

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

SOURCE ET DEVENIR DU MERCURE DANS LES LACS DE LA RÉGION
MINIÈRE DE CHIBOUGAMAU.

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
STÉPHANE PETIT

AOÛT 2006

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

Sur la parcellisation du savoir et les réductionnismes juxtaposés :

« Quand on a pour seul outil un marteau, tous les problèmes ressemblent à des clous »

Mark Twain

Remerciements

Marc, je me rappellerai longtemps de ce soir où tu as accepté ma candidature pour la maîtrise. Quelle aventure ! Je te remercie pour tout. Pour ta confiance, ta sensibilité, ton écoute. Pour ta disponibilité, le moins que l'on puisse dire, c'est que j'ai pu la tester de Montréal à Ljubljana en passant par quelques villes canadiennes et françaises. Pour ton enthousiasme, ta passion, quelle chance tu m'as donné ce fameux soir-là! J'espère avoir été digne de toute cette formidable aventure. Digne de ton esprit scientifique, de tes projets et de ton équipe également. Merci.

Je tiens à remercier sincèrement Yves Gélinas et Martin Kainz pour leurs précieux conseils concernant les corrections finales à apporter à ce mémoire.

Je tiens à remercier Denis Laliberté pour ses conseils et son implication dans ce projet des lacs de la région de Chibougamau.

Jean, je n'ai pas fait exprès de faire tomber la carotte à terre. Caroline, c'est pas vrai que je travaillais au magasin de chimie. Roman, cab arrête avec Janvier! François, n'achète que du bon aïoli, c'est plus sûr. Sébastien, as-tu fini de filtrer? René, elle était bonne la bière ce soir-là. Sébastien, vive le narguilé turc! Anne Roué, merci pour tes précieux conseils et pour tous ces très beaux moments passés. Catherine et Nicolas, merci votre soutien au cours de la dernière ligne droite. Merci à Sophie (ô combien!), Serge, Steve, Isabelle, Louise et Stéphane Houel.

La vie privée est privée mais je ne peux m'empêcher de vouloir voir vos noms sur cette page Alexandra, Clara, Thomas... .

Table des matières

LISTE DES FIGURES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
LISTE DES ABREVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	VIII
LISTE DES ABREVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	VIII
RESUME	VIII
INTRODUCTION GENERALE	1
MISE EN CONTEXTE DE L'ETUDE	4
MATERIEL ET METHODES.....	5
Région à l'étude.....	5
Échantillonnage.....	12
Sites d'échantillonnage	12
Méthode d'échantillonnage.....	13
Analyses en laboratoire	13
La sédimentologie	13
Le mercure total (THg).	14
Le méthyle mercure (MeHg).	14
Les autres métaux (Al, As, Cu, Fe, Pb)	15

La matière organique	15
Les biomarqueurs de la lignine	15
RESULTATS	17
Lecture des marqueurs inorganiques.....	17
Description lithologique des carottes.....	17
Sédimentologie	17
Les concentrations en mercure.....	22
Les teneurs en métaux.....	28
Les biomarqueurs	30
Le carbone organique.....	30
Les biomarqueurs (C/N) _a et lambda	30
Les biomarqueurs S/V, C/V, 3,5Bd/V, P/(V+S).....	31
DISCUSSION	34
Les milieux sédimentaires directement influencés par le lessivage des parcs à résidus miniers	34
Les milieux sédimentaires éloignés de l'influence directe des parcs à résidus miniers.....	36
Liens avec les teneurs en MeHg des poissons des lacs de la région analysés précédemment.	39
CONCLUSION	41
PROSPECTIVES.....	43

LISTE DES FIGURES

Figure 1 a : Position des stations d'échantillonnage et nature des bassins versants aux lacs Chibougamau et Aux-Dorés	7
Figure 1 b : Position des stations d'échantillonnage et nature des bassins versants au lac Obatogamau.....	8
Figure 1 c : Position des stations d'échantillonnage et nature des bassins versants aux lac Waconichi.....	9
Figure 2 : Profils granulométriques des carottes CHIB 1, DOR 1, DOR 2, OBA 1, OBA 2, WAC 1, et WAC 2.....	19
Figure 3: Minéralogie de la fraction granulométrique 2-20 µm pour les carottes CHIB 1, DOR 1, OBA 1, OBA 2, WAC 1, WAC 2	20
Figure 4 : Profils Eh-pH des carottes DOR 1, DOR 2 H04, OBA 1 H04, OBA 9, WAC 2....	21
Figure 5 a : Profils de THg, de MeHg et des biomarqueurs des stations du lac Chibougamau.	23
Figure 5 b : Profils de THg, de MeHg et des biomarqueurs des stations du lac Aux-Dorés...	24
Figure 5 c : Profils de THg, de MeHg et des biomarqueurs des stations du lac Obatogamau	25
Figure 5 d : Profils de THg, de MeHg et des biomarqueurs des stations du lac Waconichi ...	26
Figure 6 a : Diagramme S/V en fonction de C/V dans les sédiments des quatre lacs étudiés.	32
Figure 6 b : Diagramme 3,5Bd en fonction de P/(V+S) dans les sédiments des quatre lacs étudiés.....	33

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques principales des lacs et des bassins versant des lacs Aux-Dorés, Chibougamau, Obatogamau et Waconichi	10
Tableau 2: THg, MeHg, COT, (C/N) _a et Lambda mesurés dans les floes des stations CHIB 3, OBA 1, OBA 2, OBA 3, OBA 4, OBA 5, OBA 6, OBA 7, OBA 8.....	27
Tableau 3 : Teneurs en métaux des carottes CHIB 1, DOR 1, DOR 2, DOR 3, OBA 1, WAC 2	29

Liste des abréviations, sigles et acronymes

THg	Mercure total
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
MOT	Matière organique terrigène
Lambda (Λ)	Somme des vanillyles, des syringyles et des cinnamyles
V	Vanillyles
S	Syringyles
C	Cinnamyles
P	P-hydroxyle
(Ac/Ad)V	Rapport de l'acide vanillique sur la vanilline
P/(V+S)	Rapport des p-hydroxyles sur la somme des vanillyles et des syringyles
S/V	Rapport des syringyles sur les vanillyles
C/V	Rapport des cinnamyles sur les vanillyles
(C/N) _a	Rapport atomique carbone sur azote
3,5Bd	Acide 3-5 dihydroxybenzoïque
3,5Bd/V	Rapport de l'acide 3-5 dihydroxybenzoïque sur les vanillyles
ASEF	Anthropogenic sedimentary enrichment factor
BV	Bassin versant
p	Profondeur

Résumé

Les communautés autochtones et non autochtones de la région de Chibougamau s'inquiètent de la présence de mines sur le bassin versant de lacs fréquemment utilisés pour la pêche sportive et de subsistance. Cette étude concerne quatre lacs dont trois sont impactés par le lessivage de parcs à résidus issus de l'extraction industrielle de cuivre et de zinc. Cette recherche caractérise la pollution au mercure due à la biodisponibilité de cet élément et les risques de contamination des poissons. L'objectif est de différencier l'origine du Hg sédimentaire, entre le lessivage du bassin versant et celui des parcs à résidus, puis d'évaluer le potentiel de méthylation du Hg par rapport aux particularités biogéochimiques de ces milieux. Cette recherche utilise des indicateurs de géochimie inorganique (concentrations en métaux et métaux lourds, diffractométrie aux rayons X, granulométrie) de manière à caractériser l'intensité, l'extension géographique et l'évolution chronologique de la contamination des sédiments. Ces données sont complétées par des indicateurs organiques tels que le rapport (C/N)_a et les biomarqueurs de la lignine pour caractériser le transfert de matière organique terrigène (MOT) depuis les bassins versants. Les différences observées dans la nature et l'origine de la matière organique terrigène permettent d'expliquer certaines variations des teneurs en mercure. Par ailleurs la caractérisation moléculaire de la MOT permet d'évaluer son état de dégradation. Ces nouvelles données sont mises en relation avec les teneurs en méthyle mercure afin d'expliquer dans une certaine mesure le potentiel de méthylation des milieux caractérisés. Il apparaît ainsi que des milieux situés à proximité des mines ont subi une contamination importante en Hg. Pourtant le potentiel de méthylation de ces milieux est moins élevé que celui des sédiments situés plus en aval, ayant reçu des apports en Hg moins importants. De la même façon des sédiments situés en dehors de toute influence minière ont des teneurs en Hg plus élevées que certains milieux proches des mines. Ces différences s'expliquent notamment par la quantité et la qualité de la MOT arrivant dans le système aquatique qui agit sur le métabolisme des bactéries méthylatrices.

Introduction générale

Le mercure (Hg) est un métal lourd naturellement présent dans les sols, les sédiments, et l'atmosphère. Son cycle biogéochimique naturel est conséquemment perturbé depuis l'ère industrielle par les activités anthropiques (combustion d'énergies dites fossiles, activités minières et industrielles), comme des études l'ont montré dans le Nord du Canada et du Québec concernant la pollution atmosphérique (Lucotte et al. 1995), la pollution minière (Azcue et al. 1995, Crawford 1995, Wong et al. 1999, Weech et al. 2004) ou industrielle (Grigal 2002). Lorsque le mercure entre dans le système aquatique par dépôt direct ou via les sols des bassins versants, une petite fraction est alors transformée par l'activité microbienne en méthylmercure (Meili 1997, Krabbenhoft, 1998, Kainz et Lucotte, 2006). Ce composé organique est très biodisponible par bioamplification et s'accumule dans les poissons, principalement chez les carnassiers, puis dans quelques espèces terrestres piscivores (Lucotte et al. 1999). L'exposition chronique au méthyle mercure par la consommation régulière de poisson contenant du mercure, même à doses infimes, entraîne des altérations de certaines fonctions motrices et visuelles, des problèmes cardiovasculaires et des effets immunosuppresseurs chez l'être humain (Auger 2005). Aux niveaux d'exposition auxquels sont soumis les populations du monde occidental, ces troubles de la santé sont rarement majeurs mais contribuent à une diminution générale de la qualité de vie des populations contaminées. Cette situation peut être amplifiée par d'autres phénomènes comme la malnutrition, l'alcoolisme et la pauvreté en général. De plus, le mercure organique est transféré au fœtus et à l'enfant par le lait maternel, affectant ainsi son développement neuromoteur (Counter 2004).

Les processus biogéochimiques qui contrôlent le cycle du mercure sont complexes. Les phénomènes de méthylation, de transfert au biote aquatique jusqu'aux poissons puis jusqu'à l'humain, dépendent d'une multitude de caractéristiques environnementales, géographiques, sociales et culturelles qui interagissent entre elles (Meili 1997, Downs 1998, Grigal 2002). Une meilleure compréhension du système nécessite l'apport de nombreuses disciplines des sciences naturelles et humaines qui doivent converger pour une meilleure compréhension du

cheminement du mercure dans l'environnement. Ainsi, la contamination par le mercure des écosystèmes canadiens constitue une menace de dégradation de l'écosystème au sens écologique, de la santé humaine, de l'économie en rapport avec le commerce du poisson, et des valeurs culturelles relatives à la pratique de la pêche et à la consommation de poisson (Pilgrim et al. 2000a, Pilgrim et al. 2000b, Pilgrim et al. 2001). Toutefois, ces impacts potentiels sur la santé sont en effet à mettre en perspective avec les bénéfices nutritifs de la consommation de poissons, et la forte valeur sociale, économique, et culturelle de la pêche, comme au Canada par exemple (Fischer 2003). Les politiques publiques environnementales qui veulent prévenir la contamination au mercure dans l'environnement doivent pouvoir se baser sur une expertise scientifique qui reflète la complexité de la problématique.

Dans cette optique, le Conseil de Recherche en Science Naturelle et en Génie du Canada (CRSNG) a financé en 2001 le Collaborative Mercury Research Network (COMERN), un réseau pancanadien qui cherche à mieux comprendre le comportement du mercure dans l'écosystème en offrant une structure d'intégration des connaissances pour une recherche interdisciplinaire et participative devant la menace sur la santé publique (Roué-Le Gall et al. 2006). Parallèlement à la recherche fondamentale portant sur les phases méconnues du cycle du Hg, le réseau COMERN propose d'appliquer concrètement l'approche écosystémique à travers trois études de cas d'écosystème canadien typique. Cette recherche s'inscrit dans l'étude de cas 'des lacs de la forêt boréale' dont l'objectif principal est de relier l'exposition humaine au Hg par la consommation de poissons aux facteurs environnementaux et comportementaux de cette région. L'objectif spécifique de cette étude est précisément d'évaluer l'impact relatif de l'industrie minière (largement répandue au nord du Québec et du Canada) par rapport aux apports naturels en provenance du bassin versant sur les teneurs en Hg et méthyle mercure dans les lacs de la région de Chibougamau. Cette recherche est complémentaire de recherches disciplinaires menées au sein du réseau COMERN portant plus spécifiquement sur le comportement du Hg dans les environnements miniers (parcs à résidus et sédiments à proximité).

Cette étude a été menée en étroite collaboration avec le Ministère québécois du développement durable, de l'environnement et des parcs, direction du suivi de l'état de

l'environnement, qui étudie l'impact de la pollution d'origine minière dans les lacs de la région de Chibougamau depuis de nombreuses années pour répondre à la demande de la communauté locale crie principalement (Laliberté et Tremblay 2002). Cette étude utilise des indicateurs inorganiques et organiques pour caractériser les sources et devenir du Hg. Le premier type d'indicateurs a fait l'objet d'une activité de synthèse de fin de premier cycle au département des sciences de la Terre et de l'atmosphère par Yvan Tremblay. Le travail sur les indicateurs organiques et plus précisément sur les biomarqueurs de la lignine a été réalisé en collaboration avec les travaux de Caroline Dufour (maîtrise en sciences de l'environnement à l'UQAM) et Roman Teisserenc (doctorat en sciences de l'environnement à l'UQAM) travaillant au sein du même projet d'étude de cas de la forêt boréale, visant d'une part à caractériser les transferts de matière organique terrigène depuis les bassins versants jusqu'au système aquatique et d'autre part à mettre en relation cette influence sur la contamination en Hg des poissons (Dufour 2005, Teisserenc 2006). Les résultats de cette étude seront utilisés dans l'amélioration des modèles du cycle du Hg visant à prévoir la contamination des poissons d'un lac donné. De plus cette étude sera soumise dans sa version anglaise pour publication dans la revue scientifique *The Science of the Total Environment*. Enfin et surtout, les conclusions de cette recherche seront présentés en collaboration avec le Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec aux communautés de Chibougamau afin de d'essayer d'apporter certaines réponses tant attendues quant aux sources et devenir du mercure dans les lacs de la région de Chibougamau.

Mise en contexte de l'étude

Le développement de la région de Chibougamau, comme de nombreuses villes du moyen-nord du Québec et du Canada, est lié à l'exploitation depuis le milieu du 20^{ème} siècle de son potentiel minier (or et cuivre principalement) (Whiteway 1994). Les déchets miniers contiennent des métaux présents à l'état de trace dans la roche mère et sont entreposés dans des parcs à résidus disposés sur le bord de lacs fréquemment utilisés pour la pêche de subsistance par les autochtones et la pêche sportive en général (Laliberté et Tremblay 2002). Les inquiétudes de la population, portant notamment sur le Hg dû aux risques d'effets neurologiques chez l'humain, ont conduit à la réalisation d'études d'impact environnemental portant sur l'écosystème en général (Covel et Master 2001), sur le milieu aquatique (Laliberté et Tremblay 2002), sur les populations humaines (Dewailly et Nieboer 2003). Récemment, une étude sur le contrôle du taux de croissance sur les teneurs en Hg dans les Dorés (*Stizostedion vitreum*) de lacs de l'Est du Canada démontre une possible influence des mines sur les teneurs en Hg des Dorés du lac Obatogamau (Simoneau et al. 2004), renforçant ainsi la nécessité d'effectuer des études complémentaires.

Le milieu sédimentaire intègre l'historique des apports en Hg dans le système aquatique (Salomons 1995, Allan 1997, Scherbatosky et al. 1998 ; Lockhart et al. 2000). Pour mettre en évidence l'impact des activités minières sur la pollution au Hg de nombreuses recherches utilisent les sédiments (Biener et al. 2000 ; Covelli et al. 2001). Certaines études utilisent la spéciation du Hg, dans les sédiments par extraction séquentielle ou par spectroscopie aux rayons X (El, Bilali et al. 2002) mais ces techniques sophistiquées sont adaptées de recherches sur les parcs à résidus et s'appliquent pour des environnements proches des sources mais sont moins précises pour des milieux moins directement affectés et riches en matière organique (Sladek et Gustin 2003). D'autres études proposent la reconstitution chronologique des apports de Hg total avec l'utilisation d'outils de datation absolue (²¹⁰Pb, ¹³⁷Cs) (Horowitz et al. 1995, Wong et al. 1999, Lockhart et al. 2000). La mise en évidence de Hg anthropique par cette méthode est confrontée à la problématique relative aux seuils naturels de Hg dans les milieux sédimentaires (Engstrom et al. 1994, Jackson 1997, Grigal

2002). Or le seuil naturel de Hg enregistré dans les milieux sédimentaires est relié principalement au lessivage des sols du bassin versant (Engstrom et al. 1994, Lucotte et al. 1995, Lockhart et al. 1998, Scherbatskoy et al. 1998, Porvari et Verta 2003, Kainz et Lucotte, 2006). Cette étude propose d'évaluer l'importance relative de l'activité minière et du lessivage du bassin versant dans la contamination en Hg des sédiments des lacs de la région de Chibougamau ainsi que l'influence de ces sources sur le potentiel de méthylation des sédiments.

Dans la présente étude, la mise en évidence de l'influence de l'une ou l'autre des sources de Hg est réalisée à l'aide de marqueurs inorganiques et organiques. Des données de sédimentologie (analyses de granulométrie et de la nature des minéraux) et de géochimie (telle que les teneurs en métaux caractéristiques de l'industrie minière) sont principalement utilisées pour mettre en évidence la pollution industrielle. Le lessivage du bassin versant est caractérisé notamment par les biomarqueurs de la lignine, utilisés dans la littérature pour retracer les apports de matière organique terrigène dans les sédiments lacustres (Laskov et al. 2002, Houel 2003) et fluviatiles (Louchouart et al. 1999, Farella et al. 2001). Une étude récente a caractérisé les principaux types de sols de la forêt boréale, ouvrant la voie à une caractérisation plus précise du transfert de matière organique des bassins versants vers le système aquatique (Teisserenc 2006). Les caractéristiques de ces milieux sédimentaires ainsi établies sont mises en perspective avec les teneurs en mercure et en méthyle mercure afin d'établir précisément l'influence des mines sur la contamination en Hg de ces lacs.

Matériel et méthodes

Région à l'étude

La région de Chibougamau (49.92 °N, 74.37 °W) se situe dans le moyen-nord québécois. À l'échelle régionale, le socle géologique (2,7 – 2,5 Ga) est une partie du bouclier canadien, formé essentiellement par des roches granitiques quartzo-feldspatiques (Mueller et Donaldson 1992, Chouteau et al. 1997). Les sols sus-jacents sont de type podzols formés sur un matériel silto-sableux quaternaire (Prevost 1996, Prevost 2004). La végétation de la région

est composée principalement d'épinettes noires (*Picea mariana*), d'épinettes blanches (*Picea glauca*), de bouleaux jaunes (*Betula papyrifera*) et de bouleaux blancs (*Betula alleghaniensis*) (Garralla et Gajewski 1992).

Les quatre lacs étudiés sont des lacs de têtes couvrant une superficie allant de 41,9 Km² à 205,6 Km² pour les lacs Aux-Dorés et Chibougamau respectivement (figures 1a, 1b, 1c et tableau 1). Les caractéristiques principales de la colonne d'eau montrent que les lacs Chibougamau et Aux-Dorés sont moins acides et moins chargés en carbone dissous total que les lacs Waconichi et Obatogamau (tableau 1). D'après le tableau 1, le rapport de la superficie du lac Chibougamau par rapport à la superficie de son bassin versant est de 0,29. Ce rapport est du même ordre de grandeur pour les lacs Obatogamau (0,16) et Waconichi (0,25) mais est plus élevé que pour le lac Aux Dorés (0,05). Le rapport de la superficie du lac par rapport à la superficie du bassin versant respectif est faible pour le lac Aux-Dorés (0,05) par rapport aux trois autres lacs qui ont un rapport comparable (entre 0,16 et 0,26). La superficie relative occupée par les terres humides est deux fois plus importante pour le bassin versant du lac Obatogamau (9,1 %) que pour les trois autres lacs (entre 3,1 et 4,8 %, tableau 1). De même, la forêt mature s'étend sur 66,2 % de la surface du bassin versant du lac Obatogamau tandis qu'elle occupe environ 42 % de la superficie des autres bassins versants (tableau 1).

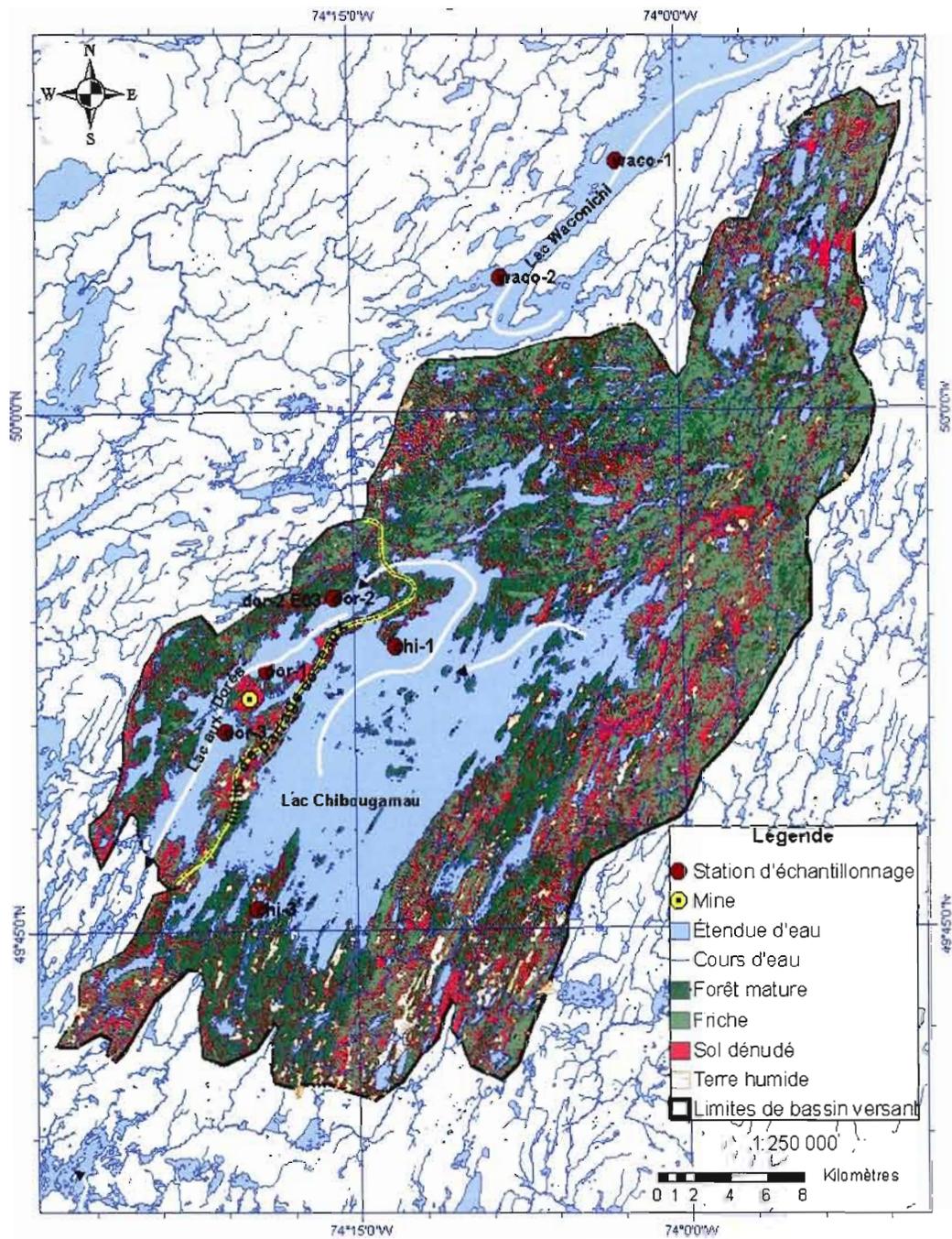


Figure 1 a : Position des stations d'échantillonnage et nature des bassins versants aux lacs Chibougamau et Aux-Dorés

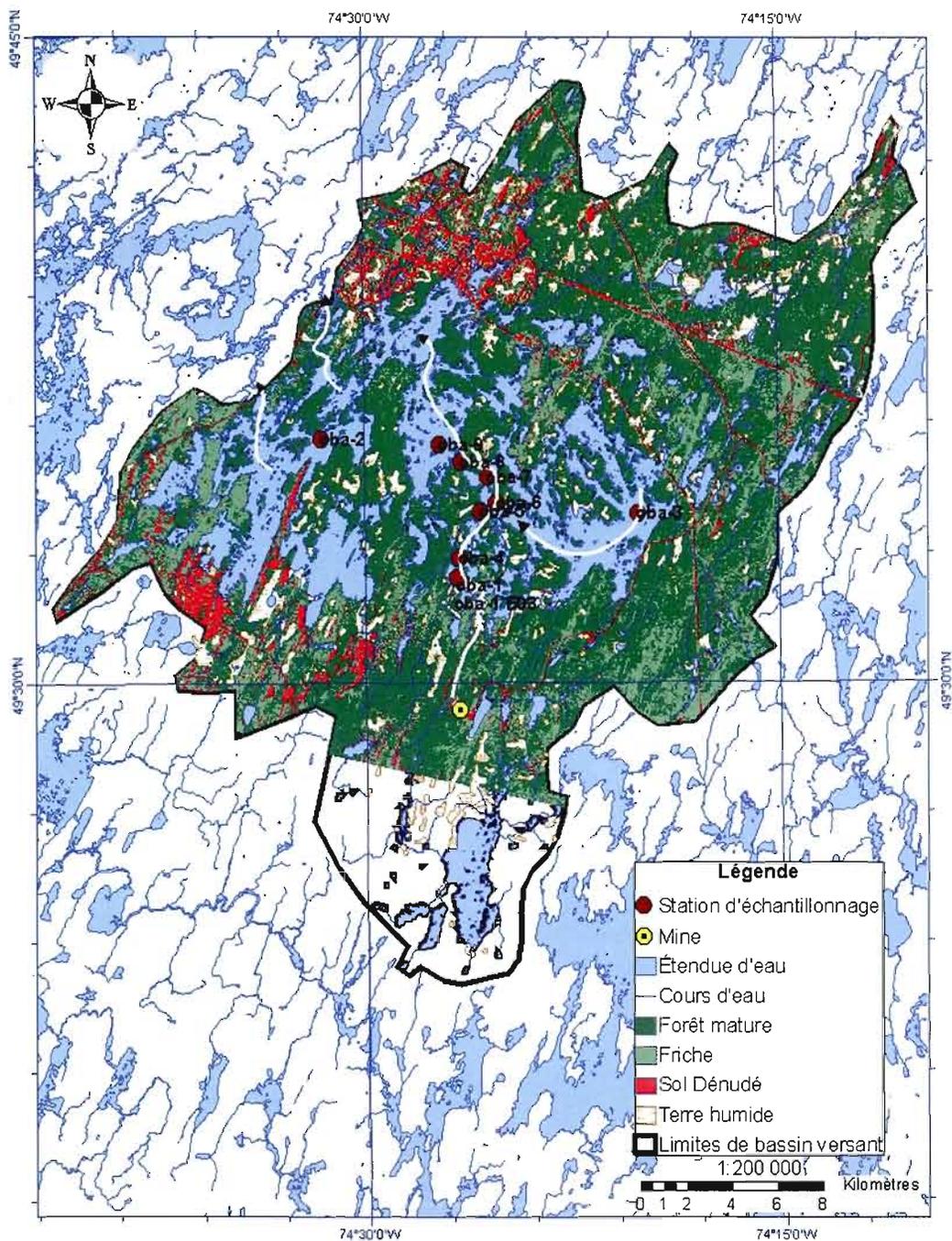


Figure 1 b : Position des stations d'échantillonnage et nature des bassins versants au lac Obatogamau

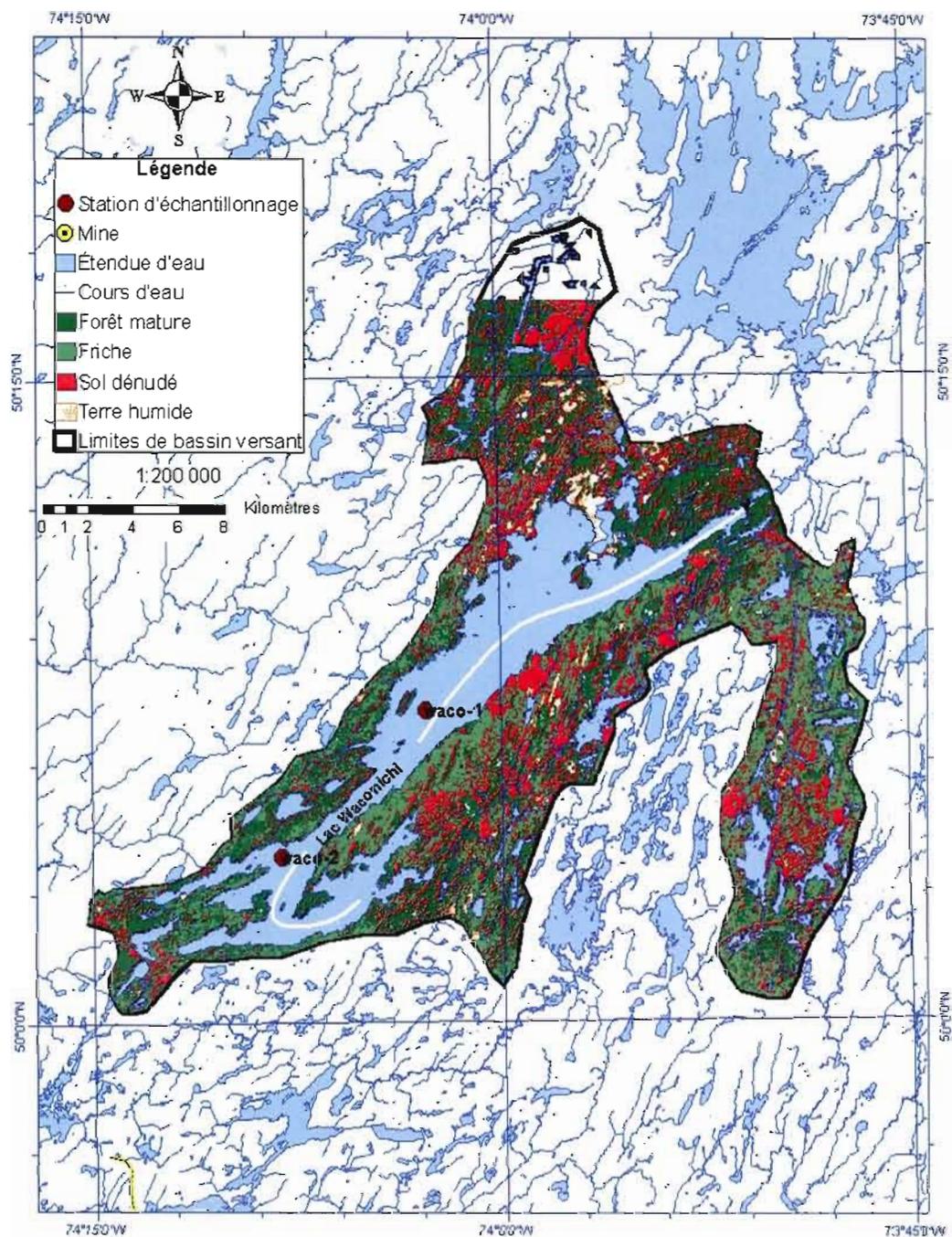


Figure 1 c : Position des stations d'échantillonnage et nature des bassins versants aux lac Waconichi

Lac	COD* (mg/Kg)	pH colonne d'eau*	Superficie Lac (ha)	Superficie BV (ha)	Rapport Lac/BV	Nature BV (%)			
						Forêt Mature	Friche	Sol dénudé	Terres Humides
Aux-Dorés	6,60	6,43	41,9	813	0,05	42	27	25	4
Chibougamau	6,41	6,69	205,6	696	0,29	42	29	25	4
Obatogamau	10,44	6,09	90,1	561	0,16	66	16	9	9
Waconichi	9,67	6,72	81,2	327	0,25	42	27	28	3

Tableau 1 : Caractéristiques principales des lacs et des bassins versant des lacs Aux-Dorés, Chibougamau, Obatogamau et Waconichi. BV : Bassin versant. (*) Tiré de Simoneau et al. 2005.

Dans le cadre du développement économique de la région de Chibougamau depuis les années 1950, les bassins versants des lacs étudiés ont subi de nombreux impacts environnementaux dûs à l'exploitation des ressources forestières et minières. L'exploitation forestière s'ajoute au phénomène des feux de forêt qui affectent la région régulièrement (Smith et al. 2000) (figures 1a, 1b, 1c et tableau 1). L'analyse de la nature du bassin versant par traitement d'image (couches 1, 2, 3, 4, 5 et 7) du satellite LANDSAT 7-ETM+ par une série d'outils SIG (logiciels Mapinfo et GRASS), en complément des cartes écoforestières et des relevés sur le terrain (tableau 1), fait apparaître des zones de sol dénudé et des zones de friches. Le premier type de zone peut correspondre à de la roche affleurante naturellement ou apparue à la suite de coupes à blanc récentes. Les zones de friches correspondent à de la végétation jeune de repousse suivant un événement ayant affecté la forêt mature (feux ou coupes plus anciens). L'analyse des bassins versants des lacs Chibougamau et Aux-Dorés montre la présence importante de sols dénudés et de friches (environ 25 % pour chaque type). La répartition de ces zones (figure 1a) est observée de façon discrète à travers l'ensemble des deux bassins versants correspondant à des affleurements rocheux naturels plutôt qu'à des coupes forestières récentes. La zone séparant les lacs Chibougamau et Aux-Dorés semble cependant touchée par de la coupe puisqu'il n'y a plus ou peu de zones de forêt mature. Sur le bassin versant du lac Obatogamau, seules deux zones de sols dénudés sont identifiables. L'homogénéité de ces zones et l'absence de reliefs suggèrent qu'elles correspondent à de l'exploitation forestière. L'empreinte des routes et des lignes électriques se distingue également sur la carte. Le bassin versant du lac Waconichi a un relief plus accidenté. La nature de son bassin versant est identique à celle des lacs Chibougamau et Aux-Dorés avec la présence d'affleurements rocheux naturels. Toutefois, la large zone de sols dénudés située au nord du lac correspond à de l'exploitation forestière récente.

Les activités minières ont débuté dans le milieu des années 1950 dans la région de Chibougamau. Les minerais extraits dans la région sont par ordre d'importance la pyrite, la pyrrhotine, la calcopyrite, la sphalérite et la galène (Whiteway 1994). En particulier, les rives des lacs Chibougamau, Aux-Dorés, et Obatogamau ont été exploitées pour l'or et le cuivre principalement. Il y a deux compagnies minières principales sur ces deux lacs, la Copper Rand et la Principale. Ces compagnies possèdent des usines de traitement des déchets miniers

et des parcs à résidus. Le site de la Copper Rand est situé sur la péninsule Gouin, la bande étroite qui sépare les lacs Chibougamau et Aux-Dorés (figure 1a). Un des parcs à résidus principaux de cette unité est celui de Eaton Bay, (6,3 méga tonnes de résidus). Il est bordé par des digues construites avec des stériles miniers. Les effluents de ce parc se jettent dans le lac Chibougamau (figure 1a). Un autre parc homonyme de cette mine (le Copper Rand) est composé de 7,7 méga tonnes de résidus. Il est construit sur le bord du lac Aux-Dorés qui reçoit les effluents finaux (figure 1a). Le site minier de la Principale est situé au bord du lac Aux-Dorés, sur l'île Merrill. Le parc contient 19,3 méga tonnes de résidus et l'effluent se jette dans le lac Aux-Dorés. La mine Joe Mann se trouve au bord de la rivière Nemenjich à 6 km en amont du lac Obatogamau (figure 1b). Un parc à résidus est situé sur le bord de cette rivière mais le minerai extrait est principalement traité dans le site minier de la Principale. L'utilisation du processus de cyanuration pour le traitement du minerai a duré pendant cinq ans environ dans les années cinquante (Laliberté et Tremblay 2002). Le lac Waconichi n'est affecté par aucun site d'exploitation minière sur son bassin versant (figure 1c).

Échantillonnage

Sites d'échantillonnage

Le choix des stations a été réalisé à la lecture des cartes bathymétriques et hydrologiques ainsi qu'en tenant compte des études précédentes sur la répartition de la pollution minière enregistrée dans les trois lacs impactés par les activités minières (Laliberté et Tremblay 2002). Le lac Waconichi a été échantillonné à deux stations situées le long de l'axe central du lac.

Deux stations ont été choisies pour le lac Chibougamau. La station CHIB 1 (profondeur (p) = 22m) est située au nord du lac, près du parc à résidus Eaton Bay et en aval par rapport au sens d'écoulement général du lac Chibougamau (figure 1a). La station CHIB 3 (p= 8m) est située à 25 km à l'extrême sud du lac, loin de toute influence minière directe (figure 1a). Le lac Aux-Dorés a été échantillonné à 3 stations. La station DOR 1 (p= 12 m) est localisée entre les parcs à résidus de l'île Merrill et de Copper Rand, en aval de ce dernier par rapport au sens

d'écoulement du lac (figure 1a). La station DOR 2 (p= 32 m) est située environ à 10 km au nord de DOR 1 en amont des parcs à résidus. Deux carottes ont été prélevées, en hiver 2004 et été 2004. La station DOR 3 (p= 11m) est située à 5 km de DOR 1, à 4 km environ du parc à résidus de l'île Merrill et en aval par rapport au sens d'écoulement du lac. Le lac Obatogamau (figure 1b) a été échantillonné à quatre stations. La station OBA 1 (p=2m) se situe à l'embouchure de la rivière Nemenjiche, à 6 km et en aval par rapport aux parcs à résidus (figure 1b). La station OBA 2 (p= 8m) à 20 km en aval de OBA 1 dans le sens général de l'écoulement du lac (figure 1b). La carotte OBA 3 (p=12m), est située à 15 km de OBA 1 et n'est pas influencée par les eaux provenant de la rivière Nemenjiche (figure 1b). La station OBA 9 (p= 5m) est située entre OBA 1 et OBA 2. Des floculats ont été prélevés entre les stations OBA 1 et OBA 9 en été 2004 (figure 1b). Deux carottes ont été prélevées pour le lac Waconichi. Les stations WAC 1 (p= 22m) et WAC 2 (p= 18m) sont réparties de manière à couvrir la longueur du lac et selon la méthode du point focal (Håkanson, 1981) (figure 1c).

Méthode d'échantillonnage

L'ensemble des prélèvements date des hivers et/ou étés 2003 et 2004. Les carottes de sédiments ont été échantillonnées avec un carottier pneumatique de type Mackereth, qui permet de récolter des carottes de sédiment allant jusqu'à 100 cm de profondeur avec un minimum de compaction et de perturbation. En laboratoire de terrain, le sédiment est extrait du tube à l'aide d'un extrudeur manuel et sous échantillonné aux centimètres ou aux demis centimètres avec du matériel lavé à l'eau NANOpure®. Les floculats ont été prélevés par des plongeurs à l'aide de seringues. Les échantillons ont été transférés dans des contenants en verre, précédemment brûlés durant 3 h à 500°C. L'ensemble des échantillons a été gardé congelé (-20 °C) jusqu'aux analyses en laboratoire.

Analyses en laboratoire

La sédimentologie

Le fractionnement granulométrique des échantillons a été réalisé par tamisage humide. Cinq classes granulométriques ont été séparées entre la fraction la plus grossière et la plus fine: Celle supérieure à 210µm, celle entre 70µm et 210µm, celle entre 20µm et 70µm, celle entre

2 μ m et 20 μ m et celle inférieure à 20 μ m. Pour tous les échantillons analysés, la perte en poids sec de matériel est inférieure à 5%. L'identification minéralogique des argiles et des sables fins (fraction 2-20 μ m) a été réalisée par diffractométrie aux rayons X à l'aide d'un analyseur Siemens D-5000. Les mesures de pH et Eh ont été réalisées sur des sous échantillon de quelques carottes choisies à l'aide d'un pH mètre (VWR) connecté à une électrode pH (Corning) et une électrode redox (Corning). L'électrode pH a été calibrée avec des standards pH (2, 4 et 7) alors que l'électrode redox a été testée avec la solution de Zobell (Nordstrom, 1977).

Le mercure total (THg).

Une fois lyophilisés, les échantillons ont été homogénéisés. Puis, de 200 à 500 mg de sédiment (poids sec) ont été transférés dans un tube en verre pour être digérés avec un mélange 10:1 d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (16 N HNO₃/6 N HCl). L'ensemble est chauffé à 120°C pendant 6h et dilué avec de l'eau NANOpure[®]. Le mercure total est réduit en mercure élémentaire sous forme gazeuse (Hg⁰) par une solution de SnCl₂. La concentration en Hg⁰ est ensuite déterminée par spectrométrie de fluorescence atomique en vapeur froide (CVAFS) (Pichet et al. 1999). La précision des résultats est vérifiée par l'analyse de standards référencés (MEST 3 du Conseil National de la Recherche du Canada) tous les 10 échantillons. La reproductibilité des analyses, réalisées en duplicata, est d'environ 5% (Pichet et al. 1999).

Le méthyle mercure (MeHg).

Environ 0,2 g de sédiments lyophilisés sont prélevés pour être digérés dans une solution acide (HCl 6N et CuSO₄) puis lavés dans trois extractions de 2 ml de toluène. Les trois extraits sont transférés dans un seul tube pour une réduction sous azote jusqu'à obtenir un volume compris entre 0,2 et 0,5 ml. Pour chaque analyse, 50 μ l sont ensuite prélevés à l'aide d'une seringue et injectés pour une chromatographie gazeuse afin de séparer le radical méthyle. Le gaz utilisé est de l'argon (avec un flux de 60L/min) et la température de la colonne est portée à 140 °C. De même que pour l'analyse du mercure total, le méthyle mercure est alors réduit sous forme de Hg⁰ en phase gazeuse dans un tube chauffé à 400 C

dont la concentration est déterminée par spectrométrie de fluorescence atomique en vapeur froide (CVAFS) (Pichet et al. 1999, Kainz et al. 2003). La reproductibilité des analyses, réalisées en duplicata, est d'environ 5% et la limite de détection est de $0,02 \text{ ng Hg.g}^{-1}$ (Pichet et al. 1999).

Les autres métaux (Al, As, Cu, Fe, Pb)

L'aluminium, le cuivre, le fer et le plomb sont mesurés par spectrophotométrie d'émission au plasma d'argon (spectromètre de marque Jarell-Ash, modèle ICAP-9000) en triplicata. L'arsenic est mesuré par absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre. La reproductibilité des analyses, réalisées en duplicata, est d'environ 5%

La matière organique

Le carbone total (C) et l'azote total (N) sont mesurés avec un analyseur élémentaire Carlo Erba (NA-1500). Tous les échantillons sont mesurés en duplicata, la reproductibilité des analyses donne une reproductibilité des rapports (C/N)_a de $\pm 0,1$. Le rapport (C/N)_a correspond au rapport atomique carbone total/azote total.

Les biomarqueurs de la lignine

Les composés phénoliques sont mesurés suivant la méthode par oxydation au cuivre décrite par Ertel et Hedges (1982) et modifiée par Goni et Montgomery (2000). Le protocole d'analyse est le même que celui décrit par Houel (2003). Les échantillons sont pesés de manière à contenir entre 2 et 5mg de carbone. La digestion est réalisée dans des contenants Teflon placés au four micro-onde analytique (CEM MDS 200). La température d'oxydation est de 150°C , pendant 90 min dans un mélange d'oxyde de cuivre (CuO) et d'un mélange 2N NaOH. L'acétate d'éthyle est utilisé comme solvant d'extraction. Les produits d'extraction sont dérivés avec du BSTFA et analysés par un chromatographe en phase gazeuse de type Varian 3800 couplé à un spectromètre de masse Varian Saturn 2000.

Les sous-produits issus de l'oxydation par le cuivre (phénols monomères) sont regroupés en trois familles principales, les vanillyles (V), les syringyles (S), les cinnamyles (C) (Hedges et Mann 1979, Hedges et al. 1982, Goñi et Hedges 1992). Les vanillyles sont présents dans tous les types de plantes vasculaires, les cinnamyles uniquement dans les composés non boisés (feuilles, écorces, aiguilles), et les syringyles exclusivement dans les tissus d'angiospermes (Hedges et Mann 1979). La famille des p-hydroxyphénols (P) est également extraite lors de l'oxydation par le cuivre mais elle regroupe des composés qui peuvent ne pas être exclusivement dérivés du matériel ligneux. Les p-hydroxyphénols peuvent provenir par exemple des acides aminés aromatiques (Hedges et al. 1982). Les trois familles sont composées d'un acide, d'un aldéhyde et d'une cétone, à l'exception de la famille des cinnamyles qui n'est représentée que par deux acides. Un autre sous-produit est extrait lors de l'oxydation par le cuivre, l'acide dihydroxybenzoïque (3,5-Bd), qui n'est pas un dérivé des macromolécules ligneuses mais un composé associé à la dégradation des matériaux végétaux terrestres (Louchouart et al. 1997; Farella et al. 2001; Houel 2003). Les rapports des différents phénols permettent de caractériser l'origine et la qualité de la matière organique terrigène (MOT) incorporée dans les sédiments (Hedges et al. 1982; Hedges et al. 1988). Ainsi le rapport C/V est utilisé pour différencier les composés boisés et non boisés de la MOT des sédiments (Prahl et al. 1994). L'indicateur S/V permet d'évaluer la contribution relative des angiospermes à la composition de la MOT. Le rapport 3,5 Bd/V est utilisé pour différencier les apports respectifs des horizons organiques des horizons inorganiques des sols dans les sédiments (Houel 2003). Le rapport P/(V+S) est utilisé comme un indicateur du degré de diagenèse de la MOT dans les sédiments (Dittmar et Lara 2001). En effet, la déméthylation entraîne une perte sélective du groupement méthoxy pour les syringyles et les vanillyles tandis que les p-hydroxyphénols, qui n'ont pas de groupement méthoxy, ne sont pas affectés par ce phénomène. De plus, les produits issus de la déméthoxylation des vanillyles et syringyles (phénols dimères) sortent de la fenêtre analytique, entraînant une diminution des composés ligneux identifiables (Ertel et Hedges 1982). La quantité de lignine dans les échantillons est exprimée par lambda (Λ) qui représente la somme des dérivés phénolés de la famille des S, V, et C normalisés en fonction de la teneur en COT (exprimé en mg/100 mg COT).

Résultats

Lecture des marqueurs inorganiques

Description lithologique des carottes

De manière générale, le sédiment des carottes est homogène de couleur brune et à forte teneur en eau. Cependant pour les carottes DOR 1 et DOR 3, un horizon de couleur jaune vif est visible aux centimètres 3 et 2 respectivement. La base de ces deux carottes ainsi que celle de CHIB 1 est faite d'un matériel gris argilo silteux compact. Par contre, les centimètres à la base de la carotte OBA 1 sont riches en matière organique peu décomposée (débris de végétaux grossiers). Les centimètres 14 à 4 de cette carotte sont composés de sédiments gris et compacts. Son sommet (cm 0-4) est brun homogène comme pour les autres carottes. Des débris de végétaux fins sont observés dans toute la carotte CHIB 3.

Sédimentologie

Les sédiments des carottes CHIB 1, DOR 1 et 2, OBA 1 et 2, WAC 1 et 2 sont dominés par les fractions 2-20 μm et 20-70 μm . Ces fractions représentent respectivement environ 20% et 80% du matériel sédimentaire (figure 2). On observe la présence de fractions plus grossières uniquement dans les sédiments de OBA 2 ainsi qu'une présence significative de la fraction 0-2 μm aux centimètres 13-14 de la carotte OBA 1 et aux centimètres 3 et 4 de la carotte DOR 1 (figure 2). Ces carottes sont également caractérisées par la prévalence de la fraction 2-20 μm (entre 60% et 70%) par rapport à la fraction 20-70 μm . Les quartz et les feldspaths des sédiments de la fraction 2-20 μm représentent entre 60% et 80% des sédiments des carottes CHIB 1, DOR 1 (cm5) et DOR 2, OBA 2, WAC 1 et 2 (figure 3). Toutefois cette fraction quartzo feldspathique des sédiments des stations OBA 1 et DOR 1 (après le cm 5) ne représente que de 20 à 30% alors que les micas et chlorites sont dominants. Le pH sédimentaire est homogène pour l'ensemble des carottes (entre 5,6 et 6,8). Les potentiels d'oxydo-réduction baissent rapidement dans les deux premiers centimètres des carottes,

passant de 200-250 mV en surface à 50-150mV en profondeur. Tous les profils montrent une acidification dans les deux derniers centimètres (figure 4).

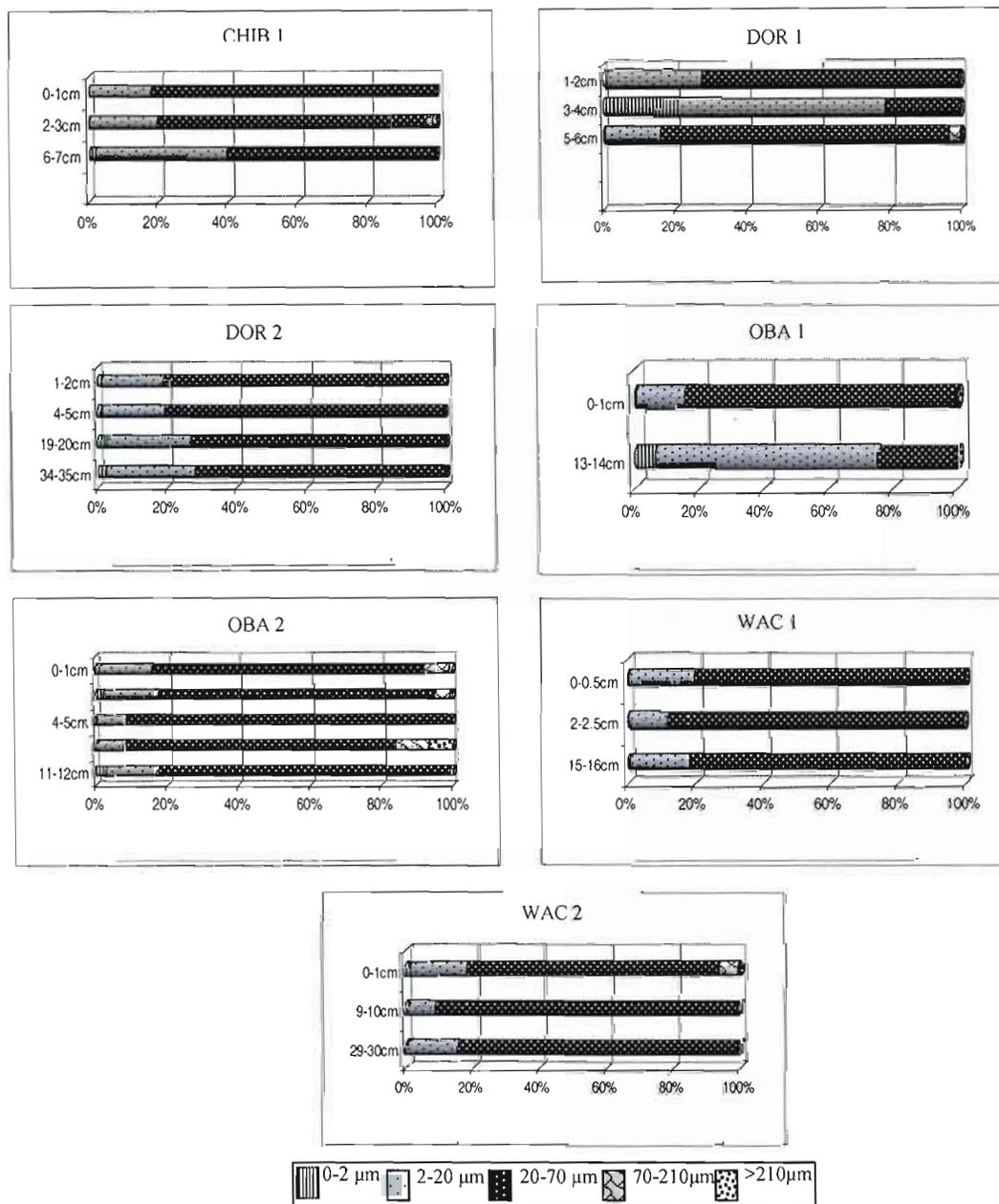


Figure 2 : Profils granulométriques des carottes CHIR 1, DOR 1, DOR 2, OBA 1, OBA 2, WAC 1, et WAC 2.

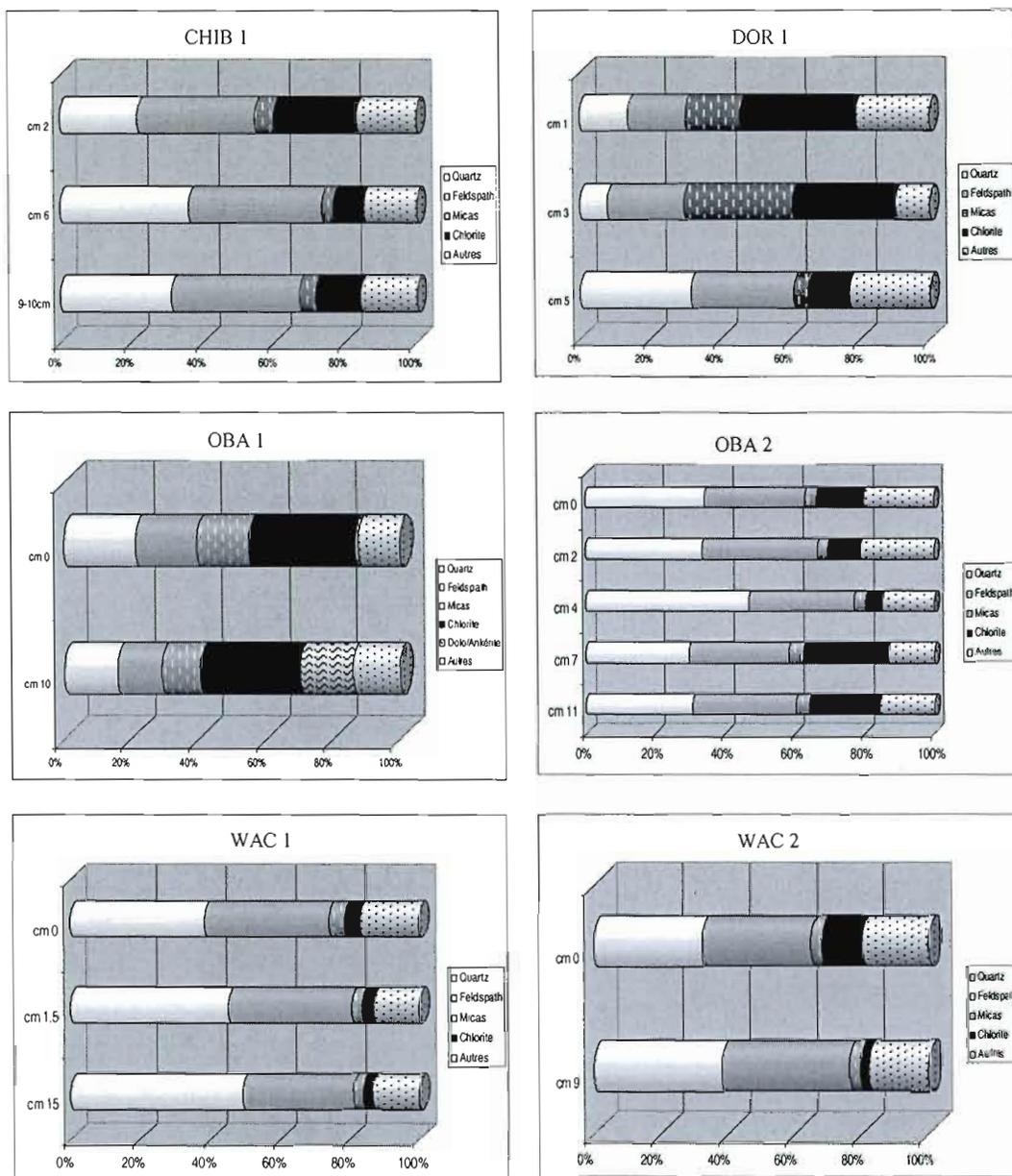


Figure 3: Minéralogie de la fraction granulométrique 2-20 µm pour les carottes CHIB 1, DOR 1, OBA 1, OBA 2, WAC 1, WAC 2. La dénomination ‘autres’ représente les pyroxènes, l’ankérite, l’hématite, la magnétite, la calcite et les amphiboles notamment.

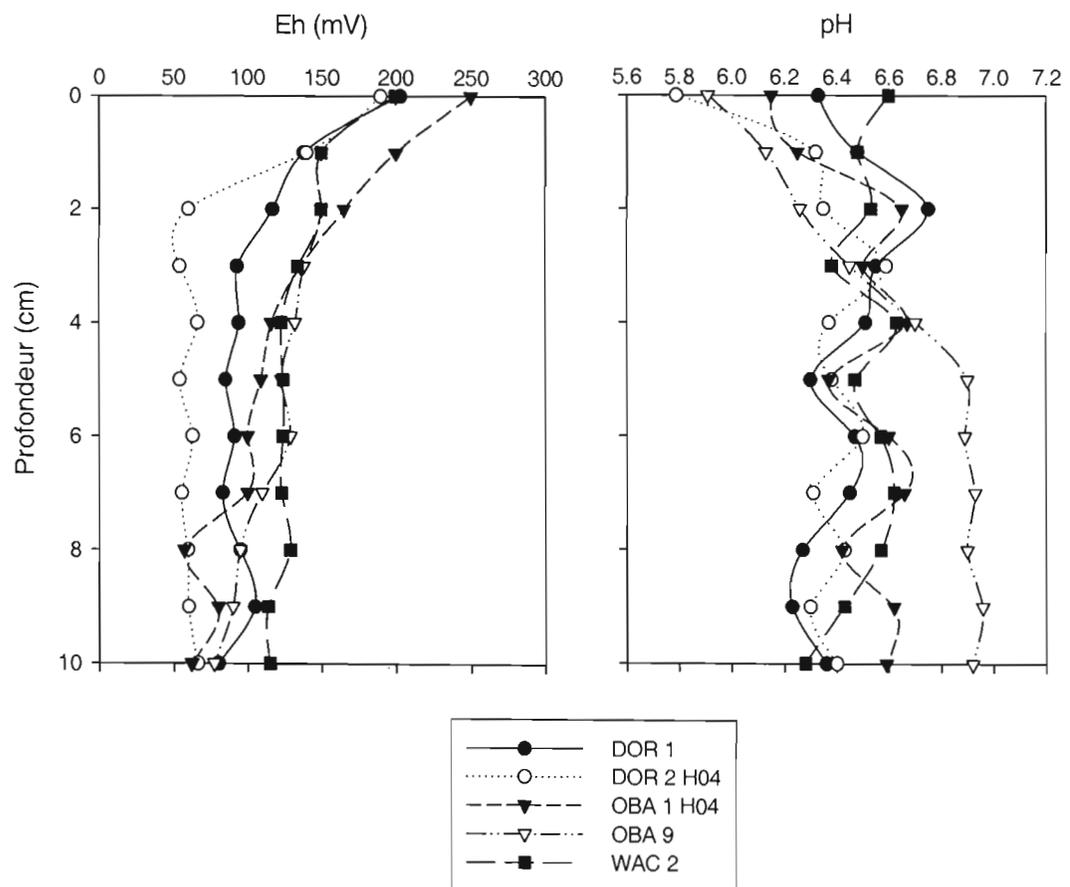


Figure 4 : Profils Eh-pH des carottes DOR 1, DOR 2 H04, OBA 1 H04, OBA 9, WAC 2.

Les concentrations en mercure

Les concentrations en mercure total dans les sédiments et les floes sont présentés aux figures 5a, 5b, 5c et dans le tableau 2. Les teneurs maximales en Hg des carottes OBA 1 et OBA 9 ainsi que des floes OBA 1, OBA 4, OBA 5, OBA 7 et OBA 8 sont nettement supérieures à celles rapportées pour des milieux sédimentaires lacustres non impactés par une pollution locale. Ainsi les valeurs maximales de 1450 ppb de OBA 1 contrastent avec les valeurs maximales de 350 ppb rapportées pour les grands lacs (Engstrom et al. 1994), pour le nord est du Canada (Lucotte et al. 1995, Lockhart et al. 1998), et la Féno-Scandinavie (Porvari et Verta 2003). Parmi les carottes avec des teneurs en Hg moins élevées, deux cas peuvent être distingués. Les profils des carottes CHIB 3, DOR 2, OBA 2, OBA 3, WAC 1 et WAC 2 montrent une augmentation régulière des teneurs en Hg du bas vers le haut. Les niveaux de base des teneurs en Hg enregistrés dans les sédiments profonds des carottes sont réputés pour représenter les conditions pré-anthropiques sédimentaires en ce métal lourd (Engstrom et al. 1994, Grigal 2002). Le facteur d'enrichissement anthropique sédimentaire (ASEF : Anthropogenic Sedimentary Enrichment Factor) en Hg a été défini comme la différence entre ces niveaux de base et ceux observés près de la surface des sédiments (Lucotte et al. 1995, Meili 1995). Ainsi, les ASEF respectifs de ces carottes sont compris entre 1,7 et 3,6. Par contre, les profils des carottes CHIB 1, DOR 1 et DOR 3 présentent des ASEF très élevés (ASEF= 11,2, ASEF=21,1 et ASEF= 10,3 respectivement). Ces ASEF exceptionnels correspondent à la fois à des teneurs de base faibles dans des sédiments grossiers (entre 10 et 15 ppb) et à des teneurs augmentant de 40 à 100 ppb entre les centimètres 2 et 3 de CHIB 1 et DOR 1 et entre les centimètres 1 et 2 de DOR 3.

Les teneurs en MeHg ont été mesurées sur certaines carottes choisies. Les teneurs enregistrées au lac Waconichi sont inférieures à 0,2 ppb, ce qui représente 0,15% du Hg total. Dans les carottes des lacs Aux-Dorés et Chibougamau les teneurs sont comprises entre 0,1 et 0,3 ppb soit environ 0,15 % des teneurs en Hg total. Les carottes du lac Obatogamau présentent des concentrations en MeHg allant de 0,5 à 1,5 ppb. Ces valeurs représentent entre 0,2 et 0,3% du Hg total. Les concentrations les plus élevées de MeHg sont enregistrées à OBA 9.

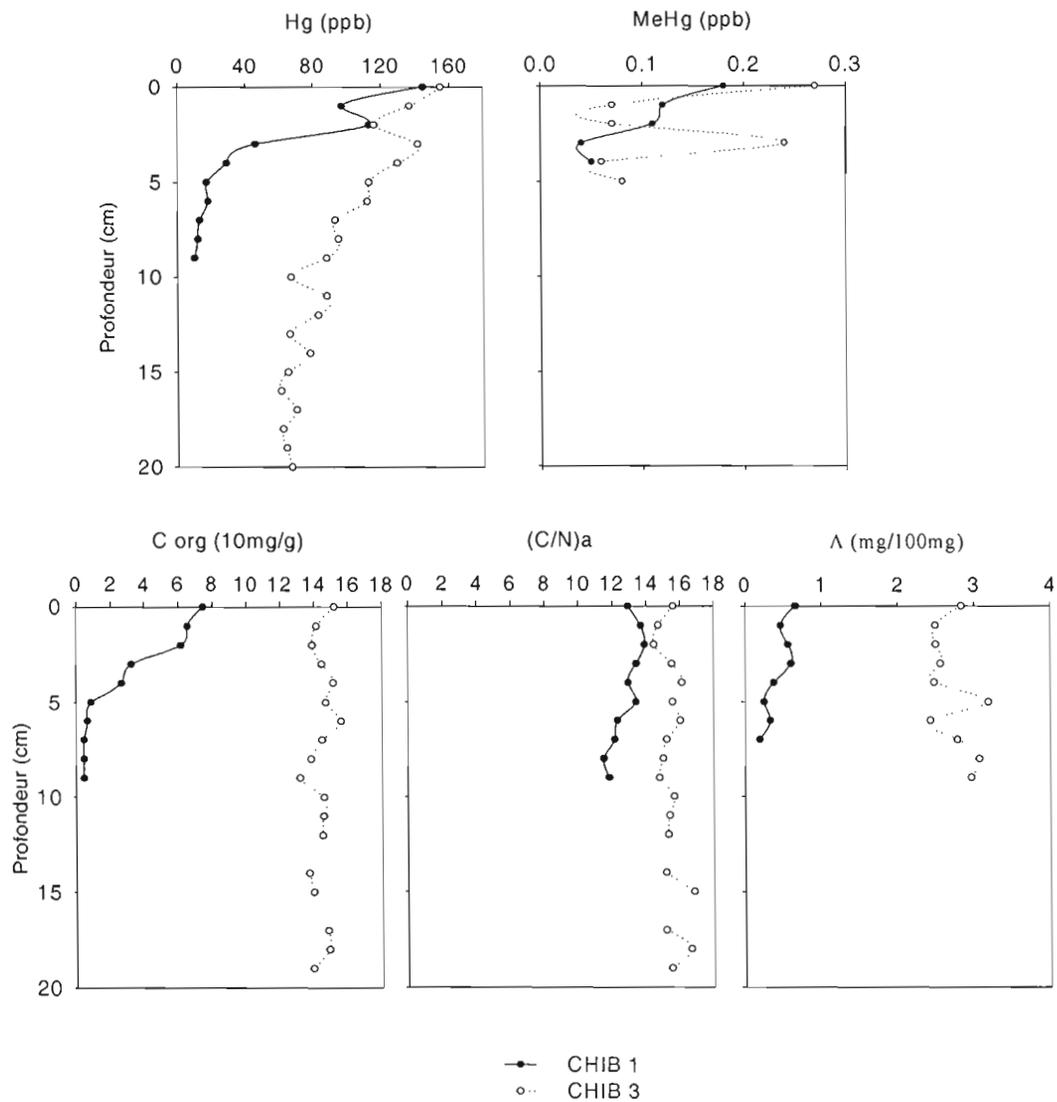


Figure 5 a : Profils de THg, de MeHg et des biomarqueurs des stations du lac Chibougamau.

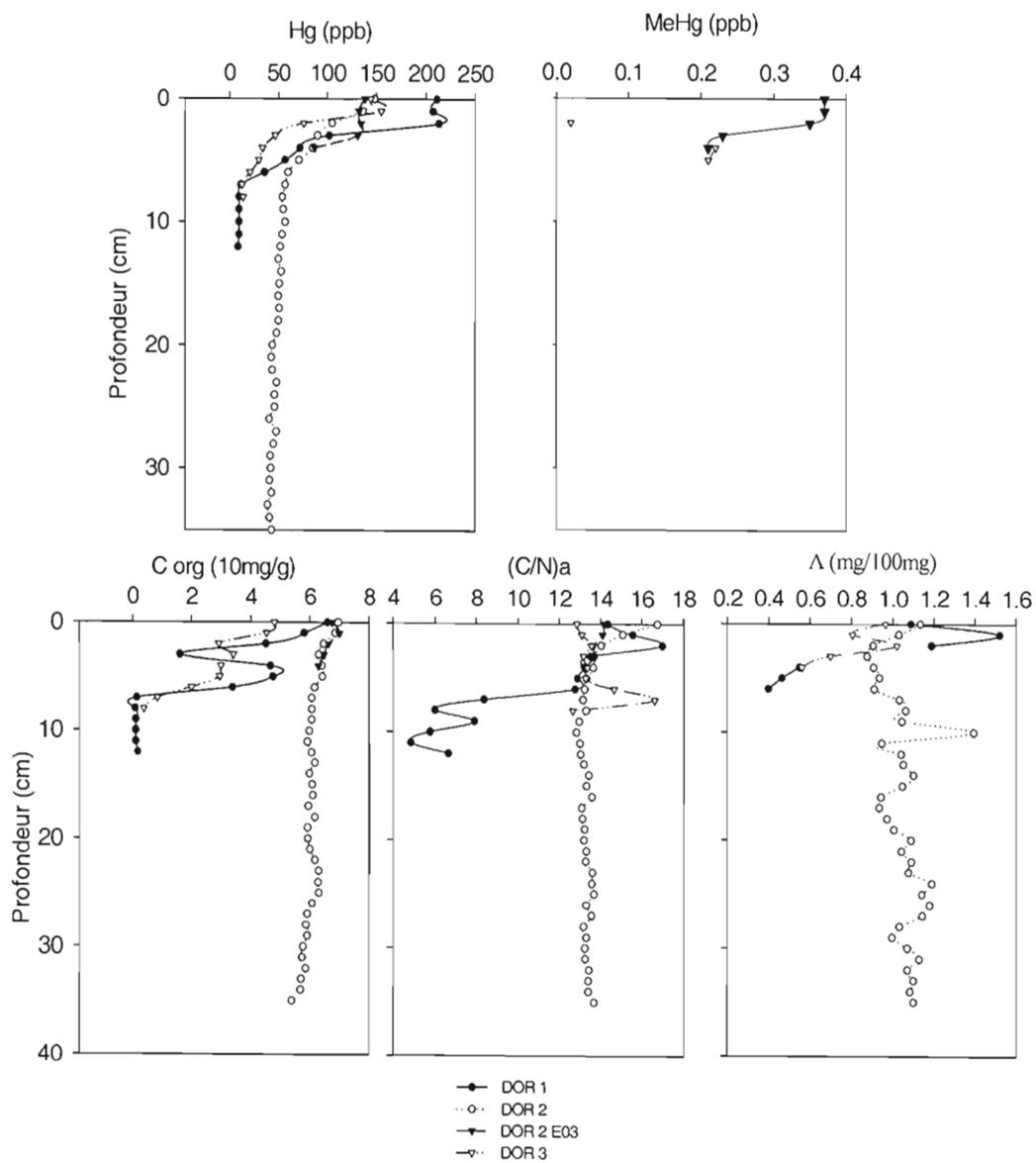


Figure 5 b : Profils de THg, de MeHg et des biomarqueurs des stations du lac Aux-Dorés.

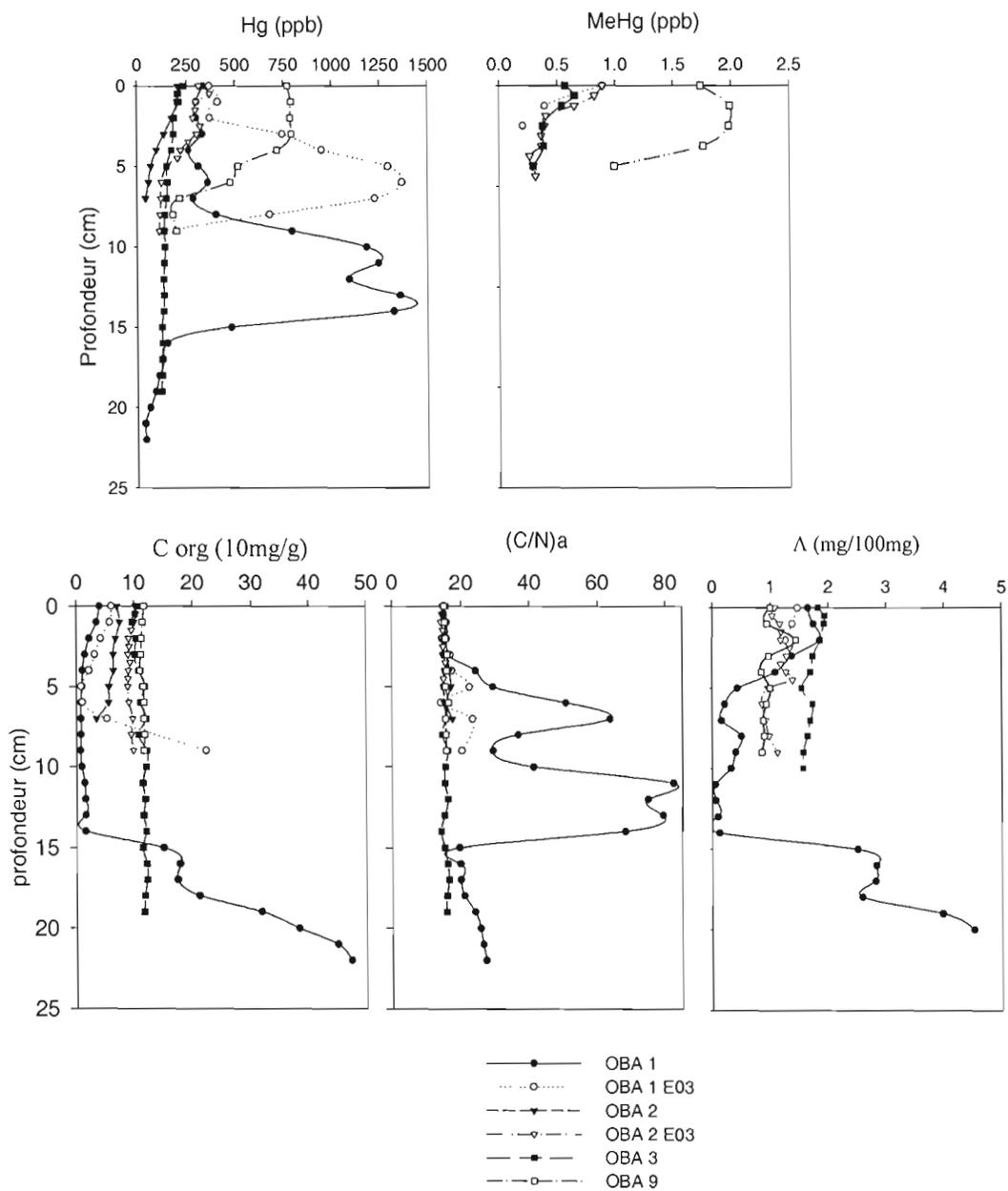


Figure 5 c : Profils de THg, de MeHg et des biomarqueurs des stations du lac Obatogamau.

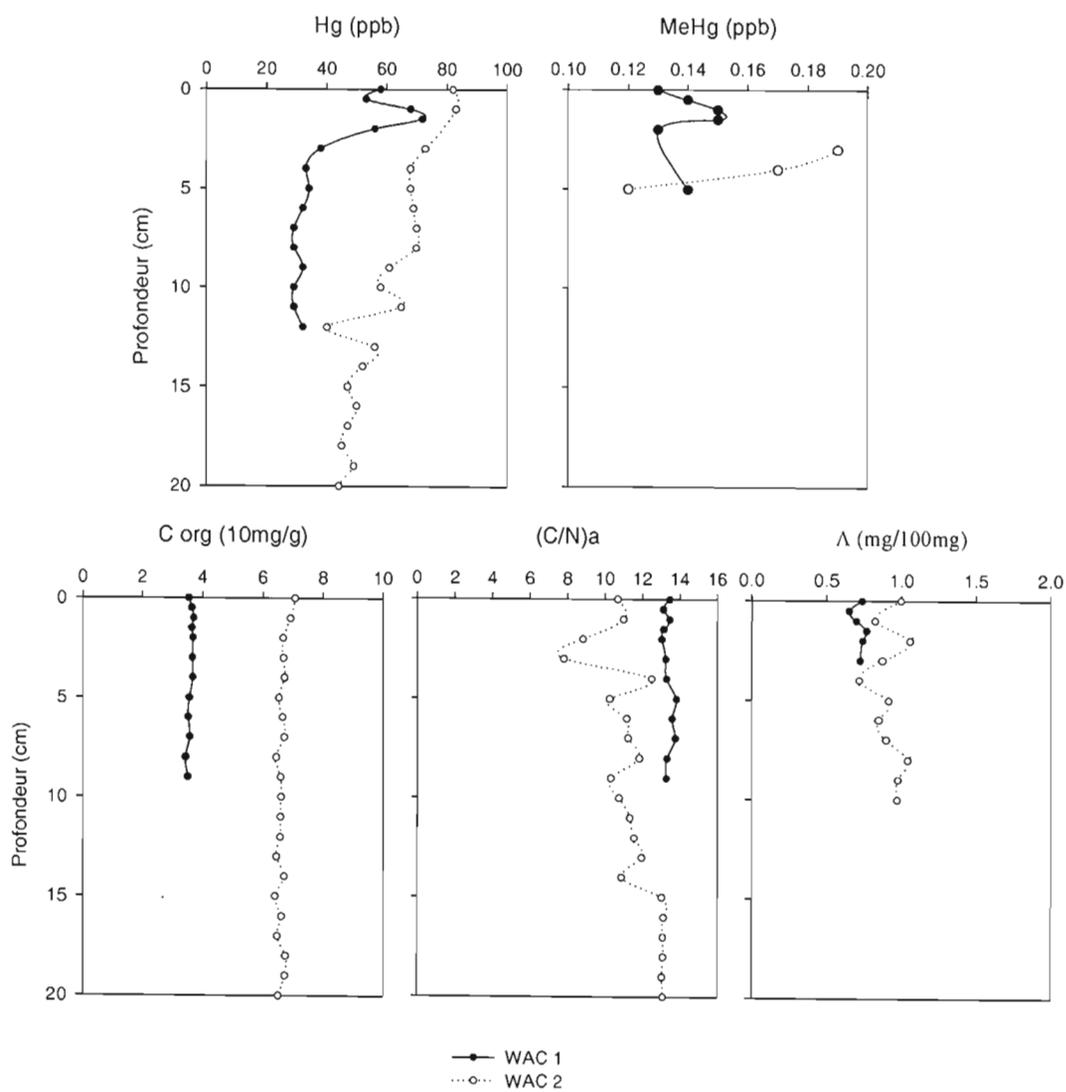


Figure 5 d : Profils de THg, de MeHg et des biomarqueurs des stations du lac Waconichi.

Station	Hg (ppb)	MeHg (ppb)	COT (%)	(C/N) _a	Λ (mg/100mg COT)
Chib 3	147	0.27	16.15	14.97	2.14
Oba 1	371	1.17	6.13	14.86	1.32
Oba 2	302	0.93	9.86	14.08	1.07
Oba 3	228	1.23	12.44	14	1.23
Oba4	756	1.67	5.59	14.99	1.45
Oba5	902	2.43	11.33	16.17	2.20
Oba6	166	0.57	6.73	14.31	0.94
Oba7	609	1.35	10.23	13.89	1.51
Oba8	516	1.43	6.89	15.89	2.53

Tableau 2: THg, MeHg, COT, (C/N)_a et Lambda mesurés dans les floes des stations CHIB 3, OBA 1, OBA 2, OBA 3, OBA 4, OBA 5, OBA 6, OBA 7, OBA 8.

Les teneurs en métaux

Les concentrations de surface en métaux sont très hétérogènes entre les carottes, même pour les carottes d'un même lac (tableau 3). Les concentrations en aluminium sont comprises entre 10 000 ppm (WAC 2) et 32 000 ppm (DOR 3) alors que celles de la station DOR 2 atteignent 15 000 ppm en surface. Les sédiments de la station WAC 2 contiennent 4,4 ppm d'arsenic et 12 ppm de cuivre alors que ceux de DOR 1 en contiennent 82 ppm et 1400 ppm respectivement. La station DOR 2, située à proximité de DOR 1 contient 13 ppm d'arsenic et 360 ppm de cuivre en surface. La teneur maximale en cuivre est au centimètre 14 de la station OBA 1 avec 2200 ppm. Les teneurs de surface en fer sont comprises entre 17 000 ppm à WAC 2 et 76 000 ppm à DOR 1 (34 000 ppm à DOR 2). Les teneurs en plomb sont comprises entre 14 ppm à OBA 1 et 100 ppm à DOR 3. Les facteurs d'enrichissement pour ces métaux sont différents d'une carotte à l'autre. En effet, pour les stations CHIB 1 et OBA 1, l'arsenic, le cuivre et le plomb augmentent d'un facteur 10. Pour les carottes DOR 1 et 3, l'arsenic et le cuivre augmentent de façon significative également. Enfin, à la station OBA 1, les teneurs enregistrées au centimètre 14 en Al, Cu et Pb sont supérieures à celles enregistrées à la surface.

STATION	cm	Al (ppm)	As (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Pb (ppm)
<u>CHIB 1</u>	0	18000	28	380	42000	77
	2	18000	25	390	44000	64
	6	14000	1.6	29	20000	8
<u>DOR 1</u>	1	24000	82	1400	73000	88
	3	27000	44	2100	73000	82
	4	14000	11	220	30000	47
<u>DOR 2</u>	0	15000	13	360	34000	77
	3	14000	5.4	69	29000	42
	18	14000	2.6	24	27000	7
	35	14000	2.3	26	28000	7
<u>DOR 3</u>	1	32000	43	1100	76000	100
	3	11000	8.4	120	22000	33
	6	18000	13	15	53000	36
<u>OBA 1</u>	0	23000	71	440	75000	14
	11	26000	95	1200	71000	19
	14	29000	17	2200	8800	25
	24	4100	1.6	16	6400	2
<u>WAC 2</u>	0	10000	4.4	12	17000	40
	10	9900	4.2	11	16000	25
	25	10000	1,8	11	17000	6

Tableau 3 : Teneurs en métaux des carottes CHIB 1, DOR 1, DOR 2, DOR 3, OBA 1, WAC 2.

Les biomarqueurs

Le carbone organique

La teneur en carbonates étant négligeable dans les lacs des écosystèmes boréaux, les teneurs en carbone total représentent le carbone organique (COT) (Courcelles 1998, Kainz et al. 2003). Le COT des sédiments analysés est variable allant de 0,44 mg/g (CHIB 1, cm 6) à 47,4 mg/g (OBA 1, cm 22). Des teneurs faibles (inférieures à 2 mg/g) en carbone sont observées à la base des carottes CHIB1, DOR 1, DOR 3. Pour ces trois carottes, les valeurs augmentent vers les niveaux de sédimentation récents tout en restant relativement peu élevées (entre 4,8 et 7,6 mg/g). Ces teneurs sont équivalentes à celles trouvées à DOR 2, WAC, WAC 2. Les carottes OBA 1, 2, 3 et 5 ont des teneurs en carbone homogènes un peu plus élevées que ces stations (entre 9 et 11 mg/g). Pour les carottes OBA 1, DOR 1 et DOR 3, une brusque baisse des teneurs en carbone est enregistrée entre les centimètres 14 et 4, aux centimètres 3 et 1 respectivement. Le COT de la base de la carotte OBA 1 (cm 16 à 24) et de la carotte CHIB 3 est supérieur à 15 mg/g ce qui indique un milieu plus riche en matière organique par rapport aux autres carottes dont les valeurs se situent autour de 10 mg/g.

Les biomarqueurs (C/N)_a et lambda

Les profils de (C/N)_a et de lambda sont réguliers hormis pour les stations DOR 1, DOR 3 et OBA 1 (figures 5a à 5d). Pour la station OBA 1 particulièrement, des teneurs élevées de (C/N)_a (entre 20 et 80), correspondant à des lambda proches de 0, sont observées entre les centimètres 4 et 15. Pour les autres carottes, les valeurs de (C/N)_a sont comprises entre 12 et 15. Les rapports les plus élevés sont à la station CHIB 3 et aux stations du lac Obatogama et les plus faibles aux stations CHIB 1 et WAC 1. Les lambdas sont compris entre 0,6 mg/100mg et 2 mg/100mg à l'exception de CHIB 3 ($2,6 \pm 0,2$ mg/100mg). Des valeurs de cet ordre sont observés à la base (cm 15 à 24) de la carotte OBA 1 où lambda est compris entre 2,5 et 4,3 mg/100mg.

Les biomarqueurs S/V, C/V, 3,5Bd/V, P/(V+S).

La figure 6a présente le rapport S/V en fonction de C/V. Les S/V sont compris entre 0,02 (base des carottes DOR 1 et CHIB 1) et $0,65 \pm 0,3$ (base de la carotte OBA 1). Hormis ces trois carottes la totalité des rapports S/V est compris dans un intervalle réduit, entre 0,15 et 0,25. Seules les valeurs observées à la carotte CHIB 3 sont supérieures à cet intervalle. Par contre, une disparité importante est observée pour les rapports C/V qui vont de 0,1 à $2,6 \pm 0,2$. Précisément, les carottes OBA 2, base de DOR 1, DOR 2, base de DOR 3 et CHIB 1 ont des C/V supérieurs à 1,5. Des rapports C/V élevés ont longtemps été considérés comme traçant l'influence de matériel non boisé (Hedges et Mann 1979, Goñi et Hedges 1990). Cependant des études récentes ont relevé la sensibilité de cet indicateur qui baisse avec une plus forte influence des angiospermes dans les sols (Suominen 2003, Teisserenc 2006).

La figure 6 b présente le rapport 3,5BD/V en fonction du rapport P/(V+S). L'ensemble des points semble se regrouper autour d'un même axe. Seul les points des carottes OBA 2 et OBA 9 sont situés au dessus de cet axe. De plus les carottes CHIB 3, DOR 2 H02, base OBA 1, OBA 3, WAC 2 ont un 3,5Bd/V et un P/(V+S) faibles et sont localisées proche de l'origine de l'axe. Les carottes DOR 2 et WAC 1 sont dans une position intermédiaire, tandis que les carottes CHIB 1, base de DOR 1 et 3 sont les plus éloignées de l'origine.

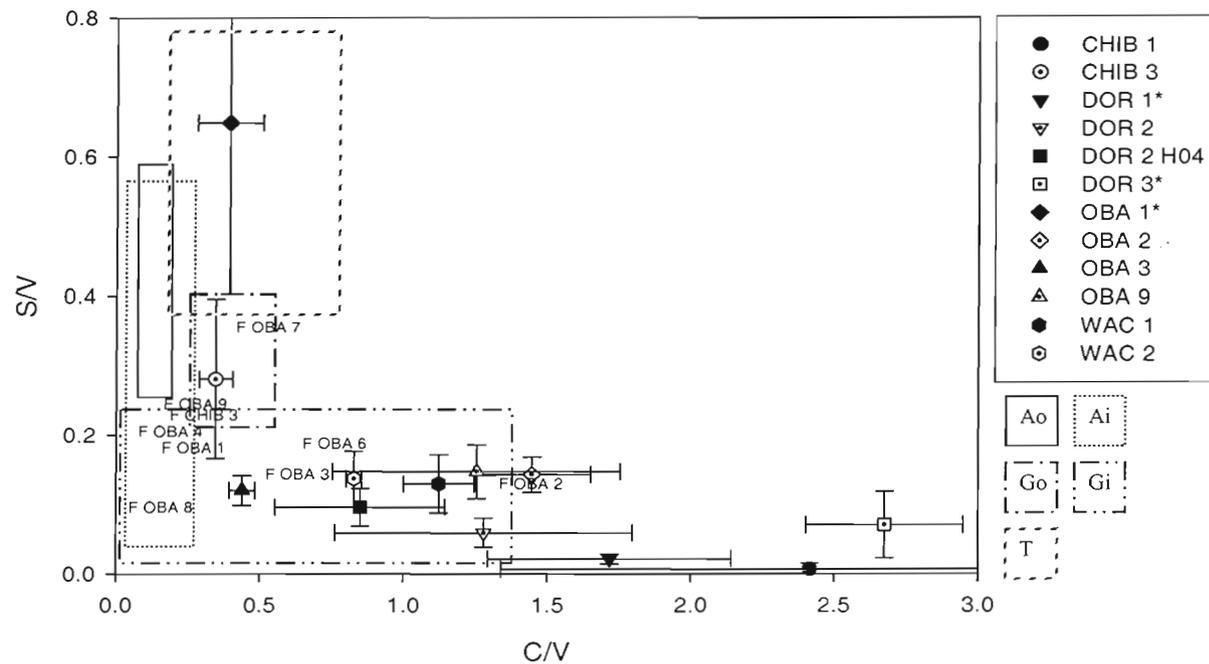


Figure 6 a : Diagramme S/V en fonction de C/V dans les sédiments des quatre lacs étudiés. Les encadrés représentent les valeurs trouvées dans les sols de la forêt boréale. A_o, A_i : MOT d'horizon organique (o) ou inorganique (i) de sols dominés par des angiospermes; G_o, G_i : MOT d'horizon organique (o) ou inorganique (i) de sols dominés par des gymnospermes. T : MOT de tourbières. Tiré de Teisserenc, 2006. * : Les valeurs mesurées dans les horizons influencés directement par les mines ne sont pas prise en compte.

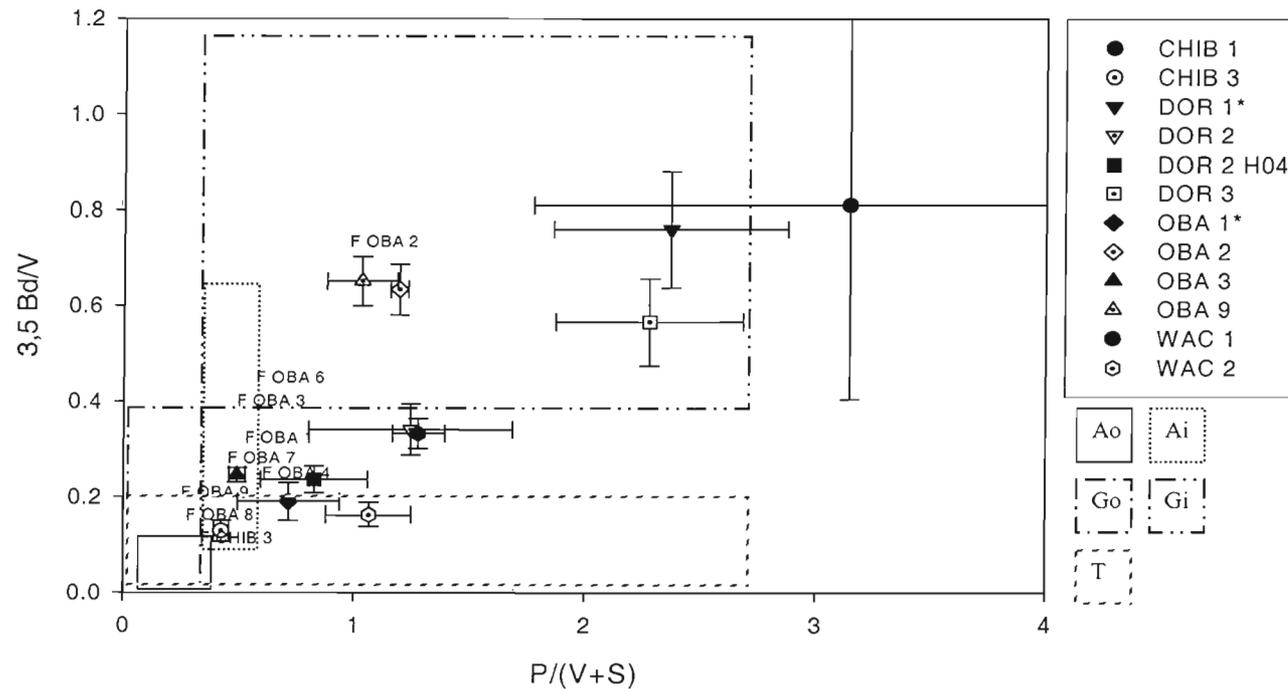


Figure 6 b : Diagramme 3,5Bd en fonction de $P/(V+S)$ dans les sédiments des quatre lacs étudiés. Les encadrés représentent les valeurs trouvées dans les sols de la forêt boréale. Ao, Ai : MOT d'horizon organique (o) ou inorganique (i) de sols dominés par des angiospermes; Go, Gi : MOT d'horizon organique (o) ou inorganique (i) de sols dominés par des gymnospermes. T : MOT de tourbières. Tiré de Teisserenc, 2006. * : Les valeurs mesurées dans les horizons influencés directement par les mines ne sont pas prise en compte.

Discussion

Les milieux sédimentaires directement influencés par le lessivage des parcs à résidus miniers

Les profils de carbone total (COT) montrent une baisse de leurs teneurs de la surface vers la profondeur des carottes pour les carottes DOR 1 (cm 0 à 3), DOR 3 (cm 0 à 2) et OBA 1 (cm 0 à 14) et OBA 1 E03 (figures 5b et 5c). Ceci peut indiquer soit une arrivée massive de matériel inorganique, soit une baisse dans la sédimentation de matière organique ou encore une dégradation des composés organiques les plus labiles lors des processus de diagenèse précoce. La première hypothèse est à privilégier de par l'observation de la sédimentation d'un matériel gris compact et le changement de la nature des argiles (figure 3) qui correspondent à la baisse des teneurs en carbone. Plus précisément, ces couches sédimentaires indiquent l'arrivée de matériel fin et plus riche en micas et chlorite au détriment du matériel quartzo feldspathique (figure 2 et 3). Ces caractéristiques sont celles du matériel type composant les parcs à résidus miniers ou des sédiments proches des parcs à résidus miniers (Horowitz et al. 1995, Jackson et Bistricki 1995, Salomons 1995, Kim et al. 2004). De même, l'impact des parcs à résidus se fait aussi sentir quant à l'augmentation des teneurs en métaux tels que l'As, le Cu ou le Pb (tableau 2). Ces métaux sont présents à l'état de trace dans la roche mère (pyrite, chalcopryrite) exploitée par les industries et dont le produit de concassage est entreposé dans les parcs à résidus (Laliberté et Tremblay 2002). Pour tous ces métaux, les teneurs mesurées dans ces carottes sont supérieures de 50% environ à celles publiées par Laliberté (2002) et Covell (2000) pour les carottes DOR 1, 3 et OBA 1 respectivement. Les teneurs en Hg observées pour les carottes DOR 1 (cm 0 à 3), DOR 3 (cm 0 à 2) sont d'environ 200 ppb. Cet ordre de grandeur est conforme aux observations faites en milieu naturel (Lockhart et al. 1995, Lucotte et al. 1995, Meili 1997, Lockhart, et al. 1998, Porvari et Verta 2003). L'augmentation des teneurs en mercure entre ces horizons et la base des carottes (15 ppb) est d'un facteur 10 ce qui est bien supérieur au facteur naturel d'enrichissement anthropique sédimentaire (ASEF) de 4 au maximum rapporté pour des lacs

non directement impactés par des activités humaines dans les lacs du nord est canadien (Lucotte et al. 1995). Le profil de la carotte OBA 1 se décompose quant à lui en deux phases distinctes. Du cm 14 au cm 7, les teneurs en Hg sont supérieures à 1400 ppb et dépassent très largement celles observées milieu naturel. Cet horizon correspond à une arrivée massive de matériel en provenance des parcs à résidus. De telles concentrations en Hg dans les sédiments de ces lacs n'ont pas été révélées à ce jour dans les autres études portant sur la région de Chibougamau (Covel et Master 2001, Laliberté et Tremblay 2002). À partir du cm 7, les concentrations en Hg baissent et se stabilisent à 350 ppb environ à la surface de la carotte.

Les lacs Obatogamau et Aux-Dorés semblent donc subir un impact majeur de pollution en provenance des parcs à résidus miniers de la mine Joe Mann d'une part et ceux situés sur l'île Merrill et la péninsule Gouin d'autre part. La dispersion de cette pollution semble limitée à la proximité de ces sources puisque la couche sédimentaire grise et compacte n'est pas observée ailleurs dans d'autres carottes de sédiments de ces deux lacs. Outre l'apport massif de matériel fin dans le milieu aquatique, la contamination est caractérisée par des teneurs élevées en divers métaux. En plus de l'érosion mécanique des parcs à résidus, ces métaux peuvent avoir été transportés dans le milieu lacustre par le drainage minier acide (Horowitz et al. 1995, Salomons 1995). En effet, la dispersion géographique de métaux par ce mécanisme a été observée sur plusieurs dizaines de kilomètres (Azcue et al. 1995, Salomons 1995, Wong et al. 1999). D'après les profils de Hg, la pollution aux carottes DOR 1 et 3 semble atteindre un niveau maximum stable dans les niveaux récents. Pour la carotte OBA 1, les teneurs en Hg baissent et se stabilisent en surface. Cette dernière phase est corrélée à une augmentation des C/N et des teneurs en COT, ce qui suggère une baisse récente de l'intensité de la pollution à cet endroit. Cette amélioration relative peut s'expliquer par la construction de digues autour des parcs à résidus miniers qui a eu lieu dans les années 1960. La baisse des teneurs en mercure pourrait également être due à l'abandon du processus de cyanuration (dans les années 1960 également) qui favorisait le transport du Hg vers le milieu aquatique par la formation du complexe Hg-CN très soluble (Salomons 1995).

La mise en évidence d'une contamination mercurielle pour les trois carottes ainsi que les précisions sur sa nature, son extension géographique et son évolution chronologique constituent une nouveauté par rapport aux recherches précédentes dans ces lacs.

Des teneurs en MeHg ont été mesurées aux stations OBA 1 E03 et DOR 1. Malgré des concentrations élevées en Hg total à la station du lac Obatogamau notamment, le méthyle mercure ne dépasse pas 0,5 ppb, représentant moins de 0,2% du Hg total. Ces teneurs en MeHg sont nettement inférieures à celles observées dans des sédiments de lac naturels de lacs de la forêt boréale du nord est canadien notamment (Krabbenhoft et al. 1998, Kainz et Lucotte, 2005, Kainz et al. 2003). La faible concentration de méthyle mercure peut s'expliquer de plusieurs façons. D'une part, la quantité de matière organique sédimentaire étant relativement faible (COT < 7%), ceci pourrait limiter non pas la présence (Fortin et al. 2000) mais le métabolisme des bactéries sulfato-réductrices (Lee et Iverfeldt 1991, Kainz et Lucotte, 2005, Kainz et al., 2003, Kainz et Lucotte, 2002, Kelly et al. 1995, Chen et al. 1996). D'autre part, le Hg total dans les sédiments peut être lié aux sulfures présents dans les parcs à résidus. Or, des analyses ont montré que la force de la liaison du composé HgS limite la méthylation (Regnell et al. 2001, El Bilali, Rasmussen et al. 2002, Sladek et Gustin 2003). Enfin, le taux de sédimentation apparaît rapide (notamment à OBA 1) dû à l'arrivée massive de matériel inorganique en provenance des parcs ce qui provoque un enfouissement du biofilm original, où le processus de méthylation s'opérait (Ramlal et al. 1993, Watras et al., 1995).

Les milieux sédimentaires éloignés de l'influence directe des parcs à résidus miniers.

Les carottes des lacs impactés par les mines mais éloignés de ceux-ci et celles du lac témoin Waconichi ne sont pas directement pas influencées par l'horizon gris compact et leurs profils en COT et C/N sont stables (figure 5 a, b, c, d). Cependant deux classes de carottes apparaissent à la lecture des profils et des concentrations de surface de Hg (figure 5 a, b, c, d). Dans la première classe, soit l'ASEF observé est nettement supérieur à celui d'environ 4 enregistré en milieux naturels (par exemple la station CHIB 1 où l'ASEF est de 10 environ), soit les teneurs de Hg en surface sont considérablement supérieures aux teneurs maximales

(350 ppb) généralement observées en milieu naturel (carottes OBA 2, OBA 9 et flocs OBA 4, OBA 5, OBA 7 et OBA 8) (Meili 1997, Grigal 2002). Ces carottes apparaissent donc impactées par un apport supplémentaire en Hg sans qu'il n'y ait correspondance avec d'autres marqueurs inorganiques de pollution ou avec un changement de la nature de la matière organique. Toutes ces carottes caractérisent des environnements situés en aval des parcs à résidus par rapport au sens d'écoulement des lacs. Plus particulièrement pour le lac Obatogamau, l'intensité de la contamination diminue en fonction de l'éloignement avec la rivière Nemenjich, comme l'indiquent les faibles concentrations des carottes OBA 2, OBA 3 par rapport aux autres carottes et flocs situées immédiatement en aval des mines (figure 5 c et tableau 2). La première classe de carottes de milieux éloignés et contaminés se différencie d'une seconde composée des carottes CHIB 3, DOR 2, DOR 2 E03, OBA 3, WAC 1 et WAC 2 pour lesquelles aucune contamination en Hg n'est clairement identifiable.

Des carottes appartenant à l'une ou l'autre de ces deux classes présentent des teneurs en Hg considérablement différentes. La dilution de la pollution par la distance avec les parcs miniers ne peut expliquer ces différences que pour les milieux éloignés et contaminés et non pour les endroits préservés. Or, des études dans des lacs de taille moyenne de milieux tempérés ou tempérés froids ont démontré que le Hg sédimentaire provenait majoritairement des sols du bassin versant d'où il est transporté en étant lié à la matière organique terrigène (Meili 1991, Mierle et Ingram 1991, French et al. 1999, Porvari et Verta 2003, Porvari et al. 2003). Comme l'a montrée une étude récente, le transfert de MOT du bassin versant vers le système aquatique peut être caractérisé par les biomarqueurs de la lignine indiquant la source de MOT (entre des sols de gymnospermes et d'angiospermes), son origine (entre horizons organique et inorganique) et son état de dégradation (Teisserenc et al. 2006). L'influence des sols d'angiospermes est faible pour la plupart des carottes puisque le rapport S/V est inférieur à 0,2 comme il a déjà été observé dans l'estuaire du St Laurent et l'embouchure du Saguenay (Louchouart et al. 1997; Louchouart et al. 1999) ou dans les réservoirs hydroélectriques du moyen nord québécois (Houel 2003). La comparaison entre les rapports S/V et C/V observés dans ces carottes et ceux trouvés dans des sols de la forêt boréale de l'est canadien (figure 6a) va dans le même sens que ces autres études, soit que la MOT enregistrée dans les sédiments provient d'horizons organiques de sols de gymnospermes. Seule la station CHIB 3 semble

recevoir de la MOT de sols plus influencés par des angiospermes et des tourbières tandis que la base de la carotte OBA 1 est plus influencée par des tourbières. Les valeurs trouvées pour les carottes CHIB 1 et des bases des carottes DOR 1 et DOR 3 indiquent une faible quantité de cinnamiles pouvant être due à une forte domination de gymnospermes dans ces carottes et/ou à de la MOT très dégradée. La figure 6b représente l'état de dégradation de la matière organique terrigène (Houel 2003, Teisserenc 2006). L'état de dégradation de la MOT des carottes des milieux non perturbés (ainsi que celui de la plupart des floes) est peu avancé avec des points proches de l'origine comparativement à celui de la MOT de la carotte CHIB 1 et des bases de DOR 1 et DOR 3. L'état de dégradation de la MOT des carottes OBA 2 et OBA 9, dominés par des gymnospermes, se démarque de celui des autres carottes et floes du lac Obatogamau, avec une influence marquée des horizons inorganiques (figure 6b).

La variabilité des teneurs en Hg des carottes classées comme non perturbées peut être reliée aux apports de MOT (Kainz et Lucotte, 2005, Mierle et Ingram 1991, Lucotte et al. 1995, Scherbatskoy et al. 1999, Roulet et al. 2000, Porvari et Verta 2003, Pace et al. 2004). Ainsi, les faibles teneurs en Hg (60 ppb) des sédiments du lac Waconichi correspondent à un $\lambda < 1$. A contrario, des teneurs maximales en Hg (220 ppb) sont enregistrées dans les sédiments de la carotte OBA 3 caractérisés par un λ de 2,5. Cependant il faut souligner que λ est un indicateur relatif qui dépend aussi de la sédimentation de matière organique autochtone, non évaluée dans cette étude. Les sols d'angiospermes peuvent avoir une influence sur la disparité des teneurs en Hg total sans qu'il soit non plus possible de le déterminer avec précision sur la figure 6a dû à l'ambiguïté du rapport C/V. Cette observation peut toutefois servir de base à la recherche d'une relation éventuelle entre le Hg sédimentaire et la proportion de sols dominés par les angiospermes sur les bassins versants respectifs de chacun des lacs. La proportion du mercure total sous forme de MeHg est comprise entre 0,2 et 0,3 % ce qui est élevé par rapport aux autres échantillons de cette étude. Ces concentrations relativement élevées en méthyle mercure pourraient être en partie dû à l'état peu dégradé de la matière organique terrigène. En effet des études ont montré la relation entre le potentiel de méthylation du mercure et la fraîcheur de la matière organique autochtone caractérisée par les marqueurs lipidiques (Kainz et Lucotte, 2006, Kainz et al. 2003). Cependant le peu de résultats de MeHg disponibles dans cette étude ne permet ni de

confirmer ni d'infirmer l'hypothèse du rôle de la fraîcheur de la MOT, déjà soulevée lors d'une étude sur la relation entre ce paramètre dans la colonne d'eau et la contamination en Hg des poissons (Dufour 2005).

Les teneurs naturelles en Hg de la carotte CHIB 1, sont comprises entre 15 ppb et 40 ppb en considérant les cm 0, 1, 2 de CHIB 1 comme contaminés par la pollution minière qui s'ajoute à la pollution atmosphérique. Ces valeurs sont du même ordre que les bases des carottes DOR 1 et DOR 3 (niveaux précédents la pollution minière massive). Ces faibles teneurs peuvent s'expliquer par un faible transfert de MOT depuis le bassin versant (figures 5 a et b) qui est corrélé avec le lessivage préférentiel des horizons inorganiques de sols peu influencés par des angiospermes (figure 6 b). Les concentrations en MeHg sont inférieures à 0,15% du mercure total. Le caractère dégradé, donc réfractaire, de la MOT de ces carottes pourrait limiter le processus de méthylation. Les carottes OBA 2 et 9 ainsi que les flocs OBA 4, 5, 7, 8 sont considérés comme étant des milieux moyennement contaminés puisque les teneurs en Hg total sont beaucoup plus élevées que celles rencontrées dans les milieux naturels sans qu'il n'y ait toutefois de couche inorganique d'origine minière identifiable. Ces carottes reçoivent une quantité importante de Hg anthropique malgré leur éloignement par rapport aux mines. Toutefois, le fait que la MOT enregistrée dans ces carottes se démarque par une forte influence de l'horizon inorganique des sols peut suggérer l'influence des coupes forestières récentes visibles au nord du lac ou de coupes plus anciennes visibles au centre du bassin versant du lac (figure 1.1b). Les coupes à blancs ont pu ainsi apporter un surplus de Hg dans le système comme il a été montré dans le système boréal (Scherbatskoy et al. 1998, Porvari et al. 2003) ou amazonien (Roulet et al. 2000). La concentration en méthyle mercure aux carottes OBA 2 et OBA 9 est relativement importante (> 0,3% du mercure total pour OBA 9) par rapport aux autres sites (figure 5 c). La réfractivité de la MOT pourrait toutefois réduire l'intensité du processus de méthylation du Hg d'après l'hypothèse déjà formulée.

Liens avec les teneurs en MeHg des poissons des lacs de la région analysés précédemment.

Les teneurs en Hg dans les poissons des lacs de la région de Chibougamau ont été publiées dans trois études (Covel et Master 2001, Laliberté et Tremblay 2002, Simoneau et al. 2004). L'étude de Covel et Master (2001) a révélé des teneurs élevées dans les poissons (Covel et Master 2001) avec toutefois un échantillonnage particulièrement réduit (12 poissons pêchés sur quatre lacs) et des pratiques de pêches discutables (certains poissons trouvés morts sur les rives des lacs sont pris en compte dans les analyses). Une étude statistiquement fiable du Ministère de l'Environnement du Québec a observé que plusieurs espèces de poissons (dorés, brochets, touladis) des lacs Chibougamau, Aux-Dorés et Obatogamau dépassent la limite 0,5 ppm, soit la directive de Santé Canada pour la commercialisation des produits de la pêche (Laliberté et Tremblay 2002). Toutefois une étude récente, incluant ces lacs à plusieurs autres du nord-est canadien, a montré que les teneurs en Hg des dorés des lacs Chibougamau et Aux-Dorés dépendaient en partie du taux de croissance des poissons. Les teneurs trouvées dans les poissons du lac Obatogamau pouvait être influencées par une perturbation anthropique tout en restant inférieures à celles retrouvées dans des poissons d'autres lacs, sans mines sur leur bassin versant (Simoneau et al. 2004).

La présente étude portant sur les sources du Hg enregistré dans les sédiments montre que des cas de pollution industrielle aiguë comme observé à proximité des mines des lacs Aux-Dorés et Obatogamau peuvent se traduire par des teneurs très élevées en Hg total avec toutefois un potentiel de transfert vers le biota limité, ce qui confirme que les teneurs en Hg dans les dorés des lacs Chibougamau et Aux-Dorés sont plutôt liées aux taux de croissance des poissons tout comme celles des poissons du lac Waconichi, pourtant protégé de toute pollution minière. Ainsi ces teneurs dans les dorés sont proches de celles des dorés des lacs Chibougamau et Aux-Dorés en raison d'un taux de croissance des poissons similaire et sont plus faibles pour le lac Waconichi dû à un taux de croissance des poissons plus élevé (Simoneau et al. 2005). L'environnement du lac Obatogamau, avec des sédiments naturellement riches en MOT labile, pourrait favoriser à la fois le transfert de Hg des sols aux sédiment et la méthylation du Hg sédimentaire. L'influence des mines est possiblement ressentie aux carottes telles que OBA 2 et OBA 9, confirmant les études précédentes (Laliberté et Tremblay 2002). Toutefois les teneurs sédimentaires exceptionnelles observées ne se traduisent pas en teneurs exceptionnelles dans les poissons par rapport à d'autres lacs

du Québec (Roué-Le Gall et al. 2006). Cette situation peu s'expliquer par un antagonisme provoqué par le surplus de Hg en provenance des mines d'une part et par la limitation du métabolisme des bactéries méthylatrices causée par l'augmentation de la réfractivité de la MOT suivant les coupes forestières d'autre part. Cette situation peut toutefois évoluer de façon préoccupante en cas de retour de la qualité de la MOT vers une normale moins réfractaire, ce qui pourrait entraîner une augmentation significative du Hg dans les poissons.

Conclusion

L'utilisation d'une batterie de marqueurs multiples retraçant les diverses sources de Hg sédimentaire a permis d'identifier l'historique et l'extension de la pollution minière dans les lacs de la région de Chibougamau. De plus, cette approche intégrée a mis en perspective le rôle crucial du potentiel de méthylation du Hg dans les différents milieux sédimentaires ce qui permet de relativiser avec précision le rôle des mines quant à la contamination mercurielle éventuelle des poissons.

Ainsi les différentes sources de Hg identifiées permettent de différencier trois types de milieux sédimentaires dans ces lacs. Le premier type concerne des sédiments situés à la proximité immédiate des parcs à résidus. Ils sont impactés par une pollution nettement identifiée par des couches sédimentaires de matériel fin inorganique riche en Hg et autres métaux présents dans la roche mère concassée (As, Cu, Al, Fe, Pb). L'intensité de cette pollution décroît avec la distance comme il a été montré dans les lacs Obatogamau et Aux-Dorés. Ce type de milieu contraste avec celui des sédiments trouvés dans le lac témoin Waconichí mais également celui des sédiments éloignés des mines ou protégés des courants provenant des régions des parcs à résidus. Aucune pollution minière n'est directement identifiable pour ces milieux. Les teneurs enregistrées en Hg sont très variables d'une carotte à l'autre. Cette hétérogénéité spatiale peut s'expliquer par l'intensité ou le type de lessivage de la matière organique issue des quatre bassins versants. Ainsi la pente du bassin versant, la présence de sols d'angiospermes, l'influence des tourbières ou encore l'importance des horizons organiques des sols ont une influence sur les teneurs naturelles de Hg dans les

sédiments. Enfin, un troisième milieu, non identifié dans les études précédentes sur les lacs de la région de Chibougamau, a été caractérisé dans cette étude. Ces milieux éloignés, mais en aval des parcs à résidus, sont impactés par des apports de Hg parfois importants comme dans le lac Obatogamau. Si une grande partie de ces apports non naturels de Hg provient des parcs à résidus comme le suggère la disposition particulière de ces milieux dans le lac Obatogamau, l'étude des biomarqueurs de la lignine permet d'identifier également l'influence possible des coupes forestières ayant lieu sur le bassin versant du lac Obatogamau notamment.

Ces différentes sources de Hg sont liées à des caractéristiques biogéochimiques propres, influençant de facto les conditions de méthylation des milieux sédimentaires récepteurs. Ainsi les milieux influencés directement par le lessivage des parcs à résidus ont peu de méthyle mercure et des teneurs en Hg total exceptionnellement élevées. La production in situ de méthyle mercure apparaît limitée par les faibles quantités de matière organique et par conséquent un métabolisme réduit des bactéries méthylatrices. Même si le transfert de Hg vers les poissons semble limité, l'arrivée massive de matériel inorganique et riche en métaux nocifs a très probablement perturbé le milieu physique du système lacustre ainsi que l'écologie (alimentation et reproduction) des poissons aux endroits considérés. A l'opposé, des milieux soustraits à toute pollution minière directe, montrent des fractions de Hg méthylé supérieures à celles des sites miniers malgré des concentrations en Hg total bien moindres. Dans ce type de milieux naturel, la production de méthyle mercure est liée aux paramètres naturels cités dans la littérature tels que la labilité de la matière organique, l'acidité des sédiments, la profondeur des carottes, le potentiel de déméthylation (Kelly et al., 1995; Kainz et al., 2003 ; Kainz et Lucotte, 2006.). Pour certains milieux rencontrés dans les lacs Chibougamau et Aux-Dorés, les faibles teneurs en Hg semblent dues au lessivage préférentiel des horizons inorganiques des sols, ce qui correspond à des milieux pauvres en matière organique, limitant ainsi le potentiel de méthylation du Hg. L'inverse apparaît également vrai comme pour le lac Obatogamau dans lequel des fortes teneurs en Hg sédimentaire sont enregistrées dans des milieux riches en matière organique terrigène, pouvant favoriser l'activité des bactéries méthylatrices. Enfin, les milieux sédimentaires impactés par des coupes forestières sur le bassin versant enregistrent des apports de matière organique

terrigène relativement plus faibles et constitués de composés plus dégradés. Le potentiel de méthylation du Hg pourrait alors être réduit dans ces milieux recevant un surplus de Hg dû aux activités combinées des mines et dans une moindre mesure des coupes forestières. Ainsi, dans le cas envisageable d'un apport minier soutenu accompagné de la sédimentation de matière organique plus labile suite par exemple à la régénération des sols, après une coupe forestière, ce type de milieux rencontré particulièrement dans le lac Obatogamau pourrait retrouver un potentiel plus élevé de méthylation du Hg

Toutefois, les études portant sur les poissons de ces lacs ont montré que les teneurs en Hg mesurées dans leur chair sont contrôlées principalement par le taux de croissance des organismes. De même, les études portant sur la santé des populations riveraines consommant des poissons de ces lacs n'ont pas pu mettre clairement en évidence l'influence directe des mines. Ainsi, un contrôle plus efficace des flux sortant des parcs à résidus pourrait permettre de poursuivre l'amélioration enregistrée à proximité des parcs et de limiter la pollution éloignée rencontrée dans les lacs Chibougamau, Aux-Dorés et Obatogamau. Une communication appropriée envers les populations pourrait tout d'abord conseiller notamment d'éviter les zones de pêche proches des mines. Toutefois, afin de redonner confiance dans les ressources halieutiques des ces lacs aux pêcheurs sportifs et de subsistance, une limite de taille en fonction des lacs pour les poissons à consommer de préférence pourrait être proposée.

Prospectives

L'industrie minière est responsable d'une pollution intense à proximité des parcs à résidus qui se caractérise par des teneurs très élevées en métaux nocifs pour la santé humaine dont le Hg. L'impact environnemental réel de ce type de milieu n'a pas été étudié ici. Toutefois des milieux plus éloignés des mines semblent être plus impliqués dans le transfert du Hg vers les poissons. Or cette situation est due à une caractéristique naturelle de l'écosystème qui est un transfert important de matière organique terrigène peu dégradée depuis le bassin versant. De plus, cette même situation semble atténuée par une autre perturbation anthropique, les coupes

forestières. Ces résultats principaux soulignent l'importance et l'intérêt par rapport à l'approche disciplinaire de l'approche écosystémique afin d'aborder la complexité d'un système lors d'études environnementales. Cette approche permet de présenter l'ensemble complexe des interactions impliquées dans un écosystème. Ceci permet d'évaluer la sensibilité d'un écosystème à des perturbations anthropiques et la capacité d'adaptation des populations y résidant comme l'a montré une étude récente du COMERN (Roué-Le Gall et al. 2006). Cette approche permet d'envisager la réaction d'un système à un changement avec cependant bon nombre d'incertitudes. Elle constitue ainsi un outil d'aide à la décision et à la gestion dans le temps pour les responsables des politiques environnementales relative à la problématique du mercure.

Ces politiques sont destinées aux populations concernées par la contamination au mercure. Ainsi, la recherche scientifique interdisciplinaire visant une contribution à l'élaboration de ces actions publiques se doit d'être participative, afin de préconiser des solutions contextuellement appropriées, socialement désirées, et techniquement applicables par la population dans un souci d'éthique. La participation des communautés est nécessaire dans la recherche de la compréhension de la complexité du système : Le savoir de type scientifique peut être enrichi par le savoir traditionnel, de terrain, de sens commun. Ainsi, l'éducation relative en environnement joue un grand rôle puisqu'elle cherche à donner aux communautés les compétences nécessaires pour résoudre leurs problèmes. Ils peuvent être d'ordre économique (pour les acteurs concernés par l'industrie de la pêche), par rapport à la santé (pour les consommateurs de poisson), politique (pour assurer une représentation légale), et de communication en général. C'est un processus de démocratisation du savoir, impliquant une dimension éthique à l'élaboration de politiques autres que prescriptives et réductionnistes. Ainsi les résultats de cette étude jettent les bases d'une réponse adaptée et efficace aux inquiétudes des populations de Chibougamau, en opposition par rapport aux conseils parfois alarmistes, parfois nihilistes et trop souvent normatifs dispensés jusqu'alors. Une communication adaptée basée sur ces résultats peut permettre aux populations autochtones et non autochtones d'apprécier la richesse économique apportée par l'activité minière en redonnant justement confiance dans une certaine mesure dans leurs ressources halieutiques des lacs de la région de Chibougamau.

Le mercure, par sa toxicité relativement silencieuse et sa présence dans les poissons qui sont une ressource naturelle importante économiquement et culturellement, peut être vu comme un symbole de la complexité de l'influence anthropique sur les écosystèmes. L'approche écosystémique et participative de cette problématique peut ainsi améliorer la pertinence des politiques publiques, mais aussi à faire prendre conscience de l'interdépendance de la santé des écosystèmes et de la santé humaine.

Bibliographie

- Allan, R. 1997. Mining and metals in the environment. *Journal of Geochemical Exploration* **58**: 95-100.
- Auger, N., Kofman, O. et Kosatsy, T. 2005. Low-level methylmercury exposure as a risk factor for neurologic abnormalities in adults. *Neurotoxicologie* **26**: 149-157.
- Azcue, J. M., Mudroch, A., Rosa, F., Hall, G.E.M., Jackson, T.A. et Reynoldson, T. 1995. Trace-Elements in Water, Sediments, Porewater, and Biota Polluted by Tailings from an Abandoned Gold Mine in British-Columbia, Canada. *Journal of Geochemical Exploration* **52**(1-2): 25-34.
- Biester, H., Gosar, M. et Covelli, S. 2000. Mercury speciation in sediments affected by dumped mining residues in the drainage area of the Idrija mercury mine, Slovenia. *Environment Science and Technology* **34/16**: 3330-3336.
- Chen, Y., Bonzongo, J.C et Miller, G.C. 1996. Levels of methylmercury and controlling factors in surface sediments of the Carson River system, Nevada. *Environmental Pollution* **92**(3): 281-287.
- Chouteau, M., Zhang, P., Dion, D. J., Giroux, B., Morin, R. et Krivochieva, S. 1997. Delineating mineralization and imaging the regional structure with magnetotellurics in the region of Chibougamau (Canada). *Geophysics* **62**(3): 730-748.
- Counter, S. A. et Buchanan, L.H. 2004. Mercury exposure in children: a review. *Toxicology and Applied Pharmacology* **198**: 209-230.
- Courcelles, M. 1998. Enregistrement sédimentaire des flux récents de métaux lourds (Pb, Hg) et d'isotopes à courte période (^{210}Pb , ^{137}Cs et ^{228}Th) dans un lac sub-arctique à faible vitesse de sédimentation (Lac Jobert, Québec). Thèse, Université du Québec à Montréal: 185 p.
- Covel, C. L. et Master, R.D. 2001. Sediment, surface water and fish quality investigation, Oujé-Bougoumou Cree Nation Territory, Québec, Canada.
- Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M. et Brambati, A. 2001. Mercury contamination of coastal sediments as a result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Applied Geochemistry* **16/5**: 514-558.
- Crawford, G. A. 1995. Environmental Improvements by the Mining-Industry in the Sudbury Basin of Canada. *Journal of Geochemical Exploration* **52**(1-2): 267-284.
- Dewailly, E. et Nieboer, E 2003. Exposure and preliminary health assessments of the Oujé-Bougoumou Cree population to mine Tailings and residues. Report of the survey: 129 p.
- Dittmar, T. et Lara, R.J. 2001. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**: 1417-1428.

- Downs, S. G., Macleod, C.L. et Lester, N. 1998. Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish: A literature review. *Water Air and Soil Pollution* **108**: 149-187.
- Dufour, C. 2005. Les biomarqueurs de la matière organique terrigène dans l'étude de la contamination mercurielle des poissons. *Maîtrise en science de l'environnement*, Université Du Québec à Montréal: 44p.
- El Bilali, Rasmussen, P.E., Hall, G.E.M. et Fortin, D. 2002. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Applied Geochemistry* **17**(9): 1171-1181.
- Engstrom, D. R., Swain, E.B, Henning, T.A., Brigham, T.E. et Brezonic, P.L. 1994. Atmospheric Mercury Deposition to Lakes and Watersheds - a Quantitative Reconstruction from Multiple Sediment Cores. *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*. **237**: 33-66.
- Ertel, J. R. et Hedges, J.I. 1982. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry* **54**: 174-178.
- Farella, N., Lucotte, M., Louchouart, P. et Roulet, M. 2001. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajos, Brazilian Amazon. *Organic Geochemistry* **32**(12): 1443-1458.
- Fischer, J. F. 2003. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: Human health aspects. World Health Organization.
- Fortin, D., Roy, M., Rioux, J.P. et Thibault, P.J. 2000. Occurrence of sulfate-reducing bacteria under a wide range of physico-chemical conditions in Au and Cu-Zn mine tailings. *Fems Microbiology Ecology* **33**(3): 197-208.
- French, K. J., Scruton, D.A., Anderson, M.R. et Schneider, D.C. 1999. Influence of physical and chemical characteristics on mercury in aquatic sediments. *Water Air and Soil Pollution* **110**(3-4): 347-362.
- Garralla, S. et Gajewski, K. 1992. Holocene Vegetation History of the Boreal Forest near Chibougamau, Central Quebec. *Canadian Journal of Botany-Revue Canadienne de Botanique* **70**(7): 1364-1368.
- Goñi, M. A. et Hedges, J.I. 1990. Potential Applications of Cutin-Derived CuO Reaction-Products for Discriminating Vascular Plant Sources in Natural Environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**(11): 3073-3081.
- Goñi, M. A. et Hedges, J.I. 1992. Lignin Dimers - Structures, Distribution and Geochemical Applications. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **203**: 65-GEOC.
- Goñi, M. A. et Montgomery, S. 2000. Alkaline CuO oxidation with a microwave digestion system: Lignin analyses of geochemical samples. *Analytical Chemistry* **72**(14): 3116-3121.
- Grigal, D. F. 2002. Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: A review. *Environmental Review* **10**: 1-39.

- Håkanson, L. 1981. On Lake bottom dynamics – the energy-topography factor. *Canadian Journal of Earth Sciences* **18**: 899-909.
- Hedges, J. I., Blanchette, R.A., Weliky, K. et Devol, A.H. 1988. Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**: 2717-2726.
- Hedges, J. I., Ertel, J.R. et Leopold, E.B. 1982. Lignin geochemistry of a Late Quaternary sediment core from Lake Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**: 1869-1877.
- Hedges, J. I. et Mann, D.C. 1979. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**: 1803-1807.
- Horowitz, A. J., Elrick, K.A., Robbins, J.A. et Cook, R.B. 1995. A summary of the effects of mining and related activities on the sediment-trace element geochemistry of Lake Coeur d'Alene, Idaho, USA. *Journal of Geochemical Exploration* **52**: 135-144.
- Houel, S. 2003. Dynamique de la matière organique terrigène dans les réservoirs boréaux. Thèse, Université du Québec à Montréal: 121p.
- Jackson, T. A. 1997. Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and the importance of anthropogenic emissions - a critical review and evaluation of the published evidence. *Environmental Review* **5**: 99-120.
- Jackson, T. A. et Bistricki, T. 1995. Selective Scavenging of Copper, Zinc, Lead, and Arsenic by Iron and Manganese Oxyhydroxide Coatings on Plankton in Lakes Polluted with Mine and Smelter Wastes - Results of Energy-Dispersive X-Ray-Microanalysis. *Journal of Geochemical Exploration* **52**(1-2): 97-125.
- Kainz, M. et Lucotte, M. 2006. Mercury concentrations in lake sediments – Revisiting the predictive power of catchment morphometry and organic matter composition. *Water Air and Soil Pollution* **170**: 1-17.
- Kainz, M., Lucotte, M. et Parrish, C.C. 2003. Relationships between organic matter composition and methyl mercury content of offshore and carbon-rich littoral sediments in an oligotrophic lake. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **60**(7): 888-896.
- Kainz, M. et Lucotte, M. 2002. Can flooded organic matter from sediments predict mercury concentrations in zooplankton of a perturbed lake. *Science of the Total Environment* **293**: 151-161.
- Kelly, C. A., Rudd, J. W. M., Louis, V. L. et Heyes, A. 1995. Is Total Mercury Concentration a Good Predictor of Methyl Mercury Concentration in Aquatic Systems. *Water Air and Soil Pollution* **80**(1-4): 715-724.
- Kim, C. S., Rytuba, J. J. et Brown, G. E. 2004. Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: an EXAFS spectroscopy study. *Applied Geochemistry* **19**(3): 379-393.
- Krabbenhof, D. P., Gilmour, C. C., Benoit, J. M., Babiarz, C. L., Andren, A. W. et Hurley, J.P. 1998. Methyl mercury dynamics in littoral sediments of a

- temperate seepage lake. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **55**(4): 835-844.
- Laliberté, D. et Tremblay, G. 2002. Metal, PCB, Dioxin and Furan Concentrations in Fish and Sediments from Four Lakes in Northern Québec in 2001, Ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Québec. **Report no. QE-129: 38.**
- Laskov, C., Amelung, W. et Peiffer, S. 2002. Organic Matter preservation in the sediment of an acidic mining lake **36**: 4218-4223
- Lee, Y. H. et Iverfeldt, A. 1991. Measurement of Methylmercury and Mercury in Run-Off, Lake and Rain Waters. *Water Air and Soil Pollution* **56**: 309-321.
- Lockhart, W. Macdonald, R. W., Outridge, P. M., Wilkinson, P., DeLaronde, J. B. et Ruud, J. W. M. 2000. Tests of the fidelity of lake sediment core records of mercury deposition to known histories of mercury contamination. *Science of the Total Environment* **260**(1-3): 171-180.
- Lockhart, W. L., Wilkinson, P., Billeck, B. M., Danell, R. A., Hunt, R. V., Brunskill, G. J., DeLaronde, J. B. et St Louis, V. 1998. Fluxes of mercury to lake sediments in central and northern Canada inferred from dated sediment cores. *Biogeochemistry* **40**(2-3): 163-173.
- Lockhart, W. L., Wilkinson, P., Billeck, B. M., Hunt, R. V., Wagemann, R. et Brunskill, G. J. 1995. Current and Historical Inputs of Mercury to High-Latitude Lakes in Canada and to Hudson-Bay. *Water Air and Soil Pollution* **80**(1-4): 603-610.
- Louchouart, P., Lucotte, M., Canuel, R., Gagne, J. P. et Richard, L. F., 1997. Sources and early diagenesis of lignin and bulk organic matter in the sediments of the lower St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord. *Marine Chemistry* **58**(1-2): 3-26.
- Louchouart, P., Lucotte, M et Farella, N. 1999. Historical and geographical variations of sources and transport of terrigenous organic matter within a large-scale coastal environment. *Organic Geochemistry* **30**(7): 675-699.
- Lucotte, M., Montgomery, S., Caron, B. et Kainz, M. 1999. Mercury in Natural lakes and Unperturbed Terrestrial Ecosystems of Northern Québec. Mercury in the biogeochemical cycle: natural environments and hydroelectric reservoir of northern Québec (Canada). M. Lucotte, R. Schetagne, N. Thérien, C. Langlois and A. Tremblay. Berlin, Springer-Verlag: 55-87.
- Lucotte, M., Mucci, A., HillaireMarcel, C., Pichet, P. et Grondin, A. 1995. Anthropogenic Mercury Enrichment in Remote Lakes of Northern Quebec (Canada). *Water Air and Soil Pollution* **80**(1-4): 467-476.
- Meili, M. 1991. The Coupling of Mercury and Organic-Matter in the Biogeochemical Cycle - Towards a Mechanistic Model for the Boreal Forest Zone. *Water Air and Soil Pollution* **56**: 333-347.

- Meili, M. 1995. Preindustrial Atmospheric Deposition of Mercury - Uncertain Rates from Lake Sediment and Peat Cores. *Water Air and Soil Pollution* **80**(1-4): 637-640.
- Meili, M. 1997. Mercury in lakes and rivers. *Metal Ions in Biological Systems*, Vol 34. **34**: 21-51.
- Mierle, G. et Ingram, R. 1991. The Role of Humic Substances in the Mobilization of Mercury from Watersheds. *Water Air and Soil Pollution* **56**: 349-357.
- Mueller, W. et Donaldson, J.A. 1992. Development of Sedimentary Basins in the Archean Abitibi Belt, Canada - an Overview. *Canadian Journal of Earth Sciences* **29**(10): 2249-2265.
- Nordstrom, D.K. 1977. Thermochemical redox equilibria of Zobell's solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **41**: 1835-1841.
- Pace, M.L., Cole, J.J., Carpenter, S.R., Kitchell, J.F., Hodgson, J.R., Van der Bogert, M.C., Bade, D.L., Kritzberg, E.S. et Bastviken, D. 2004. Whole-Lake carbon-13 additions reveal terrestrial support of aquatic food webs. *Nature* **427**:240-242
- Pichet, P., Morrison, K., Rheault, I. et Tremblay, A. 1999. Analyse of total mercury and methylmercury in environmental samples. Mercury in the biogeochemical cycle: natural environments and hydroelectric reservoir of northern Québec (Canada). M. Lucotte, R. Schetagne, N. Thérien, C. Langlois and A. Tremblay. Berlin, Springer-Verlag: p.41-52.
- Pilgrim, W., Eaton, P. et Trip, L. 2001. The need for integrated linkages and long-term monitoring of mercury in Canada. *Environmental Monitoring and Assessment* **67**(1-2): 57-68.
- Pilgrim, W., Poissant, L. et Trip, L. 2000a. The Northeast States and Eastern Canadian Provinces mercury study: a framework for action: summary of the Canadian chapter. *Science of the Total Environment* **261**(1-3): 177-184.
- Pilgrim, W., Schroeder, W., Porcella, D. B., Santos-Burgoa, C, Montgomery, S., Hamilton, A. et Trip, L. 2000b. Developing consensus: mercury science and policy in the NAFTA countries (Canada, the United States and Mexico). *Science of the Total Environment* **261**(1-3): 185-193.
- Porvari, P. et Verta, M. 2003. Total and methyl mercury concentrations and fluxes from small boreal forest catchments in Finland. *Environmental Pollution* **123**(2): 181-191.
- Porvari, P., Verta, M., Munthe, J. et Haapanen, M. 2003. Forestry practices increase mercury and methyl mercury output from boreal forest catchments. *Environmental Science & Technology* **37**(11): 2389-2393.
- Prahl, F. G., J. R. Ertel, Goñi, M. A., Sparrow, M. A. et Eversmeyer, B. 1994. Terrestrial Organic-Carbon Contributions to Sediments on the Washington Margin. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**(14): 3035-3048.

- Prevost, M. 1996. Effects of scarification on soil properties and natural seeding of a black spruce stand in the Quebec boreal forest. *Canadian Journal of Forest Research-Revue Canadienne de Recherche Forestière* **26**(1): 72-86.
- Prevost, M. 2004. Predicting soil properties from organic matter content following mechanical site preparation of forest soils. *Soil Science Society of America Journal* **68**(3): 943-949.
- Ramlal, P. S., Kelly, C. A., Ruud, J. W. M. et Furutani, A. 1993. Sites of Methyl Mercury Production in Remote Canadian Shield Lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **50**(5): 972-979.
- Regnell, O., Hammar, T, Helgee, A. et Troedsson, B. 2001. Effects of anoxia and sulfide on concentrations of total and methyl mercury in sediment and water in two Hg-polluted lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **58**(3): 506-517.
- Roué-Le Gall, A., Lucotte, M., Carreau, J., Canuel, R. et Garcia, E. 2006. Development of an ecosystem sensitivity model regarding mercury levels in fish using a preference modeling methodology: Application to the Canadian boreal system. *Environmental Science & Technology* **sous presse**.
- Roulet, M., Lucotte, M., Canuel, R., Farella, N., Courcelles, M., Guimarães, J. R. D., Mergler, D. et Amorim, M. 2000. Increase in mercury contamination recorded in lacustrine sediments following deforestation in the central Amazon. *Chemical Geology* **165**(3-4): 243-266.
- Salomons, W. 1995. Environmental-Impact of Metals Derived from Mining Activities - Processes, Predictions, Prevention. *Journal of Geochemical Exploration* **52**(1-2): 5-23.
- Scherbatskoy, T., Shanley, J. B. et Keeler, G. J., 1998. Factors controlling mercury transport in an upland forested catchment. *Water Air and Soil Pollution* **105**(1-2): 427-438.
- Simoneau, M., Lucotte, M, Garceau, S et Laliberté, D. 2004. Fish Growth Rates control Mercury Concentrations in Walleye (*stizostedion vitreum*) from Eastern Canadian Lakes. *Science of the Total Environment*.
- Sladek, C. et Gustin, M. S. 2003. Evaluation of sequential and selective extraction methodes for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. *Applied Geochemistry* **18**: 567-576.
- Smith, C. K., Coyea, M. R. et Munson, A. D. 2000. Soil carbon, nitrogen, and phosphorus stocks and dynamics under disturbed black spruce forests. *Ecological Applications* **10**(3): 775-788.
- Suominen, K., Kitunen, V. et Smolander, A. 2003. Characteristics of dissolved organic matter and phenolic compounds in forest soils under silver birch (*Betula pendula*), Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*). *European Journal of Soil Science* **54**(287-293).

- Teisserenc, R., Houel, S., Lucotte, M. et Dufour, C. 2006. Characterization of soil organic matter of the boreal forest at the molecular level. *Organic Geochemistry* **sous presse**
- Watras, C. J., Bloom, N. S., Claas, S. A., Morrison, K. A., Gilmour, C. C. et Craig, S.R. 1995. Methylmercury production in the anoxic hypolimnion of a dimictic seepage lake. *Water Air and Soil Pollution* **80**: 735-745
- Weech, S.A., Scheuhammer, A.M., Elliott, J.E. et Cheng, K.M. 2004. mercury in fish from the Pinchi Lake region, British Columbia, Canada. *Environmental Pollution* **131**:275-286
- Whiteway, P. 1994. Turnaround in Chibougamau. *Canadian Mining Journal* **115**(2): 17-19.
- Wong, H. K. T., Gauthier, A. et Nriagu, J. O., 1999. Dispersion and toxicity of metals from abandoned gold mine tailings at Goldenville, Nova Scotia, Canada. *Science of the Total Environment* **228**(1): 35-47.