaux oligotrophes, à l'exception des deux sites Expo S3 et S4 avec respectivement 14.7 et 10.5 μg/L. Ces sites ont la particularité de recevoir de l'eau usée non traitée provenant d'un ancien déversement (abordé à la section 3.1.3.1). Dans tous les cas, ces valeurs demeurent en deçà des critères de qualité de l'eau du Québec qui sont de 30 μg/L pour les cours d'eau ne s'écoulant pas vers un lac, et 20 μg/L s'ils s'écoulent vers un lac sans problématique environnementale (Berryman, 2006).

4.1.4 Anions

4.1.4.1 Chlorure

Le chlorure aux sites témoins Ref 1, 2 et 3 variaient en moyenne de 20.7 à 24.8 μ M. Les concentrations à tous les sites issus de Mesamax (soit Ref 4 et Max S1, E2, E3, E4 et E5) sont très élevées en comparaison aux sites témoins. Cependant les écart-types apparaissent également élevés (par exemple; 270 ± 350 μ M à Ref 4). La raison est que les valeurs de la quatrième campagne d'échantillonnage diffèrent grandement des trois précédentes. En effet, en excluant les échantillons d'août 2015 (où Ref 4 \approx 970 μ M), la moyenne (n=9) pour Ref 4 devient \approx 35 ± 14 μ M. Il en va de manière similaire pour les cinq autres sites d'échantillonnage à Mesamax, bien que les concentrations de la campagne de juillet 2015 soient légèrement supérieures à celles de 2014. Étant donné que cette hausse drastique affecte autant les échantillons d'effluent que les témoins, le

traitement de l'eau n'est pas à remettre en cause. Le seul événement notable survenu à la campagne d'août 2015 est un événement de pluie intense qui s'est maintenu tout au long de la journée d'échantillonnage à Mesamax. La littérature rapporte des concentrations en chlorure dans l'eau de pluie allant de 0.12 à 4.21 mg/L (~3.4 à 119 μM) dans une étude aux États-Unis, et allant de 6 à 1241 μÉq/L (6 à 1241 μM) dans une étude s'étalant sur plus de 15 ans au Royaume-Uni (Neal et Kirchner, 2000, Root et al., 2004). Les deux études mentionnent la concentration de l'eau marine dans la pluie pour justifier les valeurs les plus élevées. L'hypothèse aurait pu s'appliquer aux résultats du Nunavik étant donné que la mine se situe 150 km au sud de la Baie d'Hudson. Cependant, une pluie dense est tombée en août 2014 lors de la journée d'échantillonnage des sites Expo S6, E7, E8 et E9 et les résultats ne montrent pas de hausse significative de chlorure pour cette campagne. Dans tous les cas, il serait surprenant qu'une telle augmentation soit liée à des apports naturels du bassin versant. Un des changements significatifs entre les installations minières de 2014 et de 2015 est qu'en octobre 2014, un pont a été construit au-dessus d'une rivière se jetant directement en amont du site Ref 4 (Nunavik-Nickel, 2014c). La localisation de ce pont est visible sur la figure 4, où se trouve le cercle bleu à droite des installations de Mesamax. Ce pont avait pour but de permettre l'accès au futur site minier souterrain Allammag. Sa construction a débuté en mars 2015 et s'est continuée durant tout l'été 2015. Le site d'Allammag est représenté à droite sur la figure 4 et se situe en amont de la rivière où a été échantillonné Ref 4. Les activités anthropiques associées à la circulation routière sur le pont ainsi qu'à la construction de site minier en amont ont pu entrainer divers contaminants dans les cours d'eau.

Les autres sites se démarquant au niveau des concentrations d'ions chlorure sont les sites contaminés par l'ancien déversement, soit Expo S3 et S4 (respectivement 743 et 288 μM), ainsi que les sites directement à la sortie des effluents Expo (Expo E7) et Mesamax (Max E2) (respectivement 219 et 693 μM). Ces concentrations supérieures aux sites témoins sont probablement dues aux produits de traitement de l'eau. Par exemple, la station Mesamax utilisait du chlorure ferrique comme agent précipitant et coagulant. Aux sites en aval de l'effluent, les concentrations de chlorure diminuent rapidement sans cependant atteindre les concentrations des sites témoins. Au Québec,

le MDDELCC a établi que le critère de qualité de l'eau est de 250 mg/L (~7050 μM) de Cl̄, soit plus de neuf fois la valeur du site le plus concentré au Nunavik (MDDELCC, 2016c).

4.1.4.2 Nitrate

Aux sites témoins Ref 1, 2 et 3, la concentration en nitrate demeure autour de 3.3-7.0 μM. À l'instar du chlorure, le nitrate au site Ref 4 présente une valeur élevée avec un grand écart-type (31 ± 43 µM). Les triplicatas de la campagne d'août 2015 étaient de l'ordre de 117 µM pour le site Ref 4. La moyenne des trois campagnes précédentes seules est de 2.4 ± 0.2 µM. Les sites de Max S1, E3, E4 et E5 sont du même ordre que le site témoin de Mesamax Ref 4. Bien que des concentrations jusqu'à 1.2 mg/L (~200 μM) de NO₃ aient été mesurées dans l'eau de pluie dans l'est des États-Unis, de telles teneurs en nitrate sont reconnues pour être dues à la pollution atmosphérique d'origine anthropique (industries, transport) (Porter, 2000). Cette hypothèse est très peu probable dans le cas du Nunavik étant donné sa localisation isolée. De plus, une pluie riche en nitrate d'origine anthropique est habituellement acide et aurait acidifié l'eau de surface, ce qui n'est pas le cas des échantillons de Mesamax d'août 2015. Cependant, la circulation routière sur le pont construit en octobre 2014 ainsi que la construction du site minier Allammag en amont du site Ref 4 pourraient être responsables des valeurs mesurées en 2015 plus élevées que l'année précédente. Les deux sites directement à l'effluent d'Expo et de Mesamax, ainsi que les deux sites contaminés présentent des concentrations de nitrate élevées; 231 µM à Expo E7, 163 µM à Max E2, 409 µM à Expo S3 et 694 µM à Expo S4. Dans les cas des effluents, les concentrations diminuent rapidement aux sites en aval, sans pour autant atteindre le niveau des sites témoins. L'échantillonnage de sites supplémentaires plus en aval aurait pu permettre d'observer la distance à laquelle l'effet de dilution abaisse la teneur en nitrate jusqu'à son niveau de référence. Quant aux sites Expo S3 et S4, situés à proximité des installations minières, le nitrate pourrait provenir des résidus d'explosifs, ces derniers contenant souvent du nitrate d'ammonium et du nitrate de sodium (Gouvernement du Canada, 2015). Le critère de qualité du MDDELCC pour la prévention de la contamination de l'eau est de 10 mg/L (~ 161 μM) (MDDELCC, 2016f), et n'était pas respecté aux sites

directement à la sortie des effluents de Expo et Mesamax (Expo E7 et Max E2) ni aux deux sites très contaminés (Expo S3 et S4).

4.1.4.3 Sulfate

Les sites témoins Ref 2, 3 et 4 présentent des concentrations en sulfate de 0.01 à 0.04 mM. Le site Ref 1 est plus élevé avec 0.34 mM. Étant physiquement très similaire au site Ref 2, et localisé à proximité de ce dernier, rien en apparence ne semble justifier cette différence outre la variabilité naturelle. L'eau de surface du site Max E2 situé directement à l'effluent de Mesamax est relativement concentrée en sulfate avec 1.3 ± 1.2 mM. Cependant, la concentration en sulfate diminue rapidement aux sites en aval. Une fois de plus, les sites à Mesamax présentent de grands écarts-types en raison de la campagne d'août 2015. À l'effluent d'Expo, la concentration la plus élevée se trouve directement à la sortie de l'effluent, soit Expo E7 avec 7.9 ± 4.8 mM, puis diminue progressivement en aval sans pour autant rejoindre les concentrations des sites témoins. La source du sulfate à ces sites est probablement les produits de traitement des eaux usées, notamment du sulfate ferrique, des complexes sulfureux et de l'acide sulfurique. L'ancien déversement de la halde à stérile a résulté en un petit lac (décrit en 3.1.2 et visible sur la figure 5) qui crée un ruisseau sur lequel se trouve le site Expo S3 et qui s'écoule vers la rivière directement au site Expo S4. C'est à ces deux sites vraisemblablement contaminés que les concentrations de sulfate les plus élevées ont été mesurées (~8.5 mM). Le MDDELCC a établi que les critères de qualité de l'eau douce concernant le sulfate étant dépendant de la concentration en chlorure et de la dureté de l'eau (Iowa DNR, 2009, MDDELCC, 2016g). Pour la plupart des sites du Nunavik, la concentration en sulfate ne doit pas dépasser 500 mg/L (~5.2 mM). Quatre sites requièrent des critères de qualité différents, soit Expo S3, S4, E7 et Max E2, avec comme critère respectif 2000, 2000, 1067 et 1164 mg/L de SO₄². Les sites du Nunavik n'ont jamais excédé les critères gouvernementaux lors des analyses dans le cadre de ce projet.

4.1.5 **Cations**

4.1.5.1 Cations mineurs

L'aluminium, le manganèse et le fer suivent tous une tendance similaire pour les échantillons du Nunavik. Les sites témoins se situent autour de 0.7-1.1 µM d'Al, 0.01-0.07 µM de Mn et 0.4-1.4 µM de Fe(III). Tous les sites échantillonnés à Mesamax se situent près de ces valeurs pour les trois cations. Seuls les sites les plus éloignés (Max E4 et E5) présentent une variabilité naturelle légèrement supérieure en manganèse. Les concentrations à l'effluent Expo sont légèrement supérieures par rapport aux sites témoins mais cette différence est mineure. Une fois de plus, les sites Expo S3 et S4 se démarquent de façon notable (ainsi que Expo S2 dans une moindre mesure) avec des concentrations moyennes de 179-185 µM d'Al, 94-96 µM de Mn et 33-66 µM de Fe(III). Ces concentrations élevées proviennent probablement de l'écoulement résiduel de l'ancien déversement de la halde à stérile, dont les eaux non-traitées peuvent s'avérer être très concentrées en métaux et cations.

Pour l'aluminium, les critères de qualité du MDDELCC sont de 0.1 mg/L ($\sim 3.7 \mu\text{M}$) pour la prévention de la contamination en milieu aquatique, et de 1.5 mg/L ($\sim 56 \mu\text{M}$) pour la toxicité aigüe de l'effluent. Seuls les sites Expo S3 et S4 dépassent largement ces critères avec des valeurs plus de trois fois plus élevées (MDDELCC, 2016a). Pour le manganèse, le critère de qualité varie en fonction de la dureté (généralement différente à chaque site). Cependant, le critère le plus sévère est de 0.26 mg/L ($\sim 4.7 \mu\text{M}$) et presque tous les sites le respectent, à l'exception d'Expo S2, S3, S4 et S5. En fonction de leur dureté, leur critère de qualité à respecter serait respectivement de $\sim 51 \mu\text{M}$, $\sim 118 \mu\text{M}$, $\sim 118 \mu\text{M}$ et $\sim 64 \mu\text{M}$ pour la protection de la vie aquatique (effet chronique) (MDDELCC, 2016e). Ainsi, malgré certaines valeurs élevées, aucun site n'excède les critères de qualité environnementale. Pour le fer, le critère pour la prévention de la contamination est de 0.3 mg/L ($\sim 5.4 \mu\text{M}$) et le critère pour la protection de la vie aquatique (effet chronique) est de 1.3 mg/L ($\sim 23 \mu\text{M}$) (MDDELCC, 2016d). Tous les sites respectent ces critères à l'exception d'Expo S3 et S4.

4.1.5.2 Cations majeurs

Les cations majeurs ; magnésium, calcium, sodium et potassium, suivent une tendance similaire. Aux sites témoins, les concentrations varient de 0.02-0.25 mM de Mg, 0.03-0.17 mM de Ca, 24-37 µM de Na et 0.3-6.1 µM de K. Les écarts-types aux sites de Mesamax sont particulièrement élevés. De manière générale, les concentrations des campagnes d'échantillonnage d'août de 2014 et de 2015 sont supérieures aux campagnes des mois de juillet. Cette augmentation intra-annuelle pourrait être due à l'apport des produits de traitement des eaux usées, par exemple le sulfure de sodium comme agent précipitant. Ainsi, elle serait peu observable en juillet étant donné que les dates d'échantillonnage étaient rapprochées de la date de début du rejet d'effluent minier à Mesamax en 2015. Dans le cas des sites à l'effluent Expo, Expo E7, directement à la sortie de l'effluent, est celui présentant les concentrations les plus élevées de cations majeurs (1.1 mM de Mg, 1.1 mM de Ca, 408 µM de Na et 49 µM de K). Le site Expo E8, en aval présente des valeurs inférieures suite à un effet de dilution, pour atteindre des valeurs se rapprochant des sites témoins rendues au site Expo E9 situé encore plus loin en aval. Les sites Expo S3 et S4 sont les plus concentrés en cations majeurs, suivis par les sites Expo S2 et S5. Ces sites reçoivent l'écoulement d'une fuite antérieure d'eau non-traitée, qui est probablement la source de ces concentrations très élevées (5.6 mM de Mg, 1.4 mM de Ca, 254 µM de Na et 76 µM de K au site Expo S4). Seul le sodium présente sa valeur la plus élevée au site Max E2 (760 ± 700 μM), directement à l'effluent de Mesamax. L'écart-type élevé montre une grande variation dans les valeurs, principalement entre 2014 et 2015. Une explication possible est l'usage d'hydroxyde de sodium en 2015 qui a été tentée, puis cessée, lorsque les concentrations requises pour la précipitation étaient très élevées.

De manière générale, le sodium est peu corrélé aux anions chlorure et sulfate, avec des valeurs de R^2 respectives de 0.31 et 0.23. Comme montré sur la figure 10, le sodium présente une corrélation intéressante avec l'anion nitrate ($R^2 = 0.64$), qui a été mentionnée à la section 4.1.4.2 comme composante d'explosif. Cependant, il est à noter que les cations majeurs suivent une tendance similaire, ce qui mène à l'observation d'une corrélation avec l'anion NO_3 pour chacun. Ainsi, la valeur du R^2 est

de 0.65 et 0.66 respectivement avec le Mg et le K, et atteint 0.82 avec le Ca, dont les résultats sont présentés à la figure 25 de la section 4.5.4.

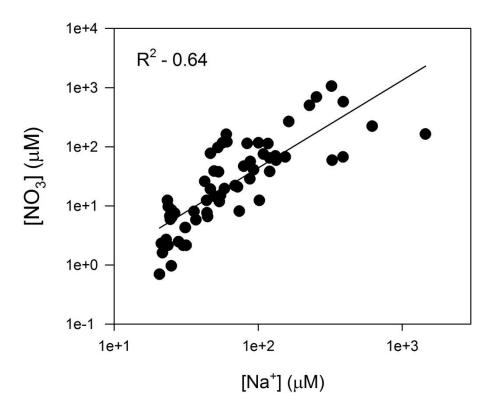


Figure 10 : Corrélation entre les concentrations de l'ion nitrate et du cation majeur Na dans l'eau de surface

Le MDDELCC ne mentionne aucun critère de qualité concernant les cations majeurs. Cependant, il mentionne qu'un milieu sera moins sensible à l'acidification lorsque la concentration de CaCO₃ est supérieure à 8 mg/L (~ 1.96 mM) et plus sensible lorsque la concentration est inférieure à 4 mg/L (~0.98 mM) (MDDELCC, 2016b). Tous les sites se trouvent dans cette seconde situation à l'exception d'Expo S3, S4 et E7, qui se situent dans la tranche entre 4 et 8 mg/L.

4.1.5.3 Métaux traces

Les concentrations de nickel, de cuivre et de cadmium aux sites témoins se tiennent autour de 0.03- $0.1~\mu\text{M}$ de Ni, 0.03- $0.05~\mu\text{M}$ de Cu et 0.2-0.5~nM de Cd. Il est possible d'observer une augmentation des concentrations aux effluents, plus particulièrement à

celui d'Expo où les valeurs atteignent à Expo E7 6.2 µM de Ni, 0.5 µM de Cu et 13.5 nM de Cd. Ces concentrations décroissent vers l'aval sans pour autant retrouver des valeurs de référence. Dans le cas de l'effluent de Mesamax cependant, il y a une très légère (mais non-significative) augmentation vers l'aval. Outre la variabilité naturelle, aucune activité anthropique ne peut justifier cette tendance. Les sites Expo S2, S3, S4 et S5, situés à proximité des installations minières présentent des concentrations de loin supérieures à celles des sites témoins, atteignant jusqu'à 508 µM de Ni, 221 µM de Cu et 436 nM de Cd. Le déversement antérieur d'eau non-traité est vraisemblablement la cause de ces valeurs extrêmes.

Les critères de qualité pour le nickel, le cuivre et le cadmium dans l'eau de surface selon la directive 019 sur l'industrie minière sont indiqués dans le tableau 9 (MDDELCC, 2012). Dans le cas des effluents Expo et Mesamax, les critères sont respectés pour les trois métaux. Les concentrations de ces métaux doivent également rencontrer les OER spécifiques aux deux effluents (Nunavik-Nickel, 2014c). Ces critères, plus sévères, sont également indiqués dans le tableau 9. Les résultats de cette étude tendent à montrer que seuls les quatre sites témoins respectent ces OER pour les trois métaux (avec pour seule exception le site Ref 4 qui dépasse le critère du cadmium).

Tableau 9 : Critères de qualité de l'eau pour le nickel, le cuivre et le cadmium selon le MDDELCC et les objectifs environnementaux de rejet (OER) du projet Nunavik-Nickel (2014)

	Directive	OER	OER
	019	Expo	Mesamax
	μΜ	μΜ	μΜ
Nickel	8.6 x10 ⁰	1.5 x10 ⁻¹	1.3 x10 ⁻¹
Cuivre	4.8 x10 ⁰	2.5 x10 ⁻²	2.1 x10 ⁻²
Cadmium	4.5 x10 ⁻²	5.5 x10 ⁻⁴	4.4 x10 ⁻⁴

4.1.6 Spéciation des métaux en solution

Le tableau 10 indique les différentes espèces sous lesquelles se présentent le nickel, le cuivre et le cadmium dans les rivières échantillonnées du Nunavik. Les proportions de métaux liés à de la MOD sont divisées en deux colonnes : une pour l'acide fulvique (AF) et une pour l'acide humique (AH). Tous les pourcentages sont la moyenne des quatre campagnes d'échantillonnage à chacun des 18 sites (n=12). La somme des fractions équivaut à 100 dans la majorité des cas. Les quelques écarts sont dus au fait d'avoir effectué une moyenne des résultats de 12 échantillons. Ces estimations de la proportion des espèces ont été obtenues avec le logiciel informatique WHAM VII présenté à la section 0.

Tableau 10 : Pourcentage moyen des quatre campagnes d'échantillonnage pour les espèces de Ni, de Cu et de Cd en fonction des sites (n=12 à moins d'indication contraire)

	Ni ²⁺	Ni-AF	Ni-AH	NiSO ₄	NiHCO ₃ ⁺	NiCO ₃
Sites	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ref 1	87	5	2	4	2	0
Ref 2	80	15	5	0	1	0
Ref 3	80	16	5	0	2	1
Ref 4	92	6	2	1	1	0
Expo S1	91	2	1	3	3	1
Expo S2	86	0	0	13	0	0
Expo S3	71	0	0	28	0	0
Expo S4 ^a	73	0	0	27	0	0
Expo S5	89	1	0	9	1	0
Expo S6	90	2	0	5	3	1
Expo E7	73	0	0	10	4	12
Expo E8	86	1	0	11	2	0
Expo E9	89	7	2	7	2	0
Max S1	92	5	2	1	2	0
Max E2 ^b	84	2	1	13	1	0
Max E3	92	6	2	1	2	0
Max E4	91	5	2	3	2	0
Max E5	91	5	2	4	2	0

Sites	Cu ²⁺ (%)	Cu-AF (%)	Cu-AH (%)	CuSO₄ (%)	CuHCO ₃ ⁺ (%)	CuCO ₃ (%)	CuOH ⁺ (%)
Ref 1	4	69	27	0	1	0	0
Ref 2	2	69	29	0	0	0	0
Ref 3	2	71	27	0	0	0	0
Ref 4	3	69	27			0	0
Expo S1	11	67	24 0 3		0	0	
Expo S2	82	7	2	2 14 1		0	0
Expo S3	67	2	1	1 32 1		0	0
Expo S4 ^a	72	0	0	0 28 0		0	0
Expo S5	67	36	12	8	15	1	3
Expo S6	36	49	15	2	11	1	1
Expo E7	33	33	10	4	9	5	1
Expo E8	34	47	15	4	9	1	1
Ехро Е9	17	66	22	1	5	0	1
Max S1	4	68	27	0	1	0	0
Max E2 ^b	22	58	20	4	3	0	0
Max E3	5	68	26	0	2	0	0
Max E4	7	68	24	0	2	0	0
Max E5	7	69	24	0	2	0	0
Sites	Cd ²⁺ (%)	Cd-AF (%)	Cd-AH (%)	CdSO ₄ (%)	CdHCO ₃ ⁺ (%)	CdCO ₃ (%)	CdCl ⁺ (%)
Sites Ref 1	Cd ²⁺ (%) 84	Cd-AF (%) 6	Cd-AH (%) 2	CdSO ₄ (%)	CdHCO ₃ ⁺ (%)	CdCO ₃ (%)	CdCl ⁺ (%) 0
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ref 1	(%) 84	(%) 6	(%) 2	(%) 4	(%) 0	(%)	(%) 0
Ref 1 Ref 2	(%) 84 76	(%) 6 19	(%) 2 6	(%) 4 0	(%) 0 0	(%) 0 0	(%) 0 0
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4	(%) 84 76 87	(%) 6 19 21	(%) 2 6 6	(%) 4 0 0	(%) 0 0 0	(%) 0 0 0	(%) 0 0 0
Ref 1 Ref 2 Ref 3	(%) 84 76 87 88	(%) 6 19 21 8	(%) 2 6 6 3	(%) 4 0 0 1	(%) 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0	(%) 0 0 0 4
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1	(%) 84 76 87 88 90	(%) 6 19 21 8 3	(%) 2 6 6 3 1	(%) 4 0 0 1 4	(%) 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 4 1
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3	(%) 84 76 87 88 90 82	(%) 6 19 21 8 3 0	(%) 2 6 6 3 1	(%) 4 0 0 1 4 18	(%) 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 4 1
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2	(%) 84 76 87 88 90 82 61	(%) 6 19 21 8 3 0	(%) 2 6 6 3 1 0 0	(%) 4 0 0 1 4 18 36	(%) 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 4 1 0 3
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3 Expo S4 ^a	(%) 84 76 87 88 90 82 61 67	(%) 6 19 21 8 3 0 0	(%) 2 6 6 3 1 0 0	(%) 4 0 0 1 4 18 36 32	(%) 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 4 1 0 3
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3 Expo S4 Expo S4 Expo S5 Expo S6	(%) 84 76 87 88 90 82 61 67 85	(%) 6 19 21 8 3 0 0 1	(%) 2 6 6 3 1 0 0 0	(%) 4 0 0 1 4 18 36 32 13	(%) 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 4 1 0 3 1
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3 Expo S4 Expo S5	(%) 84 76 87 88 90 82 61 67 85	(%) 6 19 21 8 3 0 0 1 2	(%) 2 6 6 3 1 0 0 0 1	(%) 4 0 0 1 4 18 36 32 13 7	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 4 1 0 3 1 0
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3 Expo S4 Expo S5 Expo S6 Expo S6	(%) 84 76 87 88 90 82 61 67 85 89 53	(%) 6 19 21 8 3 0 0 1 2 1	(%) 2 6 6 3 1 0 0 0 1 0	(%) 4 0 0 1 4 18 36 32 13 7 41	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 4 1 0 3 1 1 0 1
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3 Expo S4 Expo S5 Expo S6 Expo S6 Expo E7 Expo E8	(%) 84 76 87 88 90 82 61 67 85 89 53 80	(%) 6 19 21 8 3 0 0 1 2 1 1	(%) 2 6 6 3 1 0 0 0 1 0 0	(%) 4 0 0 1 4 18 36 32 13 7 41 18	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 4 1 0 3 1 1 0 1
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3 Expo S4 Expo S5 Expo S6 Expo S6 Expo E7 Expo E8 Expo E9	(%) 84 76 87 88 90 82 61 67 85 89 53 80 85	(%) 6 19 21 8 3 0 0 1 2 1 1 9	(%) 2 6 6 3 1 0 0 0 1 0 0 3	(%) 4 0 0 1 4 18 36 32 13 7 41 18 11	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 4 0	(%) 0 0 4 1 0 3 1 1 0 1 0 0
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3 Expo S4 Expo S5 Expo S6 Expo S6 Expo E7 Expo E8 Expo E9 Max S1	(%) 84 76 87 88 90 82 61 67 85 89 53 80 85 88 83	(%) 6 19 21 8 3 0 0 1 2 1 1 9 7	(%) 2 6 6 3 1 0 0 0 1 0 3 2	(%) 4 0 0 1 4 18 36 32 13 7 41 18 11	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 4 0 0 0	(%) 0 0 4 1 0 3 1 1 0 1 0 0 6
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3 Expo S4 Expo S5 Expo S6 Expo S6 Expo E7 Expo E8 Expo E9 Max S1 Max E2 ^b	(%) 84 76 87 88 90 82 61 67 85 89 53 80 85 88	(%) 6 19 21 8 3 0 0 1 2 1 1 9 7 2	(%) 2 6 6 3 1 0 0 0 1 0 3 2 1	(%) 4 0 0 1 4 18 36 32 13 7 41 18 11 1 8	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 4 1 0 3 1 1 0 0 6 5
Ref 1 Ref 2 Ref 3 Ref 4 Expo S1 Expo S2 Expo S3 Expo S4 Expo S5 Expo S6 Expo S6 Expo E7 Expo E8 Expo E9 Max S1 Max E2 ^b Max E3	(%) 84 76 87 88 90 82 61 67 85 89 53 80 85 88 83 88	(%) 6 19 21 8 3 0 0 1 2 1 1 9 7 2 7	(%) 2 6 6 3 1 0 0 0 1 0 3 2 1 2	(%) 4 0 0 1 4 18 36 32 13 7 41 18 11 1 8 1	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	(%) 0 0 4 1 0 3 1 1 0 0 6 5

^a n = 3

^b n = 6

4.1.6.1 Nickel

Les résultats indiquent qu'une importante fraction du nickel total se trouve sous forme d'ion libre Ni²⁺, avec des proportions variant de 71 à 92%. Ces valeurs ne sont pas surprenantes étant donné qu'en milieu aquatique, pour un pH inférieur à 8, le nickel est majoritairement retrouvé son forme d'ion hydraté (Ni(H₂O)₆)²⁺ (Eisler, 1998). Deux des huit sites présentant les plus faibles pourcentages de Ni²⁺ sont les sites témoins Ref 2 et Ref 3, où les proportions de nickel lié à de la matière organique sont les plus élevées (15-16% à l'AF et 5% à l'AH). Ensuite, Expo E9 présente le troisième plus haut pourcentage de nickel lié à l'acide fulvique avec 7%. Ensemble, Ref 2, Ref 3 et Expo 9 font partie des trois sites où les valeurs de COD sont les plus élevées (> 2.7 mg/L). Les six autres sites aux plus faibles pourcentages de Ni²⁺ correspondent aux sites ayant les plus grandes concentrations en SO₄² (1.3 à 8.7 mM) c'est-à-dire Expo S2, S3, S4, E7, E8 and Max E2. À ces sites, au moins 10% des espèces consiste en du NiSO₄⁰. Quant aux carbonates, seul le site Expo E7 présente des pourcentages notables de NiCO₃ avec 12% (comparé à < 2% pour les autres sites) et de NiHCO₃. Cela peut s'expliquer par le fait qu'Expo E7 est le seul site avec un pH basique (pH 7.7 ± 0.9), ce qui favorise la présence d'ion carbonate CO₃²⁻ en comparaison aux pH inférieurs. Dans le même ordre d'idée, ce site présente le plus haut pourcentage de l'espèce NiHCO₃⁺ (4%). À l'inverse, les trois sites aux pH les plus acides (< 4.9 pour Expo S2, S3 et S4) sont les seuls affichant 0% de l'espèce HCO₃⁺, en raison du fait que ce pH est moins favorable à la présence d'ion bicarbonate (Agion, 2016). Les espèces NiOH⁺, Ni(OH)₂ et NiCl⁺ (absentes du tableau) étaient présentes à des concentrations inférieures à 1%.

4.1.6.2 Cuivre

Les proportions des différentes espèces de cuivre varient grandement d'un site à l'autre (par exemple, la proportion de Cu²⁺ varie de 2 à 82%). Aux quatre sites témoins (Ref 1 à 4), les espèces dominantes sont celles du cuivre lié à de la MOD (~70% à l'AF et ~28% à l'AH), limitant à moins de 5% le pourcentage de cuivre libre. Une tendance similaire s'observe aux sites de Mesamax à l'exception du site Max E2, qui présente 22% de cuivre libre. Ce site se démarque principalement par sa concentration en SO₄²⁻ de 5 à 25 fois plus élevée que les autres sites de Mesamax. Du point de vue de la

répartition des espèces, Max E2 est le seul site ayant une proportion notable de CuSO₄ (4%). Les sites Expo S2, S3 et S4 supportent cette idée car ils présentent également des concentrations élevées en sulfate, ainsi que les pourcentages les plus élevés en CuSO₄ (14 à 32%), les plus élevés en Cu²⁺ (67 à 82%) et les plus faibles de Cu-AF/AH (< 7%). L'acidité de l'eau à ces trois sites n'est pas à négliger dans les facteurs pouvant limiter la liaison des métaux à la MOD. En effet, les protons peuvent entrer en compétition avec le cuivre aux sites de liaison de la MOD. La série de sites Expo S5, S6, E7, E8 et E9 est caractérisée par la présence de complexe carbonaté CuHCO₃⁺ (5 à 15%). Un pH légèrement plus élevé par rapport aux autres sites pourraient expliquer la plus grande présence d'ions carbonates disponibles pour complexer le Cu. À ce sujet, au site le plus basique, Expo E7, se trouve le pourcentage le plus élevé de CuCO₃ (5%). Les espèces Cu(CO₃)₂²⁻, Cu(OH)₂ et CuCl⁺ (absentes du tableau) étaient présentes à des concentrations inférieures à 1%.

4.1.6.3 Cadmium

La littérature indique que la forme d'ion libre du cadmium domine en eau douce, et est toxique pour les organismes aquatiques en raison, notamment, de sa capacité à faire compétition aux sites de fixation du calcium (CCME, 2014). Pour la majorité des sites du Nunavik, le Cd²⁺ est la forme dominante avec des pourcentages allant de 76 à 90%. Trois sites font exceptions, soit Expo S3, S4 et E7 avec respectivement 61%, 67% et 53%. Ces sites sont ceux ayant les concentrations de SO₄²⁻ les plus élevés (7.9 à 8.7 mM) et présentent les pourcentages de CdSO₄ les plus élevés avec respectivement 36%, 32% et 41%. De manière similaire, les sites Expo S2 et E8 présentent 18% de CdSO₄ et correspondent aux deux autres sites avec les concentrations de sulfates les plus élevées (respectivement 1.8 et 1.9 mM). La complexation de cadmium avec la MOD demeure relativement faible (< 10% à l'AF et < 4% à l'AH). Deux sites font exceptions, soit Ref 2 et Ref 3 avec ~20% Cd-AF et 6% Cd-AH. Comme il a été mentionné précédemment, ces sites présentent des concentrations de COD supérieures aux autres sites échantillonnés, à l'exception d'Expo E9. Ce dernier présente des pourcentages de Cd-AF/AH inférieurs aux sites Ref 2 et 3, mais néanmoins légèrement supérieurs aux autres sites dans le cas de l'AF.

L'autre forme identifiée dans le tableau, bien que d'abondance moindre, est le CdCl⁺. Sept sites (Expo S3 et tous les sites échantillonnés à Mesamax incluant Ref 4) affichent un pourcentage allant de 2 à 6%, alors qu'il demeure inférieur dans les autres cas. Ces sites ont comme particularité que la concentration d'ion chlorure est de 13 fois supérieure à celle des sites témoins (>269 µM vs ~20 µM). Ces concentrations de Cl⁻ peuvent justifier les pourcentages de CdCl⁺ obtenus, mais ne sont pas jugées critiques pour les organismes aquatiques d'eau douce selon la loi canadienne sur la protection de l'environnement (Gouvernement du Canada, 1994, Zirino et Yamamoto, 1972). Seul Expo S4 fait exception à la tendance avec une concentration élevée de chlorure (288 µM) et seulement 1% de CdCl⁺. Alors que tous les sites affichent 0% pour les espèces CdHCO₃⁻ et CdCO₃⁰, le site Expo E7 présente 1% et 4%. Une fois de plus, cela peut être dû au fait que ce site est celui dont le pH est le plus basique, favorisant la présence d'ion carbonate. Les espèces Cd(CO₃)₂²⁻, CdCl₂, CdOH⁺ et Cd(OH)₂ (absentes du tableau) étaient présentes à des concentrations inférieures à 1%.

4.2 Analyse du périphyton au Nunavik

Des cinq métaux projetés à la base (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn), seuls le cuivre, le cadmium et le nickel ont été conservés. Le zinc a été retiré des métaux analysés en raison d'une contamination récurrente des échantillons. En effet, certains blancs de terrain présentaient des concentrations supérieures à celles des sites échantillonnés et ce, malgré des précautions supplémentaires prises la seconde année. Le second métal retiré a été le plomb, car ses concentrations dans l'environnement étaient si faibles que celles mesurées sur le terrain étaient du même ordre que celles des blancs. Les valeurs des blancs de terrain pour les cinq métaux se retrouvent dans l'Annexe B. À noter que le seuil alpha a été fixé à 0.05 pour juger si un résultat est significatif ou non.

Le tableau 11 présente les concentrations en cuivre, en nickel et en cadmium dans le périphyton aux quatre campagnes d'échantillonnage au Nunavik. Il est suivi de la figure 11 qui présente les mêmes données, illustrées sous forme d'histogrammes.

Tableau 11 : Concentration moyenne et écart-type (n=3) en cuivre, nickel et cadmium dans le périphyton à chaque site aux campagnes d'échantillonnage de 2014 et 2015

Sites	Cu	<u> </u>		Ni		Cd		С	u	<u> </u>	Ni	Cd	
	μmol	l/g	μn	nol/g	nı	mol	/g	μm	ol/g	μm	ol/g	nmol/g	
Campagne #1 - juillet 2014							Campagne #2 - août 2014						
Ref 1	0.61 ±	0.26	1 60	± 0.72	3.6	±	1.7	0.58 ±	L 0 10	1 02	+ 0 11	1.64 ± 0.49	
Ref 2				± 0.45	3.12	±	0.45	1	± 0.55			0.89 ± 0.42	
Ref 3				± 0.65	8.05	±	0.76		± 0.43		± 7.4	41 ± 17	
Ref 4		0.64		± 0.94	4.6	±	1.2		± 0.57		± 0.87	6.1 ± 1.7	
Expo S1	1.37 ±	0.21	3.3	± 1.0	5.88	±	0.61	2.17 ±	± 0.34	4.2	± 1.2	4.7 ± 1.2	
Expo S2	7.8 ±	1.5	5.76	± 0.81	2.60	±	0.22	7.73 ±	± 0.07	3.82	± 0.17	2.43 ± 0.43	
Expo S3	107 ±	7	22.3	± 0.3	8.42	±	0.62	370 ±	£ 44	24.1	± 2.8	14.8 ± 1.9	
Expo S4			Non-é	chantillo	nné					Non-éch	nantilloni	né	
Expo S5	152 ±	43	18.9	± 1.2	7.3	±	1.3	87.6 ±	± 5.4	15.67	± 0.27	6.31 ± 0.15	
Expo S6					8.7	±	1.6	19.2 ±			± 7.8	23.9 ± 0.3	
Expo E7				± 1.3	19.1	±	2.6	•	± 1.7		± 61	16.8 ± 4.9	
Expo E8				± 8.4	14.5	±	3.0	1	± 7.5		± 28	13.5 ± 3.2	
Expo E9	8.4 ±			± 2.8	11.5	±	4.6	3.7 ±			± 5.5	10.7 ± 6.9	
Max S1	1.40 ±			± 0.20	4.27	±	0.78	2.5 ±				17.1 ± 8.6	
Max E2				chantillo				Non-échantillonné					
Max E3	1.20 ±			± 1.0	6.6	±	1.8		± 0.49		± 2.7	12.6 ± 4.6	
Max E4	0.99 ±				3.75	±	0.65		± 0.18		± 1.4	5.98 ± 0.15	
Max E5	1.60 ±	0.79	6.1	± 5.6	6.0	±	2.5	1.30 ±	± 0.35	5.64	± 0.57	5.88 ± 0.88	
		Cam	pagne	#3 - jui	llet 201	5		Campagne #4 - août 2015					
				_									
Ref 1	$0.98 \pm$				1.97	±	0.34		± 0.77			2.43 ± 0.42	
Ref 2	1.03 ±			± 0.06		±	0.027	•	± 0.45			1.21 ± 0.11	
Ref 3	$0.53 \pm$			± 4.5	8.2	±	1.7	0.413 ±			± 1.0	2.08 ± 0.64	
Ref 4	$3.82 \pm$			± 0.15	2.31	±	0.49	1.92 ±				3.41 ± 0.17	
Expo S1				± 1.0	4.89	±	0.79		± 1.0		± 0.20	4.9 ± 1.1	
Expo S2	7.6 ±			± 0.89	1.89	±		3.8 ±			± 1.0	1.90 ± 0.23	
Expo S3	61.0 ±	3.9		± 8.1	4.34	±	0.15	1	± 3.3			1.51 ± 0.34	
Expo S4	70 .	24		chantillo		_	4 7	19.5			± 0.33	1.9 ± 0.1	
Expo S5	70 ±			± 6.2	7.4		1.7	21.3 ±			± 0.3	2.92 ± 0.53	
Expo S6				± 18	17.1		4.8	21.7 ±			± 1.4	9.8 ± 1.1	
Expo E7				± 8.3	7.63	±	1.70	29.0 ±			± 8.2	7.4 ± 1.9	
Expo E8 Expo E9				± 5.7	7.60 4.53	±	0.93 0.91	37.5 ±	£ 3.6 £ 0.28		± 0.1	4.26 ± 0.36 3.35 ± 0.24	
Max S1	0.97 ± 1.81 ±				4.53 3.99	±	0.56	:	£ 0.26 £ 0.08		± 0.30	4.6 ± 1.0	
Max E2	7.4 ±			± 0.03 ± 2.1			0.38	:	± 0.06 ± 27		± 0.11	4.6 ± 1.0 38 ± 19	
Max E2	1.4 ± 1.12 ±						0.36		± 2 <i>1</i> ± 1.6		± 07 ± 3.9	8.30 ± 0.73	
Max E4	1.12 ± 1.54 ±			± 0.00 ± 1.0	3.21	±	0.27		± 1.0		± 3.9 ± 7.5	6.30 ± 0.73 6.2 ± 1.6	
Max E5	2.46 ±				4.10		0.92		± 0.26		± 7.5 ± 3.3	5.58 ± 0.74	
WIGH EU	2.10 ±	0.01	∠. ⊤⊤	_ 0.77	1.10	-	υ. 1 -	1.01	2 0.20	5.0	_ 0.0	0.00 ± 0.17	

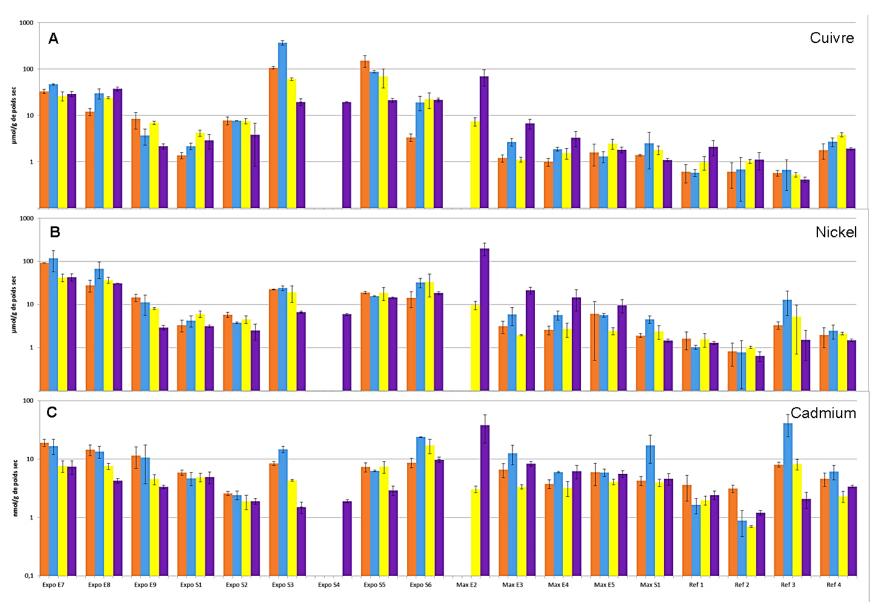


Figure 11 : Histogramme des concentrations moyennes (n=3) en cuivre (A), nickel (B) et cadmium (C) dans le périphyton

*Les histogrammes présentent pour chaque site les concentrations des quatre campagnes d'échantillonnage. Chaque campagne est d'une couleur distincte soit, en ordre chronologique, orange pour la première campagne de 2014, bleu pour la seconde campagne de 2014, jaune pour la première campagne de 2015 et mauve pour la seconde campagne de 2015. Les résultats sont présentés en µmol/g de poids sec pour le cuivre (A) et le nickel (B), et en nmol/g de poids sec pour le cadmium (C). Les sites Max E2 et Expo S4 ont été ajoutés respectivement à la troisième et quatrième campagne, justifiant pourquoi il n'y a pas quatre bandes vis-à-vis ces sites.

4.2.1 Sites Expo

Les sites Expo S sont les six sites potentiellement affectés par les activités anthropiques des installations Expo, bien qu'ils n'en reçoivent pas les effluents miniers. De manière générale, le périphyton collecté aux sites Expo S1 et S2, situés plus en aval de la rivière (vers le nord-est) présentent des concentrations moins élevées que les quatre autres sites, avec de 1.4 à 7.8 µmol Cu/g, de 2.5 à 6.0 µmol Ni/g et de 1.9 à 5.9 nmol Cd/g. Les sites Expo S3, S4 et S5 sont trois sites rapprochés les uns des autres recevant directement l'écoulement d'un déversement antérieur. Dans le cas du cuivre, c'est aux sites Expo S3 et S5 que les valeurs les plus élevées sont obtenues, tous sites confondus, atteignant 370 µmol/g à Expo S3 en août 2014. Le nickel et le cadmium, présentent également des valeurs relativement élevées à ces sites, notamment Expo S3 où elles atteignent 24.1 µmol Ni/g et 14.8 nmol Cd/g en août 2014. La raison pour laquelle le site Expo S3 est le site le plus contaminé des trois est qu'il est situé sur le ruisseau partant du déversement contaminé, et se jetant dans la rivière où se trouvent les sites Expo S4 et S5, environ 130 mètres plus loin, comme le montre la figure 6. Le site Expo S5 n'a été échantillonné qu'à la campagne d'août 2015, et présente des concentrations quelque peu supérieures à celles du site Expo S4. L'intérêt d'échantillonner Expo S5 à seulement quelques mètres du site Expo S4 était qu'un gradient de pH élevé les distinguait (voir la figure 9). Il était donc pertinent de se demander dans quelle mesure cela affectait l'accumulation des métaux dans le périphyton. En conclusion, les concentrations métalliques au site Expo S5 en comparaison à Expo S4 sont légèrement supérieures dans le cas du cadmium et plus élevée dans le cas du nickel (14.4 µmol Ni/g à Expo S5, comparé à 5.9 µmol Ni/g à Expo S4). Il n'y a aucune différence notable dans le cas du cuivre. Quant au site Expo S6, il est situé plus loin en aval de la rivière, à quelques mètres en amont de l'effluent

minier Expo. En 2015, une fuite dans le tuyau amenant l'effluent minier d'Expo rejetait ses eaux en amont du site Expo S6. Cependant, les concentrations métalliques dans le périphyton de la campagne de juillet 2014 sont nettement inférieures aux concentrations des trois autres campagnes. Les concentrations mesurées en août 2014 et en juillet 2015 sont les plus élevées, et très similaires entre elles (~20 µmol Cu/g, 32 µmol Ni/g et 20 nmol Cd/g). Alors que les concentrations élevées au site Expo S6 peuvent s'expliquer par la fuite du tuyau en juillet 2015, celles d'août 2014 peuvent se justifier par une grande quantité de sédiments provenant de l'abondante pluie ayant fait monter le niveau d'eau de la rivière, lessivant ainsi ses berges. Nous avons noté sur le terrain que les sédiments ont pu se mélanger au périphyton et être prélevés involontairement.

Les sites Expo E sont les trois sites en aval de l'effluent minier Expo. Systématiquement, il est possible d'observer un gradient de dilution partant de Expo E7, aux concentrations les plus élevées, situé à quelques mètres de l'effluent, jusqu'à Expo E9. Les concentrations aux sites Expo E7 et Expo E8 sont toutes plus élevées que celles des sites témoins, atteignant jusqu'à 47.4 µmol Cu/g, 118 µmol Ni/g et 16.8 nmol Cd/g en août 2014. À Expo E9, seule la campagne d'août 2015 a révélé des valeurs similaires aux sites témoins pour les trois métaux, ainsi que la campagne d'août 2014 dans le cas du cuivre. Les concentrations observées à Expo E9 lors des autres campagnes atteignaient 8.4 µmol Cu/g, 14.5 µmol Ni/g et 11.5 nmol Cd/g (valeurs de juillet 2014). Cela suggère que 1.4 km, soit la distance entre le point de rejet de l'effluent minier et le site Expo E9, ne permet pas à l'effluent de se diluer jusqu'à retrouver des concentrations dites naturelles, dans le cas spécifique de cette rivière dans les conditions où l'échantillonnage a eu lieu.

4.2.2 Sites Mesamax

Le site Max S1 est le site situé vis-à-vis les installations minières de Mesamax, mais qui ne reçoit pas son effluent minier. Les concentrations métalliques mesurées à Max S1 sont du même ordre que les sites témoins, à l'exception du cadmium lors de la campagne d'août 2014, avec 17.1 nmol Cd/g, soit près du triple de la concentration au site témoin. Le site Max E2, directement à la sortie de l'effluent minier de Mesamax, a

été ajouté uniquement en 2015. Il présente des concentrations nettement supérieures aux sites situés en aval (soit Max E3, E4 et E5), atteignant 70.1 µmol Cu/g, 201 µmol Ni/g et 38.2 nmol Cd/g en août. Le site Max E3 est situé à quelques mètres en aval de l'effluent minier, mais sa localisation fait en sorte qu'il ne reçoit pas systématiquement l'effluent en entier, en fonction du débit de la rivière. Aux campagnes de juillet 2014 et de juillet 2015, les sites Max E3, E4 et E5 présentaient des concentrations très similaires aux sites témoins. Ces faibles concentrations s'expliquent principalement par le fait que dans le cas de juillet 2014, les installations minières n'avaient pas commencé à rejeter l'effluent, et dans le cas de 2015, le rejet d'effluent minier était amorcé depuis seulement quatre jours. Dans le premier cas, le périphyton n'était tout simplement pas exposé à des métaux d'origine anthropique, et dans le second cas, il y était exposé depuis peu de temps. Il est possible que l'accumulation de métaux n'ait pas atteint un état stationnaire au moment de l'échantillonner. Quant aux campagnes d'août 2014 et d'août 2015, dans le cas des trois métaux, il est possible d'observer un gradient de concentration décroissant vers Max E5. Les valeurs mesurées à ce dernier site s'apparentent à celles des sites témoins, à l'exception du nickel en août 2015 avec 9.6 µmol Ni/g. Cela suggère que la distance de 1.5 kilomètre reliant l'effluent minier au site Max E5 est suffisante pour diluer l'effluent au point de retrouver des valeurs similaires aux sites témoins, dans le cas de cette rivière aux conditions des périodes d'échantillonnage de 2014 et 2015.

4.3 Relation entre concentrations de métal total, d'ion libre et de métal accumulé par le périphyton

Afin d'étudier la relation entre la concentration métallique dans le périphyton et la concentration dans l'eau de surface, un graphique log-log a été préparé. Cette représentation graphique a été choisie pour sa facilité à illustrer des concentrations étendues sur plusieurs ordres de grandeur. La concentration dans le périphyton est en ordonnée, en µmol/g de poids sec pour le cuivre et le nickel, et en nmol/g de poids sec pour le cadmium. La concentration dans l'eau de surface est en abscisse, en µmol/L pour le cuivre et le nickel, et en nmol/L pour le cadmium. Le coefficient de détermination (R²) « détermine à quel point l'équation de régression est adaptée pour décrire la

distribution des points », sa valeur optimale étant celle se rapprochant le plus de 1 (FUNDP, 2011). Le seuil alpha est fixé à 0.05 pour la détermination des résultats significatifs.

Comme il l'a été abordé précédemment, la biodisponibilité d'un métal se traduit généralement par la concentration de la forme de l'ion libre. La concentration en ion libre a été estimée à l'aide du logiciel WHAM VII et c'est cette concentration qui a été utilisée en abscisse pour effectuer les graphiques des figure 12, Figure 13 et Figure 15.

4.3.1 **Ion libre**

La figure 12, contenant les graphiques des trois métaux étudiés, présente les relations entre les concentrations mesurées dans le périphyton, les concentrations dissoutes du métal (cercles blancs) et sous la forme d'ion libre (cercles noirs). Trois graphiques apparaissent pour chaque métal. Les graphiques A, B et C contiennent toutes les données, les graphiques D, E et F se sont vu retirer les sites au pH inférieur à 6, et les graphiques G, H et I n'ont ni les sites au pH inférieur à 6, ni les sites exclus par la méthode de l'Él (la liste des sites se trouve à la section 3.3.4). Dans tous les cas, la relation s'améliore avec le retrait de ces points, constat qui s'observe par une valeur plus élevée de R².

Les graphiques A, B et C, rassemblant tous les points, tendent à montrer qu'il y a une relation entre la concentration métallique dans l'eau de surface et la bioaccumulation dans le périphyton. Bien que moins évidente à observer dans le cas du cadmium (figure 12C), le graphique du cuivre est quant à lui plutôt concluant (figure 12A).

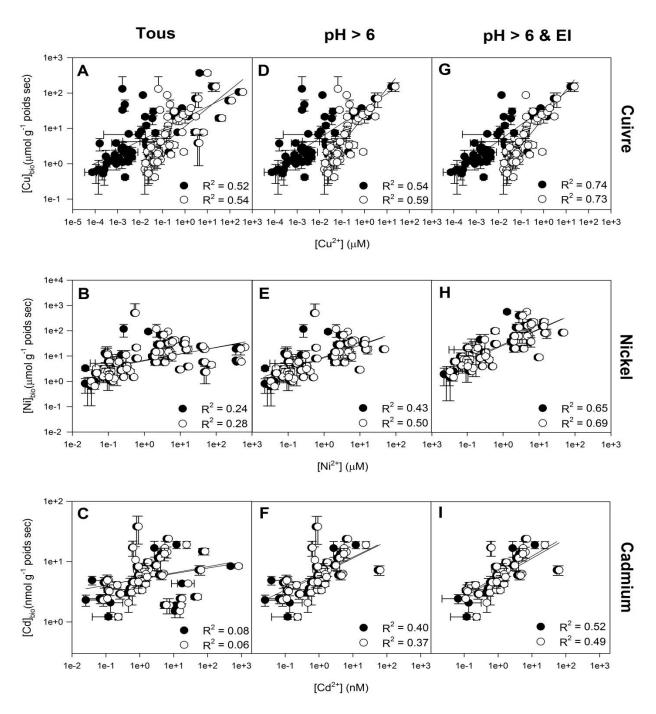


Figure 12 : Cuivre, nickel et cadmium contenus dans le périphyton en fonction de la concentration libre (cercles noirs) et totale (cercles blancs) dans l'eau de surface*

* Les graphiques de gauche (A, B et C) contiennent toutes les données, ceux du centre (D, E et F) excluent les sites au pH < 6, et ceux de droite (G, H et I) excluent les sites au pH < 6, et les sites ciblés par la méthode de l'ÉI. À noter que certaines bornes inférieures de l'écart-type ne sont pas représentées dû au fait que la conversion en échelle logarithmique entraine des nombres complexes.

Le fait que les graphiques D, E et F, dénués des points à pH < 6, présentent une relation nettement améliorée par rapport à ceux de gauche, suggère que le pH joue un rôle important dans la bioaccumulation des métaux dans le périphyton. Ces résultats sont cohérents avec ce qui a été vu dans la littérature et abordé aux sections 1.1.3 et 1.2.2. La concentration élevée en protons influence les interactions chimiques et biochimiques entre les composantes de la colonne d'eau et par le fait même, la bioaccumulation dans les organismes vivants. Les graphiques suggèrent qu'à pH faible, le périphyton accumule moins, possiblement par effet de compétition des protons aux sites de transport membranaire. Il faut cependant considérer que les sites les plus acides étaient ceux présentant généralement les concentrations en cations les plus élevées, rendant tous ces ions susceptibles d'entrer en compétition entre eux (sujet qui sera abordé plus amplement à la section 4.5).

Pour finir, les graphiques G, H et I sont ceux présentant les coefficients de détermination les plus élevés, ce qui est prévisible considérant que la méthode d'Él a retiré les valeurs extrêmes ne suivant pas la tendance des autres points. Bien que le retrait de ces points ne soit pas justifié outre que par la méthode statistique, cela permet de représenter plus aisément la tendance globale de la bioaccumulation des sites échantillonnés.

4.3.2 Relation entre les concentrations et les sites d'échantillonnage

La figure 13 montre le graphique du nickel contenu dans le périphyton en fonction de la concentration en nickel libre dans l'eau de surface, où aucune exclusion n'a été appliquée. Les symboles utilisés représentent les sites de provenance des données, soit Ref (Ref 1 à 4), Expo S (Expo S1 à S6), Expo E (Expo E7 à E9) et Max (Max S1 et Max E2 à E5). Les données provenant des sites témoins (Ref, cercles noirs) sont regroupés aux concentrations les plus faibles du graphique, ce qui supporte l'idée que les sites témoins ne semblent pas affectés par les activités anthropiques. Le long de la droite sont répartis les sites des effluents d'Expo (Expo E, triangles noirs) et de Mesamax (Max, triangles blancs). Cette tendance illustre bien le gradient de dilution dont il a été discuté précédemment. Les sites échantillonnés près des installations Expo (Expo S, cercles blancs) sont également répartis sur la droite mais en deux segments.

De 0.1 à 1 μ M se trouvent les points correspondant aux sites Expo S1 et S2, moins affectés par les activités de la mine, alors que les autres sites, plus contaminés, sont représentés entre 1 et 100 μ M.

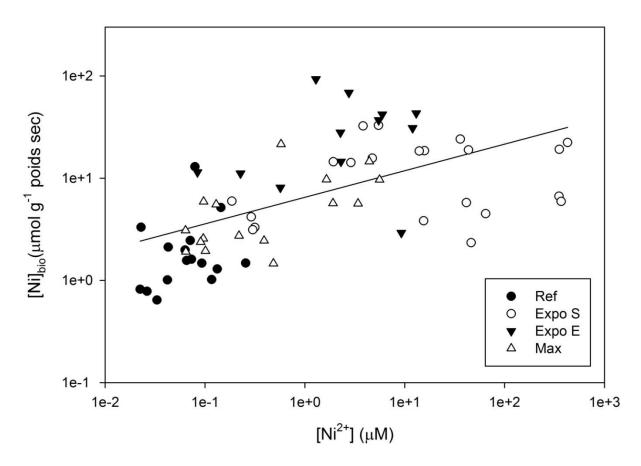


Figure 13 : Nickel contenu dans le périphyton en fonction du nickel libre dans l'eau de surface; symbolisé par le site de provenance (Ref, Expo S, Expo E et Max)

4.3.3 Métal total

Le but des graphiques de la figure 12 est également de comparer la différence entre l'ion libre et le métal total lorsque vient le temps d'observer la bioaccumulation dans le périphyton. Dans le cas du nickel (figure 12B, E et H) et du cadmium (figure 12C, F et I), les résultats sont très similaires tant en ce qui a trait au coefficient de détermination, qu'à la proximité des points sur le graphique. Ces résultats sont peu surprenants étant donné que, comme il l'a été présenté à la section 0, 71 à 92% du nickel et 53 à 90% du cadmium (à l'exception de trois sites) étaient présents sous la forme chimique d'ion libre

(à noter que dans le tableau, n=12, alors que dans les graphiques, n=3). Ces pourcentages très élevés n'entrainent donc pas un grand écart dans les résultats du graphique entre les concentrations totales et les concentrations des ions libres.

La figure 14 présente les graphiques du cuivre (figure 14A), du nickel (figure 14B) et du cadmium (figure 14C) qui montrent que la concentration en ion libre est corrélée avec la concentration totale du métal. Ce phénomène d'autocorrélation est particulièrement notable dans les cas du nickel et du cadmium, où les coefficients de détermination sont respectivement de 0.99 et 0.98. Dans le cas du cuivre (et des deux autres métaux dans une moindre mesure), ce sont les points aux concentrations les plus faibles qui présentent le plus de variations, ce qui supporte les observations décrites pour la figure 12.

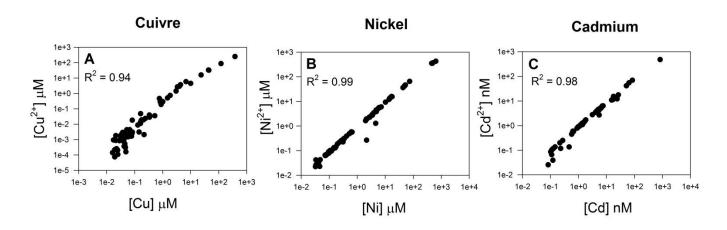


Figure 14 : Corrélation entre les concentrations d'ion libre et de métal total pour le cuivre, le nickel et le cadmium

Les graphiques du cuivre (figure 12A, D et G), quant à eux, présentent une nette distinction entre les cercles noirs (ion libre) et blancs (métal total), particulièrement aux concentrations inférieures à 0.1 µM, ce qui engendre l'importante différence de pente observable à l'œil. La pente est de 0.46 pour les résultats basés sur les concentrations totales, en comparaison à 0.78 pour les résultats référant au cuivre libre. Cette observation est cohérente avec le tableau 10 qui montre que les proportions les plus

faibles de Cu²⁺ étaient aux sites témoins et aux sites de Mesamax (2 à 7% à l'exception de Max E2). En effet, ce sont les formes liées à la MOD (acides fulvique et humique) qui dominent à ces sites. Ces deux ensembles de sites sont ceux présentant les concentrations totales de cuivre les moins élevées, expliquant pourquoi c'est à la base des graphiques qu'on observe la plus grande variabilité.

Dans le cas du cuivre (figure 12G) et du cadmium (figure 12C, F et I), considérer les concentrations de la forme de l'ion libre plutôt que la concentration totale du métal améliore légèrement la relation, en se fiant au R², ce qui corrobore avec les informations trouvées la littérature (Niyogi et Wood, 2004). Cependant, pour les trois métaux, la différence du coefficient de détermination entre les séries de données en noir et celles en blanc demeure faible (inférieure à 10%). Cela suggère que dans ce cas-ci spécifiquement, considérer les concentrations des ions libres plutôt que celle des métaux totaux a peu d'influence sur les conclusions touchant la bioaccumulation des métaux. Néanmoins, pour la suite des analyses, les résultats se baseront sur les concentrations du cuivre, du nickel et du cadmium sous la forme de l'ion libre.

4.4 Comparaison des relations à différentes latitudes

4.4.1 Présentation des données de Leguay et al.

Les concentrations de cuivre et de cadmium provenant de régions du sud du Québec (Abitibi, Estrie et Mauricie, voir section 1.4.1), utilisées pour les comparaisons des résultats dans le cadre de ce mémoire sont présentées dans l'annexe E. Ces données ont été gracieusement fournies par Sébastien Leguay, qui a travaillé sur ces sites (Leguay *et al.*, 2016). Le seuil alpha demeure fixé à 0.05 pour l'interprétation des résultats.

La figure 15 reprend les séries de points des graphiques de droite de la figure 12, soit les données du cuivre et du cadmium, ayant été épurées par la méthode d'Él et ne contenant que les sites au pH supérieur à 6. Seules les séries utilisant les concentrations en ion libre ont été reprises (cercles noirs). Le choix de ces séries s'est inspiré de la figure 3 de l'article de Leguay et al. où les sites au pH < 6 étaient absents

et les valeurs marginales (appelées « outliers ») étaient isolées (Leguay *et al.*, 2016). Les données de cette étude sont représentées graphiquement par les cercles blancs dans la figure 15 (n=3). Les graphiques de gauche de la figure 15 présentent un point par site par campagne d'échantillonnage au Nunavik (n=3) pour le cuivre et le cadmium. Les graphiques de droite présentent la moyenne des quatre campagnes au Nunavik (n=12, à l'exception de Max E2 où n=6 et Expo S4 où n=3) pour le cuivre. La figure 16 reprend exactement les informations de la figure 15 mais inclut les sites où l'eau de surface présentait un pH inférieur à 6, sites symbolisés par la forme de triangles dans les graphiques.

4.4.2 **Cuivre**

Dans la figure 15A, la série du cuivre du Nunavik semblent avoir une certaine continuité avec les données de Leguay et al. L'observation des points entre 10^{-3} et 10^{-4} µM de Cu^{2+} suggère que le périphyton du Nunavik accumule légèrement moins les métaux que le périphyton du sud du Québec, pour une même concentration dans l'eau de surface. Néanmoins, le graphique de la figure 15B, montrant les moyennes des concentrations de Cu^{2+} dans les cours d'eaux du Nunavik, présente une cohérence dans la bioaccumulation du cuivre dans le périphyton à différentes latitudes. Le coefficient de détermination ($R^2 = 0.78$) supporte cette idée.

Ce résultat est très prometteur car dans l'optique de créer une base de données de référence pour le biosuivi à partir du périphyton, que les données soient conséquentes à différentes latitudes permet l'applicabilité de l'outil sur un vaste territoire, dans ce casci, à travers la province. Cependant, la figure 16A et B montre que le pH joue un rôle sur la bioaccumulation, signifiant qu'il serait important de considérer ce paramètre dans la mise en place d'un outil de biosuivi. En effet, les sites où le pH était inférieur à 6 (symbolisés par des triangles) tendent à être situés sous les autres points des graphiques (symbolisés par des cercles) suggérant une bioaccumulation moindre à des pH plus acides. Cette observation s'applique autant pour le cuivre que pour le cadmium.

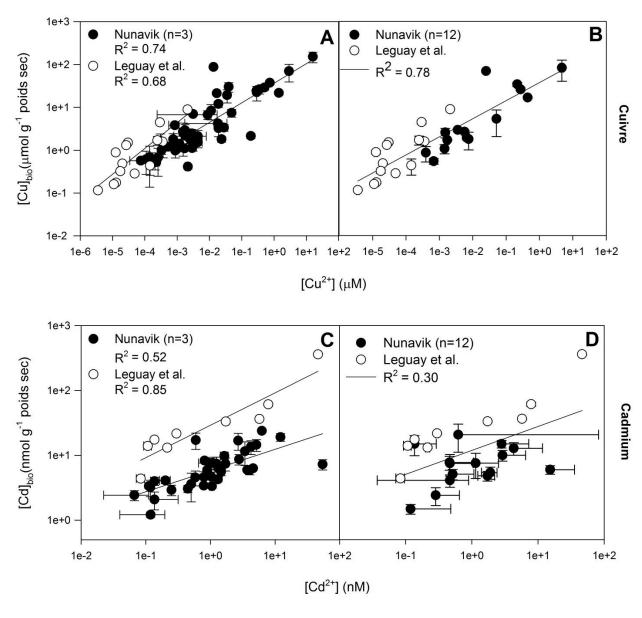


Figure 15 : Métal contenu dans le périphyton en fonction de la concentration libre dans l'eau de surface à n=3 et n=12*

* Chaque site des campagnes d'échantillonnage est représenté sur les graphiques de gauche où n=3. La moyenne des concentrations aux quatre campagnes est effectuée sur les graphiques de droite où n=12 pour le cuivre et le cadmium : Résultats du Nunavik (cercles noirs) et de Leguay et al. (cercles blancs) (Leguay et al., 2016). À noter que certaines bornes inférieures de l'écart-type ne sont pas représentées dû au fait que la conversion en échelle logarithmique entraine des nombres complexes.

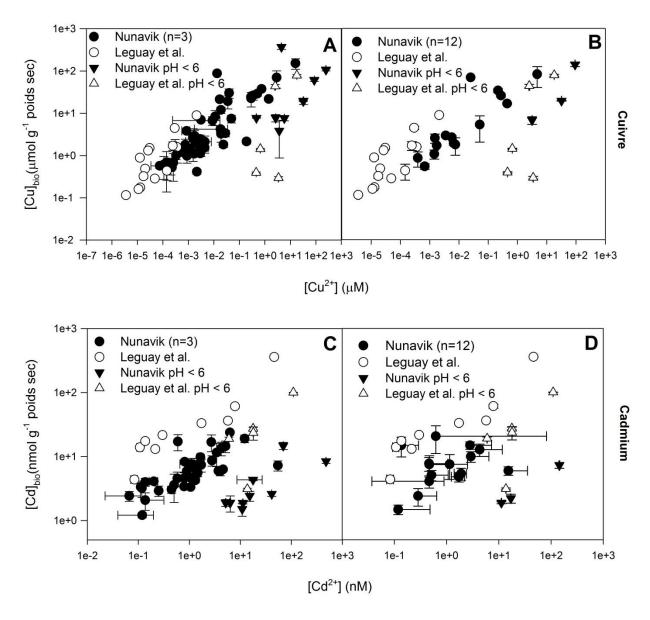


Figure 16 : Reprise de la figure 13 intégrant les sites dont l'eau de surface présentait un pH < 6 au Nunavik (triangles noirs) et dans l'étude de Leguay et al. (triangles blancs) (Leguay et al., 2016)*

* À noter que certaines bornes inférieures de l'écart-type ne sont pas représentées dû au fait que la conversion en échelle logarithmique entraine des nombres complexes

4.4.3 Cadmium

Le graphique du cadmium (figure 15C) montre que le Cd²⁺ dans l'eau de surface se trouvait dans la même gamme de concentrations au Nunavik que dans le sud du Québec. Par contre, pour une même concentration de Cd²⁺, le périphyton du Nunavik

accumule nettement moins le cadmium que son homologue du sud. Étant donné la bonne concordance observée pour le cuivre, il serait étonnant que des facteurs environnementaux (température, durée d'ensoleillement, paramètres physico-chimiques de l'eau) soient en cause. L'effet d'ions compétiteurs du cadmium présents en plus grande concentration dans l'eau de surface au Nunavik pourrait être en partie responsable. Ces derniers seront abordés plus amplement à la section 4.5.

Il est fort possible que les principales espèces composant le périphyton soient différentes entre les deux latitudes échantillonnées. Ainsi, la réponse du périphyton aux concentrations de cadmium dans la colonne d'eau pourrait différer selon sa composition. Hassett et al. ont observé des différences au niveau de la bioaccumulation du cadmium entre onze espèces d'algues en milieu contrôlé (Hassett et al., 1981). Le même type d'observation a été décrit avec des mycètes (champignons), des levures et différentes lignées de bactéries (Babich et Stotzky, 1978, Laddaga et al., 1985, Trevors et al., 1986). Sur l'ensemble de ces communautés constituant le périphyton, un changement dans sa composition pourrait mener à un comportement différent en présence de cadmium. Le cadmium étant toxique et non-essentiel aux organismes vivants composant le périphyton, ces derniers peuvent être plus ou moins sensibles à ce métal, selon qu'ils ont pu développer au fil de l'évolution divers mécanismes pour gérer ce métal afin d'en minimiser les effets nocifs. Cela expliquerait en partie les différentes réponses observées selon les espèces en présence de cadmium. Par ailleurs, le cuivre étant un métal essentiel, les organismes vivants présentent possiblement des systèmes d'intégration et de gestion du cuivre plus au point et uniforme d'une espèce à l'autre. Cela pourrait expliquer que la composition du périphyton affecte peu l'accumulation du cuivre.

Le graphique de la figure 15D, où n=12, est peu concluant car les variations intra et interannuelles sont très importantes, menant à des écart-types élevés et une série de données peu représentative.

4.5 Effet de compétition

Pour cette section-ci, le seuil alpha est fixé à 0.05 pour juger si les résultats sont significatifs ou non. Les figure 17, Figure 19, Figure 21 et Figure 23 montrent les possibles interactions pouvant influencer la bioaccumulation du cuivre, du nickel et du cadmium dans le périphyton collecté au Nunavik. En abscisse se trouve la concentration du potentiel compétiteur, alors que l'ordonnée présente le quotient de la concentration en métal (Cu, Ni ou Cd) dans le périphyton sur la concentration en métal libre dans l'eau de surface. Aucune exclusion de données n'a été appliquée à ces graphiques. À titre distinctif, les cercles blancs correspondent aux sites associés à un pH inférieur à 6, alors que les cercles noirs représentent tous les autres sites échantillonnés (n=3). Cette représentation graphique est inspirée de l'approche retenue par Leguay et al. (2016) qui visait à décrire les réactions de compétition des protons et des cations aux sites de transport membranaire (telles que décrites par les équations du MLB). Les figure 17, Figure 19, Figure 21 et Figure 23 sont immédiatement suivies par les figure 18, Figure 20, Figure 22 et Figure 24. Ces dernières visent à observer s'il y a une corrélation entre les concentrations des ions libres d'intérêt (Cu, Ni et Cd) et celles des potentiels compétiteurs testés. Pour ce faire, la concentration du compétiteur demeure en abscisse, et la concentration du Cu²⁺, du Ni²⁺ ou du Cd²⁺ est en ordonnée.

4.5.1 Protons et métaux traces

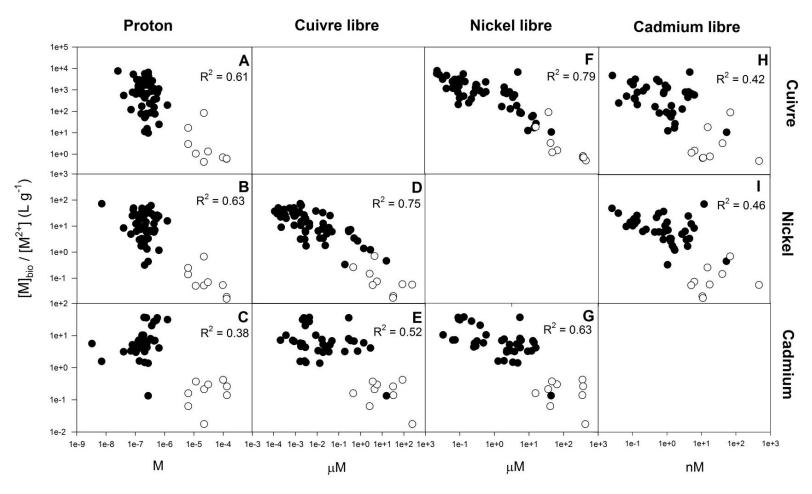


Figure 17 : Ratio du métal contenu dans le périphyton sur le métal libre pour le Cu, le Ni et le Cd en fonction des concentrations de H, de Cu, de Ni et de Cd, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6

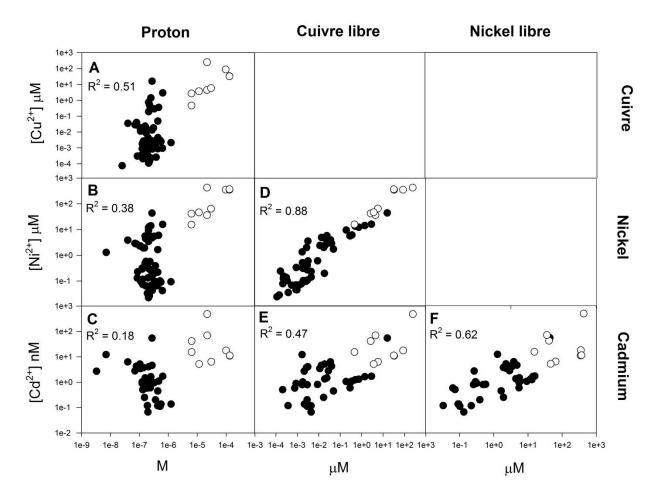


Figure 18 : Corrélation entre les concentrations libres des métaux (Cu, Ni, Cd) et des protons dans l'eau, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6

La figure 17 présente la relation entre la bioaccumulation et les protons (M), le Cu^{2+} (μ M), le Ni^{2+} (μ M) et le Cd^{2+} (nM). Les trois graphiques des protons (figure 17A, B et C) montrent une tendance très similaire. Aux valeurs de pH supérieures à 6 (> 10^{-6} M), les données sont regroupées dans un nuage noir vers les concentrations > 10^{1} L/g pour le cuivre, > 10^{-1} L/g pour le nickel et > 1 L/g pour le cadmium (à l'exception d'un point). Le nuage a une forme légèrement verticale, signifiant que pour des pH similaires, la bioaccumulation peut varier de plusieurs ordres de grandeur. Cela est probablement dû à des facteurs dont le graphique ne tient pas compte tels que la concentration d'autres compétiteurs. Dans leur publication « *Implications of pH manipulation methods for metal toxicity : Not all acidic environment are created equal* », Esbaugh et al. expliquent que les milieux acides ne s'équivalent pas nécessairement, car selon les conditions du milieu, les protons peuvent intervenir par effet de compétition et/ou de complexation via

les ions hydroxydes et carbonates (Esbaugh *et al.*, 2013). Aux pH plus acides (cercles blancs), la bioaccumulation est diminuée pour tous les sites (à l'exception de deux sites pour le Cu et le Ni), jusqu'à plusieurs ordres de grandeur pour certains sites en comparaison aux cercles noirs. Dans le cas du cuivre et du nickel (figure 17A et B), la distribution des cercles blancs tend vers une certaine linéarité, suggérant qu'à pH acide, la concentration en protons joue un rôle plus important dans la bioaccumulation de ces métaux. Cette observation ne s'applique pas au cadmium (figure 17C) où les cercles blancs présentent une distribution plus diffuse. La tendance générale des graphiques de la figure 17A, B et C suggère donc que les protons exercent un effet de compétition auprès des trois métaux, ce qui corrobore les informations retrouvées dans la littérature (voir sections 1.1.3 et 1.2.2) concernant le cuivre (Meador, 1991), le nickel (Worms et Wilkinson, 2007) et le cadmium (François *et al.*, 2007). Les graphiques de la figure 18A, B et C ne montrent qu'une faible corrélation entre la concentration en protons et celle des trois métaux d'intérêt.

La figure 17 montre également les interactions possibles entre les métaux traces d'intérêt. Les deux graphiques impliquant les interactions entre le cuivre et le nickel (figure 17D et F) semblent montrer une relation dans l'accumulation de ces deux métaux. Flouty et al. (2015) ont observé en laboratoire à pH 6 que chez l'algue *Chlamydomonas reinhardtii*, le Cu²⁺ est un important compétiteur du nickel, ayant même une affinité supérieure pour les sites de transport membranaire du nickel que ceux du cuivre lui-même. Cependant, les concentrations de ces métaux dans l'eau de surface et dans le périphyton se suivaient presque systématiquement à chaque site. En effet, la figure 18D montre une nette corrélation entre les concentrations libres de cuivre et de nickel en solution. Cela ne permet donc pas de dissocier la composante « effet de compétition » de la corrélation dans la composition métallique de l'eau et du périphyton.

Quant à l'effet du cadmium sur la bioaccumulation du cuivre et du nickel (figure 17H et I), la distribution est plutôt diffuse, ne suggérant qu'un faible effet de compétition de la part du Cd²⁺. Il est rapporté que le cadmium a très peu d'effet de la bioaccumulation du nickel (Worms et Wilkinson, 2007). Pour la même raison, le Cu²⁺ semble exercer peu d'effet de compétition sur la bioaccumulation du cadmium (figure 17E). Le graphique de la bioaccumulation du cadmium en fonction du Ni²⁺ (figure 17I) montre une tendance

assez linéaire, suggérant que le nickel exerce un effet de compétition sur le cadmium. D'autre part, des tests en laboratoire sur la diatomée d'eau douce *Navicula pelliculosa* suggèrent que le cadmium exploite un mode d'action pour la bioaccumulation différent du cuivre et du nickel (Nagai et De Schamphelaere, 2016). La figure 18 montre une corrélation entre les concentrations de cadmium et de nickel (figure 18E), et les concentrations de cadmium et de cuivre (figure 18F). Cela pourrait suggérer qu'il n'est pas possible de dissocier l'effet de compétition versus la corrélation des concentrations. Cependant, considérant que les concentrations de nickel et de cuivre sont fortement corrélées entre elles (figure 18D), mais que seul le nickel semble affecter la bioaccumulation du cadmium, cela renforce l'hypothèse que le nickel exerce un effet de compétition sur l'accumulation du cadmium.

4.5.2 Magnésium, manganèse et calcium

La figure 19 présente le magnésium, le manganèse, et le calcium (tous en µM) comme possibles compétiteurs de la bioaccumulation du cuivre, du nickel et du cadmium.

La distribution des points sur les graphiques du magnésium (figure 19A, B et C) suggère un possible effet de compétition sur les trois métaux, ce qui corrobore plusieurs observations dans la littérature pour le cuivre (Flouty et Khalaf, 2015, Wang *et al.*, 2012, Zhou et Kiff, 2007), et le cadmium (Noraho et Gaur, 1995). Pour le nickel, Deleebeck et al. mentionnent un effet de compétition du magnésium (étude en milieux laboratoire et naturel sur une algue verte) (Deleebeeck *et al.*, 2009) alors que Gopalapillai et al. proposent un effet non compétitif du magnésium (étude laboratoire sur une plante aquatique) (Gopalapillai *et al.*, 2013). Par ailleurs, la tendance générale des graphiques de la figure 20A, B et C suggèrent une corrélation entre la concentration de magnésium et celle des métaux d'intérêt, particulièrement avec le nickel (figure 20B) où R² = 0.81.

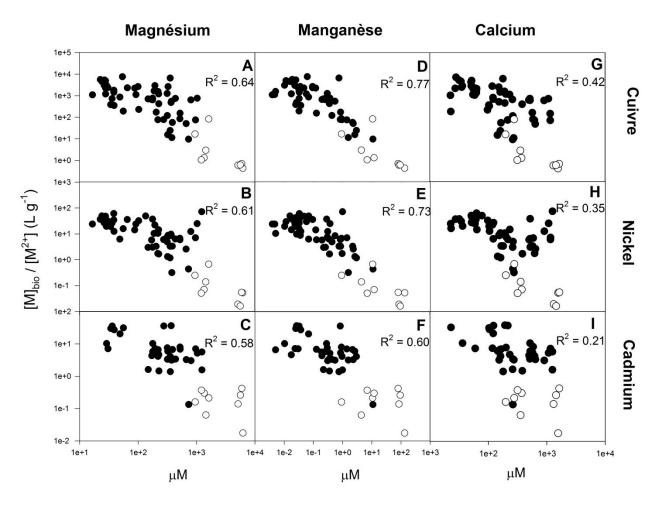


Figure 19 : Ratio du métal contenu dans le périphyton sur le métal libre pour le Cu, le Ni et le Cd en fonction des concentrations de Mg, de Mn et de Ca en solution, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6

Les graphiques concernant le manganèse (figure 19D, E et F) suggèrent que plus ce cation est présent en concentrations élevées, plus faible est la bioaccumulation des métaux d'intérêt. Cette observation est particulièrement notable pour le manganèse par rapport au cuivre (figure 19D) et au nickel (figure 19E). La relation de compétition du manganèse envers le cuivre a été proposée dès 1983 chez une diatomée marine (Huntsman et Sundu, 1983) et validée par la suite, notamment sur une biomasse fongique (Zhou et Kiff, 2007). Pour le cadmium, les études diffèrent à ce sujet. Il a été observé que le manganèse faisait compétition aux sites de transport du cadmium chez Scenedesmus vacuolatus, (Töpperwien et al., 2007) mais pas chez Chlamydomonas

reinhardtii (Lavoie et al., 2012c), deux espèces d'algue d'eau douce. Les graphiques de la figure 20D, E et F montrent une corrélation entre les concentrations des trois métaux d'intérêt et la concentration en manganèse. La corrélation est particulièrement évidente dans les cas du nickel (figure 20E où $R^2 = 0.93$) et du cuivre (figure 20D où $R^2 = 0.87$) dans une moindre mesure, il est donc difficile de dissocier l'effet de compétition et la corrélation entre les concentrations.

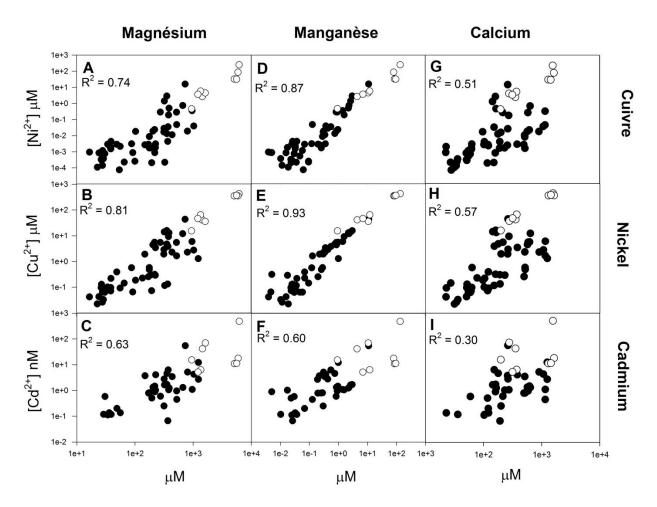


Figure 20 : Corrélation entre les concentrations des métaux (Cu, Ni, Cd) et des cations (Mg, Mn, Ca) dans l'eau, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6

La tendance générale des graphiques du calcium (figure 19G, H et I) suggère peu d'effet de compétition envers le nickel et le cadmium (R² respectifs de 0.42, 0.35 et 0.21). Dans le cas du cuivre (figure 19G), le graphique tend à montrer qu'une augmentation de la concentration de calcium pourrait réduire la bioaccumulation, mais

la relation n'est pas évidente. En effet, le graphique figure 19G montre qu'à des concentrations de 100 à 1000 μM, la bioaccumulation du cuivre s'étend sur quatre ordres de grandeur. Selon la littérature, le calcium pourrait être un cation compétiteur, autant pour le cuivre (Wang *et al.*, 2012) que le cadmium (Paalman *et al.*, 1994). Il semble que le calcium agisse sur le nickel avec un effet de compétition, mais cet effet est insuffisant pour expliquer l'ensemble des observations effectuées en condition de laboratoire sur la bioaccumulation et la toxicité du nickel (Gopalapillai *et al.*, 2013, He *et al.*, 2014). Par ailleurs, la figure 20G, H et I indique simplement une faible corrélation entre la concentration de calcium et celles des trois métaux d'intérêt.

4.5.3 Sodium, potassium, aluminium et fer (III)

La figure 21 présente le sodium, le potassium, l'aluminium et le fer (III) (tous en μ M) comme potentiels compétiteurs de la bioaccumulation du cuivre, du nickel et du cadmium.

Les cations monovalents, soit le sodium (figure 21A, B et C) et le potassium (figure 21D, E et F), ne semblent pas présenter d'effet de compétition à la bioaccumulation des trois métaux d'intérêt. Les graphiques montrent clairement qu'aux concentrations les plus élevées en sodium (~1000 μΜ) et en potassium (~100 μΜ), la bioaccumulation des métaux n'est pas particulièrement affectée. Les études consultées ne rapportent pas d'effet de compétition par ces cations pour le cuivre (Wang *et al.*, 2012, Zhou et Kiff, 2007), le nickel (Gopalapillai *et al.*, 2013) et le cadmium (Noraho et Gaur, 1995, Wang *et al.*, 2016). Cependant, dans le cas de la bioaccumulation du nickel, He et al. rapporte un effet (faible) par le sodium, mais aucun effet par le potassium (He *et al.*, 2015). La figure 22A, B et C ne montre pas de corrélation entre les concentrations des métaux d'intérêt avec celle de sodium. Quant au potassium, le cuivre et le nickel semblent très faiblement corrélés (figure 22D et E), ce qui n'est pas le cas du cadmium (figure 22F).

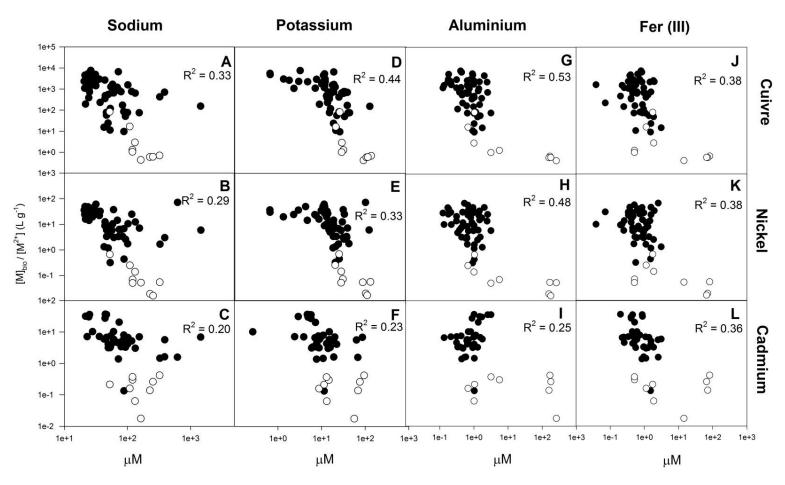


Figure 21 : Ratio du métal contenu dans le périphyton sur le métal libre pour le Cu, le Ni et le Cd en fonction des concentrations de Na, de K, d'Al et de Fe(III) en solution, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6

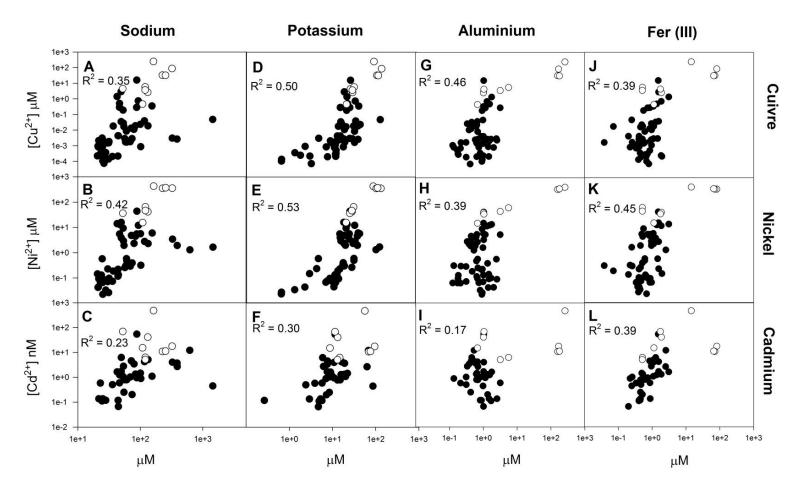


Figure 22 : Corrélation entre les concentrations des métaux (Cu, Ni, Cd) et des cations (Na, K, Al, Fe) dans l'eau, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6

Concernant l'aluminium (figure 21G, H et I) et le fer (III) (figure 21J, K et L), les six graphiques présentent une distribution similaire. Les points sont rassemblés entre les valeurs de 0,1 et 10 μM d'aluminium, et entre 0,1 et 10 μM de fer (III), à l'exception de quatre points isolés vers des concentrations plus élevées. Ces points isolés ne correspondent pas à une bioaccumulation systématiquement plus faible, ce qui suggère que l'aluminium et le fer (III) n'effectuent pas un effet de compétition sur le cuivre, le cadmium et le nickel pour cette série de résultats. Lavoie et al. n'ont pas observé de compétition du fer sur la bioaccumulation du cadmium (Lavoie et al., 2012c) mais Worms et al. mentionnent une forte compétition de l'aluminium sur la bioaccumulation du nickel (Worms et Wilkinson, 2007). Étant donné que les concentrations d'aluminium sont très rassemblées autour de 1 µM à l'exception des quelques points près de 200 µM, il est difficile d'établir des conclusions sans concentrations intermédiaires pour observer s'il y a une corrélation ou non. Cette problématique s'applique également au fer (III). Par ailleurs, la figure 22 ne montre pas de corrélation entre les concentrations des trois métaux d'intérêt et celles de l'aluminium (figure 22G, H et I) et du fer(III) (figure 22J, K et L).

4.5.4 Sulfate, nitrate et chlorure

La figure 23 présente le sulfate, le nitrate et le chlorure (tous en μM) en abscisse. Ces anions ne sont pas reconnus pour leur effet de compétition sur les métaux. Ils peuvent faire un effet de complexation, c'est-à-dire former un complexe avec les métaux, comme le sulfate avec le cuivre (Zhou et Kiff, 2007), le nickel (Gopalapillai *et al.*, 2013) et le cadmium (McLaughlin *et al.*, 1998). Cependant dans ce cas-ci, cet effet est déjà pris en compte par la présentation des données en fonction du métal libre, plutôt que total.

Les graphiques de la figure 23 pour le chlorure ne mettent en évidence aucune relation concernant la bioaccumulation (figure 23G, H et I), et aucune corrélation entre les concentrations mesurées (figure 24G, H et I) tant pour le cuivre, le nickel et le cadmium.

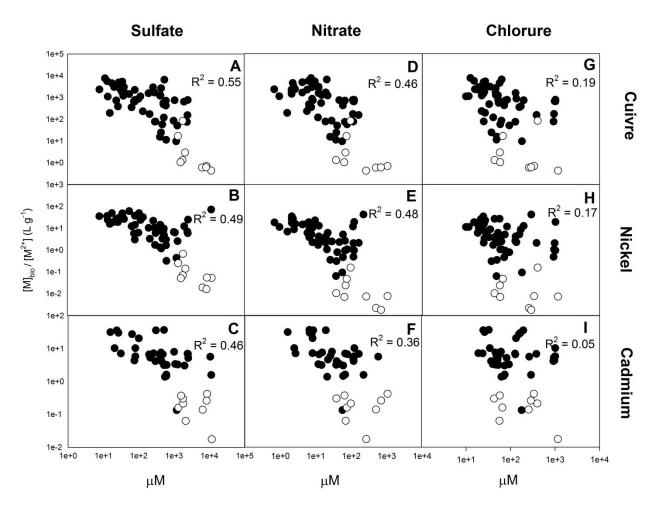


Figure 23 : Ratio du métal contenu dans le périphyton sur le métal libre pour le Cu, le Ni et le Cd en fonction des concentrations de sulfate, de nitrate et de chlorure en solution, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6

Quant au sulfate et au nitrate, les graphiques montrent qu'il semble y avoir une relation entre la bioaccumulation du cuivre, du nickel et du cadmium, et les concentrations de SO_4 et de NO_3 (figure 23A, B, C, D, E et F) avec des R^2 variant de 0.36 et 0.55. Cependant, la figure 24 suggère une corrélation entre les concentrations des trois métaux d'intérêt et les concentrations de SO_4 et de NO_3 (figure 24A, B, C, D, E et F) avec des R^2 variant de 0.42 à 0.72. De plus, la figure 25 présente la corrélation entre les concentrations en sulfate et nitrate, et les concentrations des cations calcium, potassium et magnésium. Les coefficients de détermination élevés (notamment R^2 = 0.82 pour le nitrate avec le calcium, et R^2 = 0.89 pour le sulfate avec le magnésium) suggèrent que les corrélations observées à la figure 23 étaient probablement la

réflexion de la corrélation entre le cuivre le nickel et le cadmium, avec les cations majeurs (figure 19 pour le calcium et le magnésium, et figure 21 pour le potassium). À titre informatif, la corrélation du sulfate et du nitrate avec le sodium et le pH a été testée. Les coefficients de détermination pour le sulfate étaient de 0.23 (sodium) et de 0.11 (pH). Pour le nitrate, ils étaient de 0.25 (sodium) et de 0.10 (pH) (figures non-présentées).

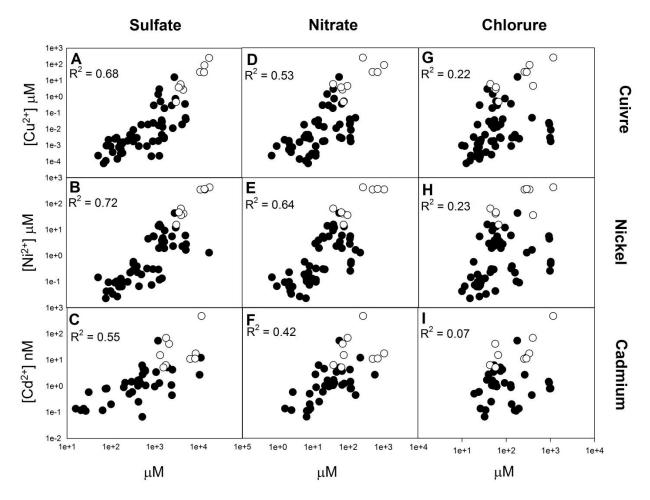


Figure 24 : Corrélation entre les concentrations des métaux (Cu, Ni, Cd) et des anions (SO $_4$, NO $_3$, Cl) dans l'eau, où les cercles blancs représentent les sites à pH < 6

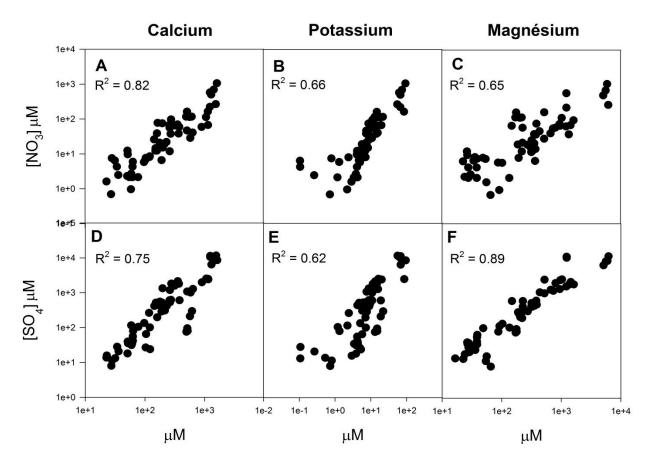


Figure 25 : Corrélation entre les concentrations des ions sulfate et nitrate, et des cations majeurs (Ca, K et Mg) dans l'eau de surface

5 CONCLUSIONS

5.1 Retour sur les objectifs et perspectives

Familiarisation avec les données

Retour : Cette première partie a été complétée avec succès. L'analyse des paramètres chimiques de l'eau de surface et des concentrations métalliques du périphyton a permis de se familiariser avec les résultats bruts et d'avoir une première vue d'ensemble. Les quatre campagnes d'échantillonnage ont fait constater la réalité du travail de terrain avec ses contraintes, sa variabilité (de causes naturelle et anthropique) et ses influences multifactorielles.

Perspective: Le fait que les résultats observés puissent avoir plusieurs causes possibles mène à la nécessité d'effectuer des tests en laboratoire afin de pouvoir contrôler l'environnement et faire varier un facteur à la fois. Ces études complémentaires permettraient de valider les observations réalisées sur le terrain dans le cadre de ce projet.

Recherche de corrélation

Retour: La création des graphiques a permis de valider qu'il y a bel et bien une corrélation entre la concentration métallique dans l'eau de surface, et la concentration accumulée dans le périphyton (bioaccumulation). De plus, il semble que dans les conditions du Nunavik, aux sites et aux moments de l'échantillonnage, les concentrations du nickel et du cadmium sous forme d'ion libre représentent la forme largement dominante de ces métaux dans l'eau de surface. Par conséquent, considérer la concentration de l'ion libre plutôt que la concentration totale du métal n'améliore pas la représentativité du graphique dans ces cas-ci. Concernant le cuivre, le coefficient de corrélation est peu influencé par la considération de l'ion libre versus de métal total, mais la pente du graphique diffère de façon importante. De plus, selon les sites, le cuivre se trouve lié à de la matière organique en proportion parfois très élevée (jusqu'à 98%).

Perspective: Surtout dans les cas du nickel et du cadmium, il serait intéressant d'échantillonner des milieux plus diversifiés où le Ni²⁺ et le Cd²⁺ sont présents en moins grande proportion (relativement à la concentration totale du métal) afin d'observer si considérer l'ion libre plutôt que métal total améliore la corrélation sur le graphique de la bioaccumulation.

Comparaison des résultats

Retour: La fusion des graphiques du Nunavik avec ceux obtenus par Leguay et al. mène à des conclusions différentes pour le cuivre et le cadmium. Dans le cas du cuivre, dans la gamme de concentration commune aux deux séries de données, les valeurs sont très près de se superposer. Cela suggère que pour une même concentration de cuivre dans l'eau de surface, le périphyton du Nunavik accumule presque autant que son homologue du sud du Québec (à pH > 6). Quant au cadmium, il semble que pour une même concentration dans l'eau de surface, le périphyton du Nunavik accumule nettement moins de cadmium.

Perspective : Premièrement, il serait intéressant d'échantillonner des sites dans le sud du Québec pour y analyser le nickel, et comparer les résultats obtenus avec ceux du Nunavik. Au moment de réaliser ce mémoire, une campagne d'échantillonnage a été menée à Sudbury en Ontario où se trouve une mine de nickel (projet de maîtrise de V. Laderrière).

Deuxièmement, il serait pertinent d'approfondir le cas du cadmium, et chercher la cause de la divergence entre les résultats du Nunavik et ceux de Leguay et al. Échantillonner à différentes latitudes pourrait permettre d'observer notamment s'il y a un gradient de bioaccumulation selon la latitude, ou si la disparité provient de différences dans la composition physicochimique de l'eau ou dans la composition du périphyton.

Troisièmement, bien que les résultats du cuivre soient très encourageants, fortifier la banque de données avec des campagnes d'échantillonnage supplémentaires permettrait de renforcer les conclusions obtenues. Ces campagnes pourraient être menées en milieux naturel et industriel, mais également agricole et urbain.

Quatrièmement, échantillonner plus de sites à pH < 6 serait important afin de répéter le processus d'analyse avec un plus vaste échantillonnage de sites acides. Cela permettrait d'observer quel type de relation apparait au niveau de la bioaccumulation en milieu acide. Ces analyses seraient d'autant plus importantes sachant que les effluents miniers peuvent être très riches en métaux et présenter un pH très faible.

Vérification de l'effet des cations et des protons

Retour: Le pH joue un rôle indéniable dans la bioaccumulation, et les résultats suggèrent également que le cuivre et le nickel s'influencent mutuellement, et que le nickel affecte la bioaccumulation du cadmium. Parmi les cations analysés, les trois principaux suggérant un effet de compétition sont, en ordre d'importance, le manganèse, le magnésium et le calcium. Dans tous les cas, il faut cependant demeurer prudent car il apparait souvent une corrélation entre les concentrations du cuivre, du nickel et du cadmium, et les concentrations des compétiteurs testés, ce qui peut biaiser les interprétations.

Perspectives: Comme il l'a été proposé au premier point, des analyses en milieu contrôlé (laboratoire) permettraient de préciser les interactions observées entre les différentes composantes chimiques de l'eau. Cela permettrait aussi de dissocier l'effet de compétition et l'effet de corrélation des concentrations. Par ailleurs, la chimie de l'eau n'est pas le seul facteur influençant la bioaccumulation des métaux. Il serait intéressant de considérer la composition du périphyton qui peut également jouer un rôle important à ce niveau.

5.2 Conclusion générale

Les résultats dans leur ensemble suggèrent que le périphyton serait un biomoniteur potentiel intéressant pour la contamination métallique dans les cours d'eau. Il sera pertinent de consolider la banque de données avec un maximum de résultats, pour ensuite développer un indice multimétrique de la contamination métallique en milieu aquatique. Il serait également profitable d'intégrer des résultats provenant de différents milieux (naturel, industriel, urbain, agricole...) et pour différents métaux (plomb, zinc,

arsenic...). De plus, les conclusions de ce projet suggèrent fortement de considérer le pH dans les paramètres d'un éventuel indice « périphyton » de contamination par les métaux afin d'en améliorer l'exactitude.

Une fois cet indice mis en place, l'idéal serait d'y faire adhérer tous les acteurs importants du suivi environnemental, soit les municipalités, les entreprises et le gouvernement provincial. Cette collaboration à grande échelle permettrait de bonifier la base de données avec un échantillonnage de milieux diversifiés et dispersés. Éventuellement, l'adaptation d'un indice à l'échelle du pays en ferait un outil utile pour les suivis environnementaux, et pourrait devenir une norme au niveau des études d'impact, des suivis environnementaux et d'évaluation de l'efficacité des efforts de restauration de sites contaminés.

6 RÉFÉRENCES

- Adema D. M. M. (1978) Daphnia magna as a test animal in acute and chronic toxicity tests. *Hydrobiologia* 59(2):125-134.
- Ancion P. Y., Lear G., Dopheide A. et Lewis G. D. (2013) Metal concentrations in stream biofilm and sediments and their potential to explain biofilm microbial community structure. *Environmental pollution* 173:117-124.
- Appenroth K.-J. (2010) Definition of "Heavy Metals" and their role in biological systems. *Soil Heavy Metals*, Sherameti & Varma A. (Édit.) Springer Berlin Heidelberg, 10.1007/978-3-642-02436-8_2. p 19-29.
- Aqion (2016) Carbonate species vs pH. (Hydrochemistry & Water Analysis), http://www.aqion.de/site/153 (Consulté le 12-01-2017)
- Arini A., Baudrimont M., Feurtet-Mazel A., Coynel A., Blanc G., Coste M. et Delmas F. (2011)

 Comparison of periphytic biofilm and filter-feeding bivalve metal bioaccumulation (Cd and Zn) to monitor hydrosystem restoration after industrial remediation: a year of biomonitoring. *Journal of Environmental Monitoring* 13(12):3386-3398.
- Arini A., Feurtet-Mazel A., Morin S., Maury-Brachet R., Coste M. et Delmas F. (2012) Remediation of a watershed contaminated by heavy metals: a 2-year field biomonitoring of periphytic biofilms. *Science of the Total Environment* 425:242-253.
- Augusto S., Máguas C. et Branquinho C. (2013) Guidelines for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses A review. *Environmental pollution* 180:330-338.
- Babich H. et Stotzky G. (1978) Effects of cadmium on the biota: Influence of environmental factors. *Advances in applied microbiology* 23:55-117.
- Baker B. J. et Banfield J. F. (2003) Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology* 44(2):139-152.
- Bates S. S., Tessier A., Campbell P. G. C. et Buffle J. (1982) Zinc adsorption and transport by Chlamydomonas variabilis and Scenedesmus subspicatus (Chlorophycae) grown in semicontinuous culture. *Journal of Phycology* 18(4):521-529.
- Beaubien C. (2015) *Toxicité de deux lanthanides (La, Ce) sur l'algue verte Chlorella fusca*. Maître ès sciences (M.Sc.) (Institut National de la Recherche Scientifique). 128 p(Consulté le 03-03-2015)
- Beliaeff B. et Burgeot T. (2002) Integrated biomarker response: A useful tool for ecological risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(6):1316-1322.
- Berryman D. (2006) Établir des critères de qualité de l'eau et des valeurs de référence pour le phosphore, selon les éco-régions: opportunité, faisabilité et premier exercice exploratoire. Gouvernement du Québec. Rapport remis à Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. Dans *Direction du suivi de l'état de l'environnement* (Développement durable, Environnement et Parcs, Québec), p 52.
- Bibby R. L. et Webster-Brown J. G. (2006) Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). *Applied Geochemistry* 21(7):1135-1151.
- Boening D. W. (1999) An evaluation of bivalves as biomonitors of heavy metals pollution in marine waters. *Environmental monitoring and assessment* 55(3):459-470.
- Bonet B., Corcoll N., Acuna V., Sigg L., Behra R. et Guasch H. (2013) Seasonal changes in antioxidant enzyme activities of freshwater biofilms in a metal polluted Mediterranean stream. *Science of the Total Environment* 444:60-72.
- Bruns I., Friese K., Markert P. D. B. et Krauss G.-J. (1997) The use of Fontinalis antipyretica L. ex Hedw. as a bioindicator for heavy metals. 2. Heavy metal accumulation and physiological reaction of Fontinalis antipyretica L. ex Hedw. in active biomonitoring in the River Elbe. 204(2):161-176.
- Campbell P. G. C. (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique of the Free-ion Activity Model. *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, John Willy & Sons, A. Tessier and D.R. Turner. p 45–102.

- Campbell P. G. C. et Fortin C. (2013) Biotic Ligand Model. *Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology*, Férard J.-F. & Blaise C. (Édit.) Springer Netherlands, 10.1007/978-94-007-5704-2 23. p 238-245.
- Cantonati M., Angeli N., Virtanen L., Wojtal A. Z., Gabrieli J., Falasco E., Lavoie I., Morin S., Marchetto A., Fortin C. et Smirnova S. (2014) Achnanthidium minutissimum (Bacillariophyta) valve deformities as indicators of metal enrichment in diverse widely-distributed freshwater habitats. *Science of the Total Environment* 475:201-215.
- CCME (2001) Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Dans *Canadian Environmental Quality Guidelines* (Canadian Council of Ministers of the Environment), p 3.
- CCME (2014) Cadmium Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life. Dans Canadian Environmental Quality Guidelines (Canadian Council of Ministers of the Environment), p 11.
- Choi J., Xu K., Yang E.-J., Lee K. C. et Lei Y. (2003) Biomonitoring of coastal pollution status using protozoan communities with a modified PFU method. Dans *Oceans* 2003 (IEEE Xplore, San Diego), p 2801-2803.
- Crémazy A., Campbell P. G. C. et Fortin C. (2013) The biotic ligand model can successfully predict the uptake of a trivalent ion by a unicellular alga below pH 6.50 but not above: possible role of hydroxo-species. *Environmental Science & Technology* 47(5):2408-2415.
- Croteau M.-N., Luoma S. N. et Stewart A. R. (2005) Trophic transfer of metals along freshwater food webs: Evidence of cadmium biomagnification in nature. *Limnology and Oceanography* 50(5):1511-1519.
- de Freitas Prazeres M., Martins S. E. et Bianchini A. (2012) Assessment of water quality in coastal waters of Fernando De Noronha, Brazil: biomarker analyses in Amphistegina Lessonii. *The Journal of Foraminiferal Research* 42(1):56-65.
- Deleebeeck N. M., De Schamphelaere K. A. et Janssen C. R. (2009) Effects of Mg(2+) and H(+) on the toxicity of Ni(2+) to the unicellular green alga Pseudokirchneriella subcapitata: model development and validation with surface waters. *Science of The Total Environment* 407(6):1901-1914.
- Di Toro D. M., Allen H. E., Bergman H. L., Meyer J. S., Paquin P. R. et Santore R. C. (2001) Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical Basis. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(10):2383-2396.
- Douglas S. et Beveridge T. J. (1998) Mineral formation by bacteria in natural microbial communities. *FEMS Microbiology Ecology* 26:79-88.
- Doust J. L., Schmidt M. et Doust L. L. (1994) Biological assessment of aquatic pollution: A review, with emphasis on plants as biomonitors. *Biological Review* 69:147-186.
- Duffus J. H. (2002) "Heavy Metals"—A meaningless term? *International Union of Pure and Applied Chemistry* 74(5):793–807.
- Duong T. T., Morin S., Herlory O., Feurtet-Mazel A., Coste M. et Boudou A. (2008) Seasonal effects of cadmium accumulation in periphytic diatom communities of freshwater biofilms. *Aquatic toxicology* 90(1):19-28.
- Eisler R. (1998) Nickel hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. Dans *Biological Resources Division*, Édit Report B. S. (DTIC Document, U.S. Geological Survey), p 86.
- Esbaugh A. J., Mager E. M., Brix K. V., Santore R. et Grosell M. (2013) Implications of pH manipulation methods for metal toxicity: not all acidic environments are created equal. *Aquatic toxicology* 130-131:27-30.
- Ettajani H., Berthet B., Amiard J. C. et Chevolot L. (2001) Determination of cadmium partitioning in microalgae and oysters: contribution to the assessment of trophic transfer. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40(2):209-221.
- Falasco E., Bona F., Ginepro M., Hlúbiková D., Hoffmann L. et Ector L. (2009) Morphological abnormalities of diatom silica walls in relation to heavy metal contamination and artificial growth conditions. *Water SA* 35(5):595-605.
- Farag A. M., Woodward D. F., Goldstein J. N., Brumbaugh W. et Meyer J. S. (1998) Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 34:119–127.

- Farkas A., Salánki J. et Specziár A. (2003) Age- and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish Abramis brama L. populating a low-contaminated site. *Water Research* 37(5):959-964.
- Flemming H.-C. (1995) Sorption sites in biofilms. Water Science and Technology 8(32):27-33.
- Flemming H. C. et Wingender J. (2010) The biofilm matrix. Nature Reviews Microbiology 8(9):623-633.
- Flouty R. et Khalaf G. (2015) Role of Cu and Pb on Ni bioaccumulation by Chlamydomonas reinhardtii: Validation of the biotic ligand model in binary metal mixtures. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 113:79-86.
- Förstner U. et Wittmann G. T. W. (1981) Metal pollution in the aquatic environment. *Springer Study Edition*, Study S. (Édit.) Springer Science & Business Media, Vol 2. p 488.
- Fortin C., Denison F. H. et Garnier-Laplace J. (2007) Metal-phytoplankton interactions: Modeling the effect of competing ions (H+, Ca2+ and Mg2+) on uranium uptake. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(2):242–248.
- François L., Fortin C. et Campbell P. G. C. (2007) pH modulates transport rates of manganese and cadmium in the green alga Chlamydomonas reinhardtii through non-competitive interactions: implications for an algal BLM. *Aquatic toxicology* 84(2):123-132.
- FUNDP (2011) Statistiques descriptives à deux dimensions Régression et coefficient de détermination. (Pratique des biostatistiques), http://webapps.fundp.ac.be/biostats/biostats/modules/module20/page5.html (Consulté le 18-03-2017)
- Genter R. B. et Lehman R. M. (2000) Metal toxicity inferred from algal population density, heterotrophic substrate use, and fatty acid profile in a small stream. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19(4):869-878.
- Ginebreda A., Kuzmanovic M., Guasch H., de Alda M. L., Lopez-Doval J. C., Munoz I., Ricart M., Romani A. M., Sabater S. et Barcelo D. (2014) Assessment of multi-chemical pollution in aquatic ecosystems using toxic units: compound prioritization, mixture characterization and relationships with biological descriptors. *Science of the Total Environment* 468-469:715-723.
- Gold C., Feurtet-Mazel A., Coste M. et Boudou A. (2002) Field transfer of periphytic diatom communities to assess short-term structural effects of metals (Cd, Zn) in rivers. *Water Research* 36(14):3654-3664.
- Gold C., Feurtet-Mazel A., Coste M. et Boudou A. (2003) Impacts of Cd and Zn on the development of periphytic diatom communities in artificial streams located along a river pollution gradient. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 44(2):189-197.
- Gopalapillai Y., Hale B. et Vigneault B. (2013) Effect of major cations (Ca2+, Mg2+, Na+, K+) and anions (SO4(2-), Cl-, NO3-) on Ni accumulation and toxicity in aquatic plant (Lemna minor L.): implications For Ni risk assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 32(4):810-821.
- Gouvernement du Canada (1994) Rapport d'évaluation Le cadmium et ses composés. Dans *Loi canadienne sur la protection de l'environnement* (Gouvernement du Canada), p 114.
- Gouvernement du Canada (2009) *Ungava Tundra Plateau.* (Parks Canada, National Parks System Plan, 3rd Edition), http://www.pc.gc.ca/eng/docs/v-g/nation/sec3/nation67.aspx (Consulté le 03-03-2017)
- Gouvernement du Canada (2015) Explosifs détonants de type E. (Ressources Naturelles du Canada, Gouvernement du Canada), http://www.rncan.gc.ca/explosifs/ressources/lignes-directrices/16424 (Consulté le 03-03-2017)
- Gouvernement du Canada (2016a) Temperature and precipitation graph for 1981 to 2010 IQALUIT A. (Canadian Climate Normals 1981-2010 Station Data),

 http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtCentralLatMin=0&txtCentralLatSec=0&txtCentralLongMin=0&txtCentralLongSec=0&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtCentralLatMin=0&txtCentralLatSec=0&txtCentralLongMin=0&txtCentralLongSec=0&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtCentralLatMin=0&txtCentralLatSec=0&txtCentralLongMin=0&txtCentralLongSec=0&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtCentralLatMin=0&txtCentralLatSec=0&txtCentralLongMin=0&txtCentralLongSec=0&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtCentralLatSec=0&txtCentralLongMin=0&txtCentralLongSec=0&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtCentralLongSec=0&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?searchType=stnProv&ls_tprovince=NU&txtDetails=1758&dispBack=0">http://climate_normal
- Gouvernement du Canada (2016b) *Temperature and Precipitation Graph for 1981 to 2010 WRIGHT*. (Canadian Climate Normals 1981-2010 Station Data), http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.weather.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate.gc.ca/climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&autofwd=1">http://climate_normals/results_1981_2010_e.html?stnID=5642&aut
- Greger M. (2004) Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. *Heavy Metal Stress in Plants*, Prasad M. N. V. (Édit.) Springer Berlin Heidelberg, 10.1007/978-3-662-07743-6_1. p 1-27.

- Guasch H., Leira M., Montuelle B., Geizinger A. et Roulier J. L. (2009) Use of multivariate analyses to investigate the contribution of metal pollution to diatom species composition: search for the most appropriate cases and explanatory variables. *Hydrobiologia*:143-158.
- Hamidian A. H., Zareh M., Poorbagher H., Vaziri L. et Ashrafi S. (2016) Heavy metal bioaccumulation in sediment, common reed, algae, and blood worm from the Shoor river, Iran. *Toxicology and Industrial Health* 32(3):398-409.
- Hao Y., Li J. et Pan X. (2001) Tolerance of Chlorella ellipsoidea and its removal of heavy metals. *Journal of Lake Sciences* 13(2):158-162.
- Harrison G. I., Campbell P. G. C. et Tessier A. (1986) Effects of pH changes on zinc uptake by Chlamydomonas variabilis grown in batch culture. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 43(3):687-693.
- Hassett J. M., Jennett J. C. et Smith J. E. (1981) Microplate Technique for Determining Accumulation of Metals by Algae. *Applied and Environmental Microbiology* 41(5):1097-1106.
- Hassler C. S., Slaveykova V. I. et Wilkinson K. J. (2004) Discriminating between intra- and extracellular metals using chemical extractions. *Limnology and Oceanography-Methods* 2:237-247.
- He E., Qiu H., Dimitrova K. et Van Gestel C. A. (2015) A generic biotic ligand model quantifying the development in time of Ni toxicity to Enchytraeus crypticus. *Chemosphere* 124:170-176.
- He E., Qiu H. et Van Gestel C. A. (2014) Modelling uptake and toxicity of nickel in solution to Enchytraeus crypticus with biotic ligand model theory. *Environmental pollution* 188:17-26.
- Herlory O., Bonzom J. M., Gilbin R., Frelon S., Fayolle S., Delmas F. et Coste M. (2013) Use of diatom assemblages as biomonitor of the impact of treated uranium mining effluent discharge on a stream: case study of the Ritord watershed (Center-West France). *Ecotoxicology* 22(8):1186-1199.
- Hollis L., L.Muench et Playle R. C. (1997) Influence of dissolved organic matter on copper binding, and calcium on cadmium binding, by gills of rainbow trout. *Journal of Fish Biology* 50:703–720.
- Hu B., Li G., Li J., Bi J., Zhao J. et Bu R. (2013) Spatial distribution and ecotoxicological risk assessment of heavy metals in surface sediments of the southern Bohai Bay, China. *Environmental Science and Pollution Research* 20(6):4099-4110.
- Huang C. P. et Lavenburg G. (2011) Impacts of bird droppings and deicing salts on highway structures: monitoring, diagnosis, prevention. (Delaware Center for Transportation/University of Delaware DCT), p 24.
- Huntsman S. A. et Sundu W. G. (1983) Effect of competitive interactions between manganese and copper on cellular manganese and growth in estuarine and oceanic species of the diatom. *Limnology and Oceanography* 28(5):924-934.
- Iowa DNR (2009) Water quality standards review: Chloride, sulfate and total dissolved solids. (Iowa Department of Natural Resources), p 1-79.
- ISQ (2015) L'investissement minier au Québec en 2014. Dans *Mines en chiffres* (Institut de la Statistique du Québec), p 12.
- Ivorra N., Hettelaar J., Kraak M. H. S., Sabater S. et Admiraal W. (2002) Responses of biofilms to combined nutrient and metal exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(3):626-633.
- Jebali J., Ben-Khedher S., Ghedira J., Kamel N. et Boussetta H. (2011) Integrated assessment of biochemical responses in Mediterranean crab (Carcinus maenas) collected from Monastir Bay, Tunisia. *Journal of Environmental Sciences* 23(10):1714-1720.
- John D. A. et Leventhal J. S. (1996) Chapter 2: Bioavailability of metals. Dans *Preliminary Compilation of Descriptive Geoenvironmental Mineral Deposit Models* (U.S. Geological Survey, Edward A. du Bray), p 10-18.
- Johnson D., Harms N. J., Larter N. C., Elkin B. T., Tabel H. et Wei G. (2010) Serum biochemistry, serology, and parasitology of boreal caribou (Rangifer Tarandus Caribou) in the Northwest Territories, Canada. *Journal of Wildlife Diseases* 46(4):1096-1107.
- Key P. B., Wirth E. F. et Fulton M. H. (2006) A Review of Grass Shrimp, Palaemonetesspp., as a Bioindicator of Anthropogenic Impacts. *Environmental Bioindicators* 1(2):115-128.
- Laddaga R. A., Bessen R. et Silver S. (1985) Cadmium-resistant mutant of Bacillus subtilis 168 with reduced cadmium transport. *Journal of bacteriology* 162(3):1106-1110.
- Lafabrie C., Pergent G., Kantin R., Pergent-Martini C. et Gonzalez J.-L. (2007) Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species Validation of the use of Posidonia oceanica as a metal biomonitor

- Chemosphere 68(11):2033-2039.
- Lamoureux S. et Baldwin S. A. (2006) Northern hard rock mining: Effects on riparian zones and passive biological treatment of impacted waters. Dans *West Kitikmeot Slave Society* (Aboriginal Engineering Ltd, The University of British Columbia), p 47.
- Larousse D. (2009) Définition : métal, métaux. Le Petit Larousse Illustré, Larousse (Édit.). p 1170.
- Lavoie I., Campeau S., Grenier M. et Dillon P. J. (2006) A diatom-based index for the biological assessment of eastern Canadian rivers: an application of correspondence analysis (CA). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 63(8):1793-1811.
- Lavoie I., Campeau S., Zugic-Drakulic N., Winter J. G. et Fortin C. (2014a) Using diatoms to monitor stream biological integrity in Eastern Canada: an overview of 10 years of index development and ongoing challenges. *Science of the Total Environment* 475:187-200.
- Lavoie I., Hamilton P. B., Campeau S., Grenier M. et Dillon P. J. (2008) Guide d'identification des diatomées des rivières de l'Est du Canada. Presses de l'Université du Québec, Québec. p 252.
- Lavoie I., Lavoie M. et Fortin C. (2012a) A mine of information: benthic algal communities as biomonitors of metal contamination from abandoned tailings. *Science of the Total Environment* 425:231-241.
- Lavoie M., Campbell P. G. et Fortin C. (2014b) Predicting cadmium accumulation and toxicity in a green alga in the presence of varying essential element concentrations using a biotic ligand model. *Environmental Science & Technology* 48(2):1222-1229.
- Lavoie M., Campbell P. G. C. et Fortin C. (2012b) Extending the biotic ligand model to account for positive and negative feedback interactions between cadmium and zinc in a freshwater alga. *Environmental Science & Technology* 46(21):12129-12136.
- Lavoie M., Fortin C. et Campbell P. G. C. (2012c) Influence of essential elements on cadmium uptake and toxicity in a unicellular green alga: The protective effect of trace zinc and cobalt concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.* 31(7):1445-1452.
- Lee Y. J., Romanek C. S. et Wiegel J. (2009) Desulfosporosinus youngiae sp. nov., a spore-forming, sulfate-reducing bacterium isolated from a constructed wetland treating acid mine drainage. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 59(11):2743-2746.
- Leguay S., Lavoie I., Levy J. L. et Fortin C. (2016) Using biofilms for monitoring metal contamination in lotic ecosystems: The protective effects of hardness and pH on metal bioaccumulation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35(6):1489-1501.
- Lenzi M. A. et Marchi L. (2000) Suspended sediment load during floods in a small stream of the Dolomites northeastern Italy. *Catena* 39:267–282.
- Leonard E. N., Ankley G. T. et Hoke R. A. (1996) Evaluation of metals in marine and freshwater surficial sediments from the environmental monitoring and assessment program relative to proposed sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15(12):2221-2232.
- Liu J. L., Yang Y., Liu F. et Zhang L. L. (2014) Relationship between periphyton biomarkers and trace metals with the responses to environment applying an integrated biomarker response index (IBR) in estuaries. *Ecotoxicology* 23(4):538-552.
- Manoylov K. M. (2014) Taxonomic identification of algae (morphological and molecular): species concepts, methodologies, and their implications for ecological bioassessment. *Journal of Phycology* 50(3):409-424.
- Markewitz K. (2003) Interactions des résidus miniers et du lixiviat d'une couverture de sous-produits de désencrage dans le contexte du contrôle du drainage minier acide. Thèse de doctorat ès sciences appliquées (Université de Sherbrooke). 259 p(Consulté le 03-03-2017)
- McLaughlin M. J., Andrew S., Smart M. et Smolders E. (1998) Effects of sulfate on cadmium uptake by Swiss chard: I. Effects of complexation and calcium competition in nutrient solutions. *Plant and Soil* 202(2):211-216.
- MDDELCC (2012) Directive 019 sur l'industrie minière. Dans *Gouvernement du Québec* (Bibliothèque et Archives nationales du Québec), p 105.
- MDDELCC (2016a) Critères de qualité de l'eau de surface aluminium. (Gouvernement du Québec), http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/details.asp?code=S0026 (Consulté le 03-2017)
- MDDELCC (2016b) Critères de qualité de l'eau de surface calcium. (Gouvernement du Québec), http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/details.asp?code=S0089 (Consulté le 03-2017)
- MDDELCC (2016c) Critères de qualité de l'eau de surface chlorure. (Gouvernement du Québec), http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/details.asp?code=S0118 (Consulté le 03-2017)

- MDDELCC (2016d) Critères de qualité de l'eau de surface fer. (Gouvernement du Québec), http://www.mddelcc.gouv.gc.ca/eau/criteres eau/details.asp?code=S0253 (Consulté le 03-2017)
- MDDELCC (2016e) Critères de qualité de l'eau de surface manganèse. (Gouvernement du Québec), http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/criteres eau/details.asp?code=S0305 (Consulté le 03-2017)
- MDDELCC (2016f) Critères de qualité de l'eau de surface nitrate. (Gouvernement du Québec), http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/details.asp?code=S0049 (Consulté le 03-2017)
- MDDELCC (2016g) Critères de qualité de l'eau de surface sulfate. (Gouvernement du Québec), http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/details.asp?code=S0424 (Consulté le 03-2017)
- MDDELCC (2016h) Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau. (Gouvernement du Québec), http://www.mddelcc.gouv.gc.ca/eau/eco aqua/rivieres/annexes.htm (Consulté le 03-2017)
- MDDELCC (2017) Calcul et interprétation des objectifs environnementaux de rejet (OER) pour les contaminants du milieu aquatique. (Gouvernement du Québec), http://www.mddelcc.gouv.gc.ca/eau/oer/index.htm (Consulté le 09-2017)
- Meador J. P. (1991) The interaction of pH, dissolved organic carbon, and total copper in the determination of ionic copper and toxicity. *Aquatic toxicology* 19(1):13-31.
- MERN (2007) *Projet Manitou-Goldex : partenariat MRNF-Mines Agnico-Eagle.* (Gouvernement du Québec), https://www.mern.gouv.qc.ca/mines/quebec-mines/2007-06/manitou.asp (Consulté le 03-2017)
- MERN (2008) La restauration du site minier Aldermac : un projet de 16,5 M\$. (Gouvernement du Québec), https://www.mern.gouv.qc.ca/mines/quebec-mines/2008-11/restauration.asp (Consulté le 03-2017)
- Morel F. (1983) Principles of Aquatic Chemistry. New York, NY, USA. 446 p.
- Nagai T. et De Schamphelaere K. A. (2016) The effect of binary mixtures of zinc, copper, cadmium, and nickel on the growth of the freshwater diatom Navicula pelliculosa and comparison with mixture toxicity model predictions. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35(11):2765-2773.
- Neal C. et Kirchner J. W. (2000) Sodium and chloride levels in rainfall, mist, streamwater and groundwater at the Plynlimon catchments, mid-Wales: inferences on hydrological and chemical controls. *Hydrology and Earth System Sciences* 4(2):295-310.
- Niyogi S. et Wood C. M. (2004) Biotic ligand model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals. *Environmental Science & Technology* 38(23):6177-6192.
- Noraho N. et Gaur J. (1995) Effect of cations, including heavy metals, on cadmium uptake by Lemna polyrhiza L. *Biometals* 8(2):95-98.
- Nordstrom D. K., Alpers C. N., Ptacek C. J. et Blowes D. W. (2000) Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environmental Science & Technology* 34(2):254-258.
- Nriagu J. O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338(6210):47-49.
- Nunavik-Nickel (2012) Suivi Environnemental 2012. Dans *Projet Nunavik-Nickel* (Canadian Royalties), p 1170.
- Nunavik-Nickel (2014a) Feasibility study for the Allammaq, Expo, Ivakkak, Mequillon, and Mesamax deposits of the Nunavik Nickel Project. Dans *Nunavik-Nickel Project* (Canadian Royalties), p 404.
- Nunavik-Nickel (2014b) Nunavik residual materials management plan. (Canadian Royalties), p 188.
- Nunavik-Nickel (2014c) Suivi environnemental 2014. Dans *Projet Nunavik-Nickel* (Canadian Royalties), p 443.
- Oost R., Beyer J. et Vermeulen N. P. E. (2003) Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 13(2):57-149.
- Paalman M., Van der Weijden C. et Loch J. (1994) Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions; competition and complexation with major sea-water ions. *Water, Air, and Soil Pollution* 73(1):49-60.
- Pagenkopf G. K. (1983) Gill surface interaction model for trace-metal toxicity to fishes: role of complexation, pH, and water hardness. *Environmental Science & Technology* 17(6):342-347.
- Pandey L. K. et Bergey E. A. (2016) Exploring the status of motility, lipid bodies, deformities and size reduction in periphytic diatom community from chronically metal (Cu, Zn) polluted waterbodies as a biomonitoring tool. *Science of the Total Environment* 550:372-381.
- Pandey L. K., Bergey E. A., Jie L., Park J., Choi S., Lee H., Depuydt S. et Han T. (2017) The use of diatoms in ecotoxicology and bioassessment: Insights, advances and challenges. *Water Research* 10.1016/j.watres.2017.01.062:1-54.

- Perdue E. et Ritchie J. (2003) Dissolved organic matter in freshwaters. *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils, (Treatise on Geochemistry: 5),* Drever JI, Elsevier, Amsterdam Vol 5. p 273-318.
- Perdue E. M. et Ritchie J. D. (2014) Dissolved organic matter in freshwaters. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, Turekian K. K. (Édit.) Elsevier, Oxford. p 237-272.
- Petrucci F., Caimi S., Mura G. et Caroli S. (1995) Artemia as a bioindicator of environmental contamination by trace elements. *Microchemical Journal* 51(1-2):181-186.
- Porter E. (2000) Nitrogen in the nation's rain. Dans *National Atmospheric Deposition Program* (Illinois State Water Survey, NADP Program Office), p 16.
- Potter G. (2013) What is pollution? *Marine pollution*, Bookboon.Com (Édit.) The eBook Company. p 1-11. Reiners W. A., Marks R. H. et Vitousek P. M. (1975) Heavy metals in subalpine and alpine soils of New Hampshire. *Oikos* 26(3):264-275.
- Root E., Jones W., Schwarz B., Gibbons J. et Haileab B. (2004) Rainwater chemistry across the United States. (Environmental Geology Rainwater), p 23.
- Ross R., Cox E. J., Karayeva N. I., Mann D. G., Paddock T. B. B., Simonsen R. et Sims P. A. (1979) An amended terminology for the siliceous components of the diatom cell. *Nova Hedwigia* 64:513-533.
- Rudel H., Diaz Muniz C., Garelick H., Kandile N. G., Miller B. W., Pantoja Munoz L., Peijnenburg W. J., Purchase D., Shevah Y., van Sprang P., Vijver M. et Vink J. P. (2015) Consideration of the bioavailability of metal/metalloid species in freshwaters: experiences regarding the implementation of biotic ligand model-based approaches in risk assessment frameworks. *Environmental Science and Pollution Research* 22(10):7405-7421.
- Rynearson T. A. et Armbrust E. V. (2000) DNA fingerprinting reveals extensive genetic diversity in a field population of the centric diatom Ditylum brightwellii. *Limnology and Oceanography* 45(6):1329-1340.
- Schlesinger W. H., Reiners W. A. et Knopman D. S. (1970) Heavy metal concentrations and deposition in bulk precipitation in Montane ecosystems of New Hampshire, USA. *Environmental pollution* 6(1):39-47.
- Schmitt C. J., Zajicek J. L. et Peterman P. H. (1990) National contaminant biomonitoring program: Residues of organochlorine chemicals in U.S. Freshwater Fish, 1976-1984. *Arch Environ Contam Toxicol* 19(5):748-781.
- Shaw T. L. et Brown V. M. (1974) The toxicity of some forms of copper to rainbow trout. *Water Research* 8(6):377-382.
- Sigg L., Behra P. et Stumm W. (2014) *Chimie des milieux aquatiques-5e édition: Cours et exercices corrigés.* Dunod, Paris. 576 p
- Silverman M. P. (1967) Mechanism of bacterial pyrite oxidation. Journal of Bacteriology 94(4):1046-1051.
- Silverman M. P. et Ehrlich H. L. (1964) Microbial formation and degradation of minerals. *Advances in Applied Microbiology* 6:153-206.
- Steinnes E., Allen R. O., Petersen H. M., Rambæk J. P. et Varskog P. (1997) Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport. *Science of the Total Environment* 205(2):255-266.
- Stumm W. et Morgan J. J. (1996) Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters Wiley, New-York. 1022 p
- Svendsen N., Pedersen S. F., Hansen O. C., Mossing J. T. et Bernth N. (2004) Survey of chemical substances in toothbrushes. *Survey of chemical substances in consumer products* 42:1-92.
- Tao Y., Yuan Z., Xiaona H. et Wei M. (2012) Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health risk assessment from Taihu lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 81:55-64.
- Taylor B. R., Sanderson J. et Lafontaine C. (1998) Programme de surveillance de la qualité de l'environnement de la rivière Liard. Dans *Affaires indiennes et du Nord Canada, Yellowknife* (T.N.-O.)), p 71.
- Tessier A., Campbell P. G. C. et Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7):844-851.
- The International Musselwatch Committee (1992) *The International Mussel Watch A Global Assessment of Environmental Levels of Chemical Contaminants*), http://web.whoi.edu/seagrant/wp-

- <u>content/uploads/sites/24/2015/01/WHOI-T-92-002-Intl.-Musselwatch-Committee.pdf</u> (Consulté le 02-10-2017)
- Thomann R. V., Szumski D. S., Ditoro D. M. et O'Connor D. J. (1974) A food chain model of cadmium in western Lake Erie. *Water Research* 8(10):841-849.
- Thorsen S. (2016) Ottawa, Ontario, Canada Sunrise, sunset, and daylength, décembre 2017. (Time and Date AS 1995–2017), http://www.timeanddate.com/sun/canada/ottawa?month=12 (Consulté le 12-12-2016)
- Tipping E. (2002) Cation binding by humic substances. Cambridge University Press. 422 p.
- Tipping E., Lofts S. et Sonke J. (2011) Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environmental Chemistry* 8(3):225-235.
- Töpperwien S., Behra R. et Sigg L. (2007) Competition among zinc, manganese, and cadmium uptake in the freshwater alga Scenedesmus vacuolatus. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(3):483-490.
- Trevors J., Stratton G. et Gadd G. (1986) Cadmium transport, resistance, and toxicity in bacteria, algae, and fungi. *Canadian Journal of Microbiology* 32(6):447-464.
- U.S. EPA (1994) Technical Document Acid Mine Drainage Prediction. Dans Office of Solid Waste Special Waste Branch, Édit 530-R-94-036 E. (U.S. Environmental Protection Agency), p 48.
- UF Health (2017) *Using the IQR to Detect Outliers.* (University of Florida Health), http://bolt.mph.ufl.edu/6050-6052/unit-1/one-quantitative-variable-introduction/understanding-outliers/#extreme (Consulté le 07-01-2017)
- van Hullebusch E. D., Zandvoort M. H. et Lens P. N. L. (2003) Metal immobilisation by biofilms:

 Mechanisms and analytical tools. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2(1):9-33
- Van Scherpenzeel D. A., Boon M., Ras C., Hansford G. S. et Heijnen J. J. (1998) Kinetics of ferrous iron oxidation by Leptospirillum bacteria in continuous cultures. *Biotechnology Progress* 14(3):425-433.
- Veltman K., Huijbregts M. A. et Hendriks A. J. (2010) Integration of biotic ligand models (BLM) and bioaccumulation kinetics into a mechanistic framework for metal uptake in aquatic organisms. *Environmental Science & Technology* 44(13):5022-5028.
- Venkatramanan S., Chung S. Y., Ramkumar T. et Selvam S. (2015) Environmental monitoring and assessment of heavy metals in surface sediments at Coleroon River Estuary in Tamil Nadu, India. *Environmental monitoring and assessment* 187(8):505.
- Verschoor A. J. (2013) The power of biotic ligand models: site-specific impact of metals on aquatic communities. (Leiden University). 2269-2280 p(Consulté le 03-03-2017)
- Visco J. A., Apotheloz-Perret-Gentil L., Cordonier A., Esling P., Pillet L. et Pawlowski J. (2015) Environmental monitoring: Inferring the diatom index from next-generation sequencing data. *Environmental Science & Technology* 49(13):7597-7605.
- Wang X., Hua L. et Ma Y. (2012) A biotic ligand model predicting acute copper toxicity for barley (Hordeum vulgare): influence of calcium, magnesium, sodium, potassium and pH. *Chemosphere* 89(1):89-95.
- Wang X., Wu M., Ma J., Chen X. et Hua L. (2016) Modeling of acute cadmium toxicity in solution to barley root elongation using biotic ligand model theory. *Journal of Environmental Sciences* 42:112-118.
- Worms I. A. M. et Wilkinson K. J. (2007) Ni uptake by a green alga. 2. Validation of equilibrium models for competition effects. *Environmental science & technology* 41(12):4264-4270.
- Wu Y., Hong R. et Fu T. (2012) Use Inhibition Rate of Vertical Movement Ability of Daphnia Carinata as an Indicator of Chromium Acute Bio-Toxicity. *Energy Procedia* 16:383-390.
- Xu M., Cao H., Xie P., Deng D., Feng W. et Xu J. (2005) Use of PFU protozoan community structural and functional characteristics in assessment of water quality in a large, highly polluted freshwater lake in China. *Journal of Environmental Management* 7:670-674.
- Yılmaz F., Özdemir N., Demirak A. et Tuna A. (2007) Heavy metal levels in two fish species Leuciscus cephalus and Lepomis gibbosus. 830-835 p
- Zaleski E., McCracken A. D., Macey E., Gray J. M. M. et Nowlan G. S. (2007) Métaux des profondeurs de la croûte terrestre. Dans *Ressources Naturelles du Canada*), p 2.
- Zhou J. L. et Kiff R. J. (2007) The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 52(3):317-330.

- Zhou Q., Zhang J., Fu J., Shi J. et Jiang G. (2008) Biomonitoring: an appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica chimica acta* 606(2):135-150.
- Zirino A. et Yamamoto S. (1972) A pH-dependant model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater. *Limnology and Oceanography* 17(5):661-671.
- Zulkifli S. Z., Mohamat-Yusuff F., Arai T., Ismail A. et Miyazaki N. (2010) An assessment of selected trace elements in intertidal surface sediments collected from the Peninsular Malaysia. *Environmental monitoring and assessment* 169(1-4):457-472.

ANNEXE A

Adaptation du protocole de digestion totale de C. Beaubien (Beaubien, 2015)

- ✓ Allumer la plaque chauffante en position 3 (100 à 140 °C).
- ✓ Mettre 100 mg de périphyton lyophilisé broyé dans des béchers en téflon de 125 mL.
- ✓ Préparer deux blancs et deux échantillons certifiés (Buffalo RM 8704).
- ✓ Ajouter 10 ml d'acide nitrique trace metal.
- ✓ Chauffer sous reflux 1 heure avec des verres de montres en téflon.
- ✓ Retirer les verres de montres en téflon et évaporer à sec.
- ✓ Nettoyer les verres de montre en téflon.
- ✓ Ajouter 4 mL d'acide perchlorique trace metal.
- ✓ Chauffer 1 à 2 heures sous reflux avec les verres de montres en téflon.
- ✓ Retirer les verres de montres en téflon et évaporer à sec.
- ✓ Laisser refroidir.
- ✓ Reprendre le solide avec 1 mL d'acide nitrique trace metal en chauffant légèrement sur la plaque.
- ✓ Transvider tous les échantillons dans un tube gradué de 50 mL à l'aide de rinçage avec de l'eau Milli-Q acidifiée à 2% d'acide nitrique trace metal.
- ✓ Compléter le volume des échantillons à 50 mL avec l'eau Milli-Q acidifiée.

ANNEXE B

Concentrations de cuivre, de nickel, de zinc, de cadmium et de plomb dans les blancs de terrain.

Le tableau ci-dessous présente les concentrations des cinq métaux d'intérêt dans les blancs de terrain pour les quatre campagnes d'échantillonnage. Le cuivre, le nickel et le zinc étaient analysés à l'ICP-AES, les unités sont donc en ppm. Le cadmium et le plomb étaient analysés à l'ICP-MS, les unités sont donc en ppb. La notation « < LD » signifie que la valeur obtenue était inférieure à la limite de détection de l'appareil. Pour ces cas-là, lors des calculs, la valeur de la moitié de la limite de détection était utilisée.

Sites	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	
	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	
	Campagne #1 - juillet 2014							ne #2 - a	oût 2014		
Ref 1	0.0003	< LD	0.0012	< LD	< LD	< LD	0.0013	0.132	0.0036	0.0167	
Ref 2	< LD	< LD	0.0039	0.0012	< LD	< LD	< LD	0.0272	0.0054	0.0230	
Ref 3	< LD	< LD	0.0012	< LD	< LD	< LD	< LD	0.116	0.0267	0.117	
Ref 4	< LD	< LD	0.0015	0.0026	< LD	0.0006	< LD	0.0259	0.0084	0.0450	
Expo S1	< LD	0.0005	0.0039	< LD	< LD	< LD	< LD	0.227	0.0041	0.0204	
Expo S2	< LD	< LD	0.0034	< LD	< LD	< LD	< LD	0.173	0.0013	0.0021	
Expo S3	0.0043	< LD	0.0143	< LD	< LD	< LD	< LD	0.0088	0.0026	0.0019	
Expo S4		Non	-échantille	onné		Non-échantillonné					
Expo S5	0.0060	0.0080	0.0051	< LD	< LD	< LD	0.0004	0.0535	0.0031	0.0122	
Expo S6	0.0004	< LD	0.0030	< LD	< LD	< LD	0.0006	0.133	0.0052	0.0948	
Expo E7	0.0009	0.0011	0.0038	< LD	< LD	< LD	< LD	0.0216	0.0118	0.127	
Expo E8	0.0005	< LD	0.0033	< LD	< LD	< LD	0.0002	0.194	0.0178	0.346	
Expo E9	< LD	< LD	0.0074	0.0005	< LD	0.0002	< LD	0.0389	0.0058	0.0790	
Max S1	0.0002	< LD	0.0014	< LD	< LD	0.0003	< LD	0.0472	0.0065	0.0465	
Max E2		Non	-échantille	onné			Non	-échantille	onné		
Max E3	< LD	< LD	0.0054	< LD	0.0018	0.0007	< LD	0.0143	0.0029	0.0039	
Max E4	0.0003	0.0006	0.0028	< LD	< LD	< LD	< LD	0.0067	0.0007	< LD	

Max E5	0.0002	< LD	0.0077	< LD	< LD	< LD	0.0006	0.0680	0.0039	0.0138
	Cam	pagne #3	- juillet 2	015			Campag	jne #4 - a	oût 2015	
Ref 1	< LD	0.0006	0.357	0.0300	0.0440	0.0002	< LD	0.0031	< LD	0.0210
Ref 2	0.0005	< LD	0.317	0.0060	0.0660	< LD	< LD	0.0085	0.0010	0.0240
Ref 3	< LD	0.0002	0.0194	0.0040	0.0670	< LD	< LD	0.0459	0.0040	0.0630
Ref 4	< LD	< LD	0.0091	0.0020	0.0170	< LD	< LD	0.0043	0.0010	0.0120
Expo S1	< LD	< LD	0.0111	0.0030	0.0160	< LD	< LD	0.0029	0.0010	0.0170
Expo S2	< LD	0.0002	0.0085	0.0030	0.0210	< LD	< LD	0.0114	0.0310	0.0900
Expo S3	< LD	< LD	0.0142	0.0040	0.0230	0.0003	< LD	0.0493	0.0020	0.0930
Expo S4		Non	-échantille	onné		0.0006	< LD	0.0077	0.0010	0.0150
Expo S5	< LD	< LD	0.0057	0.0020	0.413	< LD	< LD	0.0186	0.0210	0.142
Expo S6	0.0008	< LD	0.0670	0.0040	0.0320	< LD	< LD	0.0052	0.0100	0.0300
Expo E7	< LD	< LD	0.0069	0.0060	0.203	< LD	< LD	0.0148	0.0010	0.0320
Expo E8	< LD	0.0026	0.0240	0.0070	0.0410	0.0058	< LD	0.0208	0.0050	1.99
Expo E9	0.0004	< LD	0.0129	0.0140	0.101	< LD	< LD	0.0088	0.0020	0.0100
Max S1	< LD	< LD	0.0081	0.0020	0.0270	< LD	< LD	0.0157	0.0030	0.0380
Max E2	0.0004	< LD	0.0280	0.0040	0.0350	0.0006	< LD	0.0274	0.0190	0.0180
Max E3	0.0061	< LD	0.277	0.0080	0.0810	< LD	< LD	0.0272	0.0200	0.0950
Max E4	0.0017	0.0005	0.0225	0.0090	0.0360	< LD	< LD	0.0109	0.0060	0.0150
Max E5	< LD	< LD	0.0194	0.0040	0.0330	0.0002	< LD	0.0111	0.0020	0.0460

< LD = Valeur inférieure à la limite de détection de l'appareil

ANNEXE C

L'annexe qui suit présente les photographies des 18 sites d'échantillonnage. Ces images ont été prises au mois de juillet 2015 par Louise-Emmanuelle Paris. Cette campagne ayant été effectuée avec Sandra Kim Tiam, elle est l'heureuse modèle apparaissant sur la plupart des photos. Le sol très peu perméable et le relief relativement plat font en sorte que le débit a largement varié d'une campagne à l'autre et que la trajectoire des rivières s'est parfois quelque peu modifiée.

SITES DE REFERENCE	113
SITES EXPO.S	115
SITES EXPO.E ET MAX.S	118
SITES MAX.E	120

SITES DE REFERENCE

Photographie 1: Site Ref 1



Photographie 2 : Site Ref 2



Photographie 3 : Site Ref 3



Photographie 4 : Site Ref 4



SITES EXPO.S

Photographie 5 : Site Expo S1



Photographie 6 : Site Expo S2



Photographie 7 : Site Expo S3/S4



Photographie 8: Site Expo S3/S4



Photographie 9 : Site Expo S5



Photographie 10 : Site Expo S6

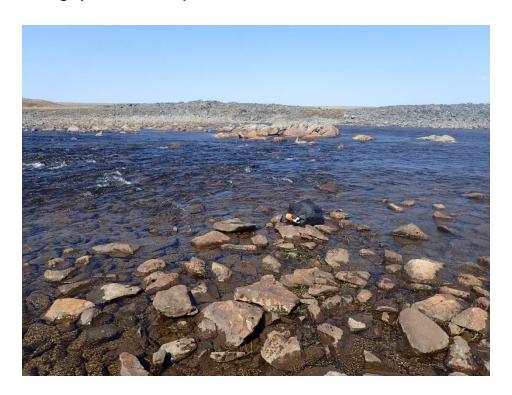


SITES EXPO.E ET MAX.S

Photographie 11 : Site Expo E7



Photographie 12 : Site Expo E8



Photographie 13 : Site Expo E9



Photographie 14 : Site Max S1



SITES MAX.E

Photographie 15 : Site Max E2



Photographie 16 : Site Max E3



Photographie 17 : Site Max E4



Photographie 18 : Site Max E5



ANNEXE D

Les tableaux ci-dessous montrent les concentrations des étalons utilisés pour effectuer les courbes d'étalonnage des appareils ICP-AES et ICP-MS pour les analyses de l'eau de surface et du périphyton. Dans le cas de l'eau de surface, les résultats obtenus en 2014 ont mené à des ajustements de la courbe d'étalonnage pour l'année 2015.

Courbes d'étalonnage à l'ICP-AES pour l'eau de surface de 2014 et 2015

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
2014	mg/L									
Std 1	0.01	0.20	0.01	0.01	0.10	0.10	0.01	0.20	0.01	0.01
Std 2	0.03	0.50	0.03	0.03	0.25	0.25	0.03	0.50	0.03	0.03
Std 3	0.05	1.0	0.06	0.05	0.50	0.50	0.05	1.0	0.06	0.05
Std 4	0.10	2.0	0.12	0.10	1.0	1.0	0.10	2.0	0.12	0.10
Std 5	0.25	5.0	0.30	0.25	2.5	2.5	0.25	5.0	0.30	0.25
Std 6	0.50	10	0.60	0.50	5.0	5.0	0.50	10.0	0.60	0.50
Std 7	1.0	20	1.2	1.0	10	10	1.0	20	1.2	1.0
Std 8	2.5	50	3.0	2.5	25	25	2.5	50	3.0	2.5
Std 9	5.0	100	6.0	5.0	50	50	5.0	100	6.0	5.0
2015										
Std 1	0.01	0.10	0.01	0.02	0.01	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01
Std 2	0.05	0.50	0.05	0.10	0.05	0.50	0.05	0.05	0.05	0.05
Std 3	0.10	1.0	0.10	0.20	0.10	1.0	0.10	0.10	0.10	0.10
Std 4	0.50	5.0	0.50	1.0	0.50	5.0	0.50	0.50	0.50	0.50
Std 5	1.0	10	1.0	2.0	1.0	10	1.0	1.0	1.0	1.0
Std 6	2.5	25	2.5	5.0	2.5	25	2.5	2.5	2.5	2.5
Std 7	5.0	50	5.0	10	5.0	50	5.0	5.0	5.0	5.0
Std 8		100	10	20	10	100	10	10	10	10

Courbes d'étalonnage à l'ICP-MS pour l'eau de surface de 2014 et 2015

	20	014	20	15
	Cd	Pb	Cd	Pb
	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L
Std 1	0.01	0.1	0.01	0.1
Std 2	0.05	0.5	0.05	0.5
Std 3	0.1	1	0.1	1
Std 4	0.5	5	0.5	5
Std 5	1	10	1	10
Std 6	2	20	2	20
Std 7	3	30	3	30
Std 8	-	-	5	50
Std 9	-	-	10	150
Std 10	-	-	15	200

Courbes d'étalonnage à l'ICP-AES pour le périphyton de 2014 et 2015

	ΑI	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
	mg/L											
Std 1	0.01	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Std 2	0.05	0.50	0.05	0.05	0.05	0.05	0.50	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Std 3	0.10	1.00	0.10	0.10	0.10	0.10	1.0	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Std 4	0.50	5.0	0.50	0.50	0.50	0.50	5.0	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Std 5	1.0	10	1.0	1.0	1.0	1.0	10	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Std 6	2.5	25	2.5	2.5	2.5	2.5	25	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Std 7	5.0	50	5.0	5.0	5.0	5.0	50	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Std 8	10	100	10	10	10	10	100	10	10	10	10	10
Std 9	-	200	20	20	20	20	200	20	20	20	20	20

Courbes d'étalonnage à l'ICP-MS pour le périphyton de 2014 et 2015

	Cd μg/L	Pb μg/L
Std 1	0.01	0.1
Std 2	0.05	0.5
Std 3	0.1	1
Std 4	0.5	5
Std 5	1	10
Std 6	2	20
Std 7	3	30
Std 8	5	50
Std 9	10	100
Std 10	15	150

ANNEXE E

Le tableau ci-dessous montre les concentrations de cuivre et de cadmium provenant de régions du sud du Québec, où n = 3. Ces données ont été gracieusement fournies par Sébastien Leguay, chercheur postdoctoral à l'INRS-ETE, qui a travaillé sur ces sites (Leguay *et al.*, 2016).

Concentrations de cuivre et de cadmium dans l'eau de surface et le périphyton provenant du sud du Québec (n = 3)

	$[Cu]_{Total}$			[C	u] _L	ibre	[Cu] _{Périphyton}			
Sites	nM				nM			µmol/g poids sec		
Duprat	74.6	±	0.4	0.356	±	0.006	1.58	±	0.04	
Fourcet	132	±	4	0.292	±	0.016	4.45	±	0.41	
Bourlamaque 4	18.6	±	0.3	0.0202	±	0.0009	0.485	±	0.006	
Bourlamaque 6	22.5	±	0.5	0.0300	±	0.0007	1.50	±	80.0	
Bourlamaque 7	31.3	±	0.4	0.0265	±	0.0013	1.31	±	0.05	
Laflamme 1	21.2	±	0.1	0.0129	±	0.0012	0.174	±	0.011	
Laflamme 2	21.6	±	0.3	0.0174	±	0.0001	0.322	±	0.034	
MSW1	10.3	±	0.1	0.00356	±	0.00032	0.115	±	0.005	
MSW5	19.5	±	0.5	0.0125	±	0.0012	0.882	±	0.078	
M1	22.4	±	0.4	2.10	±	0.04	8.91	±	0.25	
M2	9.81	±	0.07	0.244	±	0.002	1.70	±	0.40	
M3	13.2	±	0.1	0.144	±	0.002	0.44	±	0.18	
M4	18.5	±	0.5	0.0484	±	0.0024	0.284	±	0.005	
M5	21.2	±	0.2	0.01103	±	0.00004	0.160	±	0.004	

	$[Cd]_{Total}$			[C	d] _L	ibre	[Cd] _{Périphyton}			
Sites	nM				nΜ		nmol/g poids sec			
Duprat	0.350	±	0.022	0.215	±	0.015	13.1	±	0.5	
Fourcet	0.566	±	0.030	0.298	±	0.014	21.6	±	0.6	
Bourlamaque 4	0.231	±	0.032	0.084	±	0.012	4.36	±	0.06	
Bourlamaque 6	0.270	±	0.036	0.107	±	0.014	13.9	±	0.3	
Bourlamaque 7	0.383	±	0.007	0.136	±	0.001	17.4	±	0.7	
M1	59.9	±	0.6	46.2	±	0.5	360	±	9	
M2	9.82	±	0.04	7.87	±	0.04	61.1	±	4.4	
M3	7.41	±	0.12	5.72	±	0.09	36.4	±	1.0	
M4	2.49	±	0.05	1.73	±	0.04	33.3	±	1.0	