



**Concentrations de métaux
et toxicité de l'eau
de la rivière Charest
en aval de l'ancien site minier
de Notre-Dame-de-Montauban**

Janvier 2012



Photos de la page couverture (de haut en bas) :

Photo 1. Échantillonnage pour la mesure des métaux totaux à la station 2.

Pour prélever l'eau, une bouteille décontaminée de 250 ml est débouchée, remplie et rebouchée sous la surface de l'eau. Son contenu est ensuite transvasé dans une bouteille de 125 ml, également décontaminée, et contenant 250 µl de HNO₃ concentré à titre d'agent de conservation. (Source : MDDEP, 11 juillet 2007)

Photo 2. Échantillonnage pour la mesure des métaux dissous à la station 3.

Un opérateur tient le bout du boyau sous la surface de l'eau. La pompe péristaltique (jaune) fait monter l'eau dans la tubulure, jusqu'à un robinet (rouge), puis à travers le filtre Aquaprep-V Gelman P/N 4272 d'une porosité de 0,45 µm (disque blanc) et enfin vers une bouteille de polyéthylène de 125 ml contenant 250 µl de HNO₃ concentré à titre d'agent de conservation. (Source : MDDEP, 11 juillet 2007)

Photo 3. Ruisseau à Notre-Dame-de-Montauban

Ruisseau qui draine des terrains dénudés dans la partie ouest de Notre-Dame-de-Montauban, à sa sortie d'un ponceau sous la rue Principale. Le dépôt orangé est dû à la précipitation d'oxydes de fer, avec lesquels d'autres métaux peuvent précipiter. (Source : MDDEP, 11 juillet 2007)

Photo 4. Terrains dénudés à Notre-Dame-de-Montauban

Les opérations minières passées ont laissé de vastes terrains dénudés dans la partie ouest du village de Notre-Dame-de-Montauban. Au contact de ces substrats minéraux, les eaux de ruissellement se chargent en métaux avant de s'écouler vers la rivière Charest, notamment par le ruisseau de la photo 3. (Source : MDDEP, 11 juillet 2007)

Ce document peut être consulté sur le site Internet du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs au www.mddep.gouv.qc.ca.

Dépôt légal – Bibliothèque et Archives nationales du Québec

ISBN 978-2-550-63953-4

© Gouvernement du Québec, 2012

ÉQUIPE DE RÉALISATION¹

Auteurs	David Berryman Isabelle Guay Johannie Beaudoin
Échantillonnage	Marie-Julie Laperrière Sylvie Legendre Manon Ouellet Francine Rochette René Therreault
Analyses au laboratoire	Christian Bastien Richard Cardin Nathalie Dassylva Julie Dumas Gertrude Guay Steeve Roberge Alain Tremblay
Cartographie	Mona Frenette
Coordination à la diffusion	Johanne Bélanger
Mise en page	Murielle Gravel

1. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement.

Référence bibliographique :

BERRYMAN, David, Isabelle GUAY et Johannie BEAUDOIN, 2012. *Concentrations de métaux et toxicité de l'eau de la rivière Charest en aval de l'ancien site de Notre-Dame-de-Montauban*, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ISBN 978-2-550-63953-4 (PDF), 40 pages.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier M. Claude Fortin et M^{me} Isabelle Lavoie, de l'Institut national de la recherche scientifique – Eau, terre et environnement ainsi que M. Christian Bastien, du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, qui ont lu et judicieusement commenté la version préliminaire de ce rapport.

RÉSUMÉ

Des études réalisées en 2002-2003 et en 2005 ont démontré que l'ancien site minier de Notre-Dame-de-Montauban (région de Portneuf) draine des métaux vers la rivière Charest et y cause des dépassements des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique. Des échantillonnages supplémentaires ont été réalisés en 2007 pour vérifier si ces apports en métaux ont des impacts sur la vie aquatique de la rivière. Ces échantillonnages ont porté sur les concentrations de métaux totaux et de métaux dissous, ainsi que sur la toxicité de l'eau, évaluée en laboratoire à l'aide des essais utilisant l'algue unicellulaire *Pseudokirchneriella subcapitata*, le crustacé *Ceriodaphnia dubia* et le mené tête-de-boule *Pimephales promelas*. Des échantillonnages ont aussi été réalisés pour évaluer l'état des communautés de diatomées benthiques et d'invertébrés benthiques.

Les résultats démontrent qu'à environ un kilomètre en aval de l'ancien site minier, l'eau de la rivière Charest est toxique pour les trois organismes testés en laboratoire et qu'elle a des effets sur les diatomées benthiques. À environ six km en aval, l'eau n'est plus toxique pour le crustacé et le mené, mais l'algue unicellulaire et les diatomées sont encore affectées. Environ 30 km plus loin en aval, dans le cours inférieur de la rivière Charest, aucun des indicateurs biologiques ne signale d'effet attribuable à l'ancien site minier.

Les trois essais de toxicité ont été suffisamment sensibles pour signaler la toxicité en aval immédiat de l'ancien site minier. Cependant, l'essai avec l'algue s'est avéré plus sensible que les deux autres et a fourni des résultats plus cohérents avec le gradient des concentrations de métaux dans la rivière et avec les effets constatés sur les diatomées benthiques.

Les résultats démontrent aussi deux avantages de la mesure de la fraction dissoute des métaux par rapport à la forme totale. Le premier avantage est une plus grande capacité à distinguer les différences de concentrations entre les stations d'échantillonnage. Cette capacité tient à une plus faible variabilité intrastation des concentrations pour la fraction dissoute, celle-ci étant moins affectée par les hausses occasionnelles de matières en suspension associées aux épisodes de débits élevés. Le deuxième avantage à mesurer la fraction dissoute est une moindre propension à générer des faux positifs, c'est-à-dire des échantillons qui dépassent des critères de qualité de l'eau pour certains métaux, sans pour autant présenter de toxicité. La forme totale, plus affectée par les matières en suspension, est plus susceptible de produire de tels résultats.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
1 MÉTHODOLOGIE	2
1.1 Stations, fréquences et dates d'échantillonnage	2
1.2 Méthodes d'échantillonnage et d'analyses au laboratoire	2
1.2.1 Métaux et autres paramètres de la qualité de l'eau.....	2
1.2.2 Essais de toxicité	4
1.3 Traitement des données	5
1.3.1 Métaux et autres paramètres de la qualité de l'eau.....	5
1.3.2 Essais de toxicité	7
2 RÉSULTATS	7
2.1 L'état de la rivière Charest	7
2.1.1 Concentrations de métaux.....	7
2.1.2 Dépassements des critères de qualité de l'eau.....	15
2.1.3 Toxicité de l'eau	16
2.1.4 Diatomées benthiques.....	18
2.2 Analyse des résultats des essais de toxicité.....	19
2.3 Comparaison des résultats de métaux totaux et de métaux dissous	21
2.3.1 Contamination procédurale.....	21
2.3.2 Capacité à mesurer les concentrations en rivière	22
2.3.3 Capacité à différencier les concentrations aux différents sites	23
2.3.4 Capacité à prévoir la toxicité de l'eau	24
CONCLUSION.....	25
BIBLIOGRAPHIE.....	26

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Critères de qualité de l'eau pour les paramètres analysés.....	6
Tableau 2	Résultats des analyses statistiques comparant les concentrations aux 5 stations d'échantillonnage.....	12
Tableau 3	Résultats des essais de toxicité en unités toxiques de la CI25	17
Tableau 4	Dépassements des critères de qualité de l'eau et résultats des essais de toxicité	19
Tableau 5	Comparaison des concentrations de métaux totaux et de métaux dissous	23
Tableau 6	Capacité à différencier les concentrations aux différentes stations d'échantillonnage	24

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Emplacement des stations d'échantillonnage	3
Figure 2	Concentrations d'antimoine total et d'argent, baryum, cadmium, cobalt et manganèse dissous aux 5 stations d'échantillonnage	8
Figure 3	Concentrations de molybdène, plomb, strontium, uranium et zinc aux 5 stations d'échantillonnage	9

Figure 4	Concentrations de magnésium et de potassium total aux 5 stations d'échantillonnage	10
Figure 5	Concentrations de chrome, fer, béryllium, cuivre et vanadium dissous aux 5 stations d'échantillonnage	11
Figure 6	Concentrations de nickel, arsenic et bore dissous et d'aluminium et sodium total aux 5 stations d'échantillonnage	13
Figure 7	Conductivité, alcalinité, pH et concentrations d'azote total, de carbone organique dissous et d'oxygène dissous aux 5 stations d'échantillonnage	14
Figure 8	Température de l'eau, turbidité et concentrations de solides en suspension et de phosphore total aux 5 stations d'échantillonnage	15
Figure 9	Résultats de l'essai de toxicité avec l'algue <i>P. subcapitata</i> (minimum, maximum et médiane des 5 échantillons par station)	18

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE	28
ANNEXE 2 : RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES MÉTAUX ET AUTRES PARAMÈTRES DE LA QUALITÉ DE L'EAU	28
ANNEXE 3 : CORRÉLATION DE SPERMAN ENTRE LES CONCENTRATIONS DES SUBSTANCES MESURÉES ET LA TOXICITÉ DE L'EAU	31
ANNEXE 4 : CONCENTRATIONS (µG/L) DE MÉTAUX DANS LES BLANCS DE TERRAIN	33
ANNEXE 5 : CONCENTRATIONS DE MÉTAUX SOUS FORMES TOTALE ET DISSOUTE AUX CINQ STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE	34
ANNEXE 6 : CORRÉLATION ENTRE LES CONCENTRATIONS DE MÉTAUX ET DE SOLIDES EN SUSPENSION ET LA TURBIDITÉ.....	37

INTRODUCTION

La municipalité de Notre-Dame-de-Montauban, située dans le comté de Portneuf, a été le siège d'activités minières de 1914 à 1990. On y a exploité des mines d'or et de métaux de base : plomb, zinc et argent. À plusieurs endroits sur le territoire de la municipalité, l'activité minière a laissé des stériles, de grands espaces de roches à nu et des parcs à résidus miniers. Lessivés par la pluie et les eaux de ruissellement, ces substrats minéraux sont source de pollution métallique pour les cours d'eau avoisinants.

Au Québec comme ailleurs, de nombreux sites miniers sont à l'origine de drainage minier acide. En raison de la nature de la roche exploitée sur ces sites, les eaux résiduelles des opérations minières sont souvent acides. Par exemple, des pH entre 3 et 4 ont été mesurés dans des cours d'eau exposés à d'anciens sites miniers en Estrie et en Abitibi (Berryman et collab., 2003; 2004). La situation est différente à Notre-Dame-de-Montauban, où l'on a exploité des minéraux à caractère basique et où la plupart des eaux de drainage sont chargées en métaux, sans pour autant être acides (Bolduc et collab., 1994; Lafèche et collab., 1994). Ce territoire offre donc un cadre propice à l'évaluation de la sensibilité des indicateurs biologiques de l'état des cours d'eau face à la contamination métallique, sans l'effet confondant de l'acidité causée par le drainage minier acide.

Une partie du territoire affecté par l'activité minière à Notre-Dame-de-Montauban constitue la tête de la rivière Charest, un tributaire de la rivière Sainte-Anne. Une étude, réalisée par le ministère du Développement durable et des Parcs (MDDEP) en 2002–2003, a révélé que l'ancien site minier fait augmenter les concentrations de cadmium, plomb et zinc dans la rivière Charest (Berryman et collab., 2006). Pour le plomb et le zinc, on a constaté des dépassements des critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique jusqu'à l'embouchure de la rivière, soit environ 50 km en aval de l'ancien territoire minier. Une seconde étude, réalisée en 2005 et visant principalement la rivière Sainte-Anne, a confirmé les concentrations élevées de plomb dans le cours inférieur de la rivière Charest (Berryman, 2007).

Les dépassements des critères de qualité de l'eau pour certains métaux jusqu'à l'embouchure de la rivière Charest ont mené à la conclusion qu'il pouvait y avoir des répercussions sur la vie aquatique sur tout le parcours de la rivière. Le premier objectif de la présente étude était de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'un tel impact à l'aide d'indicateurs biologiques et, le cas échéant, de préciser l'étendue de la zone d'impact. Les échantillonnages visant cet objectif ont porté sur la communauté de diatomées benthiques et la communauté d'invertébrés benthiques.

Les critères de qualité de l'eau relatifs à la protection de la vie aquatique sont des indicateurs de l'effet potentiel des contaminants sur les organismes aquatiques. En général, ils donnent une évaluation conservatrice du potentiel d'effet et c'est pourquoi ils sont considérés comme des outils de prévention. Cependant, la plupart de ces critères sont établis à partir d'effets mesurés dans des conditions de laboratoire, qui ne reproduisent pas les caractéristiques naturelles propres à un milieu, alors que celles-ci peuvent avoir une influence sur la toxicité des métaux. De plus, ils ne donnent pas une évaluation globale de l'effet combiné de plusieurs contaminants présents simultanément.

Le deuxième objectif de l'étude était de mettre à l'épreuve, en rivière et dans des conditions de pollution métallique connues, des essais de toxicité standardisés qui évaluent l'effet combiné de plusieurs contaminants présents simultanément et qui prennent en compte les conditions réelles du milieu. Les trois essais de toxicité mis à l'épreuve sont ceux qui ont été établis pour l'algue *Pseudokirchneriella subcapitata*, le microcrustacé *Ceriodaphnia dubia* et le mené tête-de-boule *Pimephales promelas*. Il s'agissait notamment de vérifier si ces essais, normalement utilisés sur des effluents industriels, sont suffisamment sensibles pour signaler une toxicité, là où les concentrations de métaux sont au-dessus des concentrations naturelles.

Les études réalisées par le MDDEP sur la rivière Charest en 2002-2003 et en 2005 ont porté sur les métaux totaux. Plus précisément, il s'agissait des « métaux extractibles à l'acide », c'est-à-dire la somme des métaux dissous dans l'eau et de ceux mis en solution par une digestion acide modérée de l'échantillon, sans mise en solution du réseau silicaté (CEAEQ, 2006). Or, ce sont principalement les métaux sous forme dissoute qui sont biologiquement actifs et potentiellement toxiques pour la vie aquatique. Un troisième objectif de la présente étude était de mettre à l'essai une méthode pour la mesure de la fraction dissoute des métaux et de vérifier dans quelle mesure les résultats obtenus pour les deux formes (totale et dissoute) sont corrélés avec la toxicité de l'eau et les résultats des indicateurs biologiques.

Ce rapport présente les résultats obtenus pour les métaux dissous et les métaux totaux, ainsi que ceux des trois essais de toxicité. Les résultats concernant les diatomées benthiques ont fait l'objet d'un autre rapport (Lavoie, 2008) et ne sont que sommairement rapportés ici. Les résultats concernant les invertébrés benthiques sont à venir.

1 MÉTHODOLOGIE

1.1 Stations, fréquences et dates d'échantillonnage

Les cours d'eau à l'étude ont été échantillonnés à 5 sites, dont l'emplacement est illustré à la figure 1. La station 1 est la station témoin : elle est située dans la décharge du lac Sainte-Anne, qui n'est pas exposée à l'ancien site minier. La station 2 reçoit les eaux de deux ruisseaux situés à la tête de la rivière Charest, qui entrent en contact avec les résidus miniers, et d'un troisième, qui draine le lac Charest. La station 3 est située un peu plus en aval, après la confluence des ruisseaux exposés aux résidus miniers et de la décharge du lac Sainte-Anne. La station 4 se trouve à environ 6 km en aval. À cet endroit, la rivière Charest a pris de l'importance par l'apport de quelques ruisseaux qui ne sont pas exposés à des résidus miniers et qui drainent plutôt des terres agricoles. La station 5 est située environ 30 km en aval, dans le cours inférieur de la rivière Charest. Ainsi, par l'ajout progressif de tributaires qui ne sont pas exposés à l'ancien site minier, les stations 2 à 5 constituent un gradient décroissant de contamination métallique. Les coordonnées spatiales des cinq stations d'échantillonnage sont présentées à l'annexe 1.

Les cinq stations ont été échantillonnées à cinq reprises, soit les 14 juin, 11 juillet, 8 août, 12 septembre et 10 octobre 2007, pour la mesure des métaux et des quelques paramètres courants de la qualité de l'eau listés à la section suivante et pour l'essai de toxicité avec l'algue *P. subcapitata*. À cause de leurs coûts plus élevés, les essais de toxicité avec le crustacé et le mené n'ont été réalisés que sur un nombre limité d'échantillons, soit ceux de juillet, août et octobre, aux stations 1, 2, et 4. L'échantillonnage des diatomées benthiques et des invertébrés benthique n'a été fait qu'une fois, le 11 juillet et le 12 septembre, respectivement.

1.2 Méthodes d'échantillonnage et d'analyses au laboratoire

1.2.1 Métaux et autres paramètres de la qualité de l'eau

L'échantillonnage pour les métaux totaux¹ a été effectué en suivant une méthode spécifique pour les métaux en traces, à l'aide de bouteilles de polyéthylène spécialement décontaminées à cette fin (CEAEQ, 2006). Cette méthode nécessite deux bouteilles. La première est débouchée et rebouchée sous la surface de l'eau, pour faire le prélèvement, et son contenu est ensuite transvasé dans la seconde bouteille, qui contient l'agent de conservation : 250 µl d'acide nitrique concentré. Pour limiter la contamination procédurale, les bouteilles sont maintenues dans des sacs de plastique et il en est de même lors des manipulations (photo 1 de la couverture). Après le prélèvement, les échantillons sont conservés au froid et à un pH inférieur à 2 avec l'acide nitrique.

1. Il s'agit des métaux totaux extractibles à l'acide, comme il a été expliqué dans l'introduction.

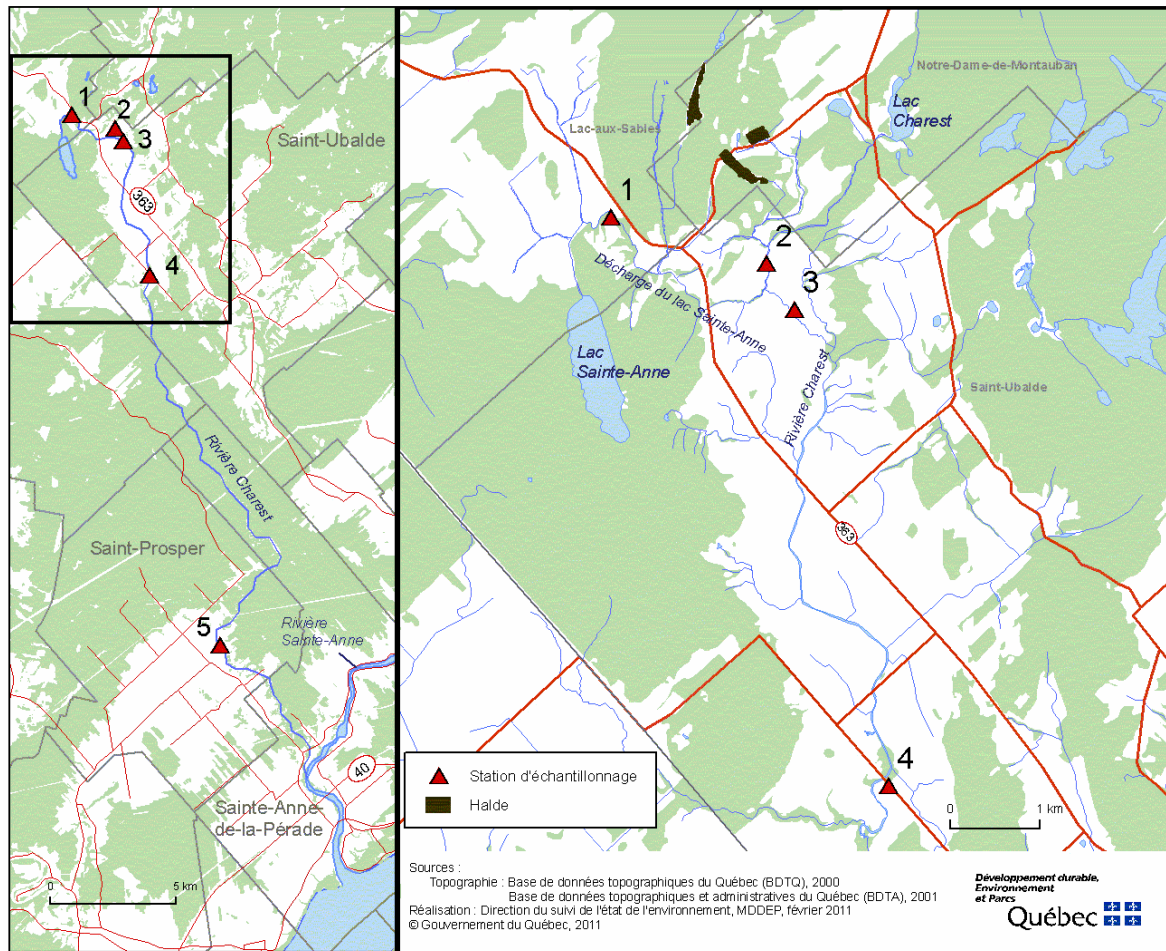


Figure 1 Emplacement des stations d'échantillonnage

Pour la mesure des métaux dissous, les échantillons ont été prélevés à l'aide d'une pompe péristaltique et ont été filtrés *in situ* sur un filtre en polypropylène Aquaprep-V Gelman P/N 4272, d'un diamètre de 50 mm et d'une porosité de 0,45 μm . Le filtrat était recueilli dans une bouteille en polyéthylène (LDPE) de 125 ml contenant 250 μl de HNO_3 concentré comme agent de conservation. La bouteille de 125 ml était placée dans un sac en polyéthylène pour éviter la contamination externe. Lors du prélèvement, l'échantillon traversait un tuyau en polyéthylène de 2 m de long, suivi d'un tuyau flexible Masterflex-C-flex relié à la pompe, un robinet à trois voies en téflon installé juste avant le filtre et enfin un tuyau de 30 cm de long en polyéthylène fixé au filtre Aquaprep (photo 2 de la couverture).

Le robinet évite de devoir déconnecter les tuyaux à la suite de la purge du système avant de procéder au prélèvement de l'échantillon. Afin d'éliminer la contamination résiduelle présente sur le filtre, les premiers 30 ml d'eau étaient rejetés dans une petite bouteille de 50 ml placée dans le même sac que la bouteille de prélèvement pour les métaux dissous. Il est à noter que cette méthode d'échantillonnage pour les métaux dissous est assez lourde, car elle nécessite une pompe péristaltique et de la tubulure décontaminée. Une méthode plus simple, faisant appel à de petits filtres montés sur des seringues, est maintenant en usage au MDDEP.

À chacune des tournées d'échantillonnage, des blancs de terrain ont été réalisés pour évaluer la qualité des données sur les métaux, tant pour la forme totale que la forme dissoute. Ces éléments du contrôle de qualité font l'objet de la section 2.3.1.

Au laboratoire, les échantillons d'eau servant à l'analyse des métaux totaux étaient laissés à décanter, sans filtration ou centrifugation préalable et sans minéralisation, de façon à mesurer la fraction soluble à l'acide du métal. L'analyse, tant pour la formes totale que la forme dissoute, a été réalisée en spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse (CEAEQ, 2006). Cette méthode fournit des résultats pour 21 métaux mesurables en traces (Al, Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, U, V et Zn), avec des limites de détection de 0,009 à 0,7 µg/l, selon les métaux.

Des échantillons ont également été prélevés pour l'analyse de 4 ions majeurs, soit le calcium, le potassium, le magnésium et le sodium, ainsi que pour l'alcalinité, le carbone organique dissous, l'azote total, le phosphore total en traces, le pH, les solides en suspension et la turbidité. Des mesures de la température de l'eau, du pH, de la conductivité, de la turbidité et de l'oxygène dissous ont également été réalisées sur le terrain à l'aide d'une sonde portative de marque YSI, modèle 54A. Toutes les analyses en laboratoire ont été réalisées au laboratoire de Québec du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ).

1.2.2 Essais de toxicité

Comme les polluants peuvent agir sur divers processus physiologiques des organismes vivants, les essais de toxicité sont choisis de manière à inclure des organismes de niveaux trophiques impliquant divers mécanismes d'adaptation. Les essais choisis dans cette étude couvrent trois niveaux trophiques de la communauté aquatique, soit un producteur primaire – ici l'algue unicellulaire *Pseudokirchieriella subcapitata* –, un producteur secondaire – le microcrustacé de la famille des Daphnidae *Ceriodaphnia dubia* – et un petit poisson de la famille des menés, plus précisément le mené tête-de-boule *Pimephales promelas*.

Pour l'essai de toxicité avec l'algue *P. subcapitata*, 500 ml d'eau ont été prélevés dans des bouteilles de polyéthylène et conservés au froid et à l'obscurité. Pour les essais avec le crustacé *C. dubia* et le mené tête-de-boule (*P. promelas*), environ 20 litres d'eau ont été prélevés pour chacun des deux essais. L'eau était prélevée à l'aide d'une bouteille de polyéthylène de 1 litre dont le contenu était transvasé dans des sacs de polyéthylène placés dans des seaux.

L'essai de toxicité avec l'algue *P. subcapitata* consiste à déterminer la concentration de l'échantillon qui cause une réduction de 25 % de la croissance de la population d'algue après une période d'exposition de 96 heures. L'incubation est faite dans un système statique (sans renouvellement) et dans des conditions contrôlées de température et de lumière. Cet essai est similaire à l'essai en fiole de l'USEPA, mais sans ajout d'EDTA (acide éthylène diamine tétracétique) dans le milieu de culture, lequel contribue fortement à la complexation des métaux et à la réduction de la toxicité. Pour la présente étude, l'essai de toxicité avec l'algue *P. subcapitata* a été réalisé au laboratoire de Québec du CEAEQ, conformément au protocole MA.500 – P.sub 1.0, révision 1 (CEAEQ, 2007).

L'essai avec *C. dubia* (ordre des cladocères) évalue la survie et la reproduction de ces organismes. La survie est mesurée par le taux de mortalité et l'inhibition de la reproduction par le nombre de jeunes produits par les femelles, au cours des trois premières couvées suivant le départ de l'essai. L'essai consiste à déterminer la concentration de l'échantillon qui cause une réduction de 25 % de la survie ou de la reproduction de la daphnie après une période d'exposition de 7 jours. Le plus sensible des deux effets est retenu comme indicateur de la toxicité. Pour la présente étude, l'essai avec *C. dubia* a été réalisé au laboratoire de Québec de la firme Bodycote, selon le protocole standard SP1/RM/21 d'Environnement Canada (EC, 2007).

L'essai avec le mené tête-de-boule consiste à mesurer la survie et la croissance des menés. La survie est mesurée par le taux de mortalité et l'inhibition de la croissance par le poids sec des poissons après 7 jours d'exposition. L'essai consiste à déterminer la concentration de l'échantillon qui cause une réduction de 25 % de la survie ou de la croissance du mené après une période d'exposition de 7 jours. Le plus sensible des deux effets est retenu comme indicateur de la toxicité. Pour la présente étude, l'essai avec le mené tête-de-boule a été réalisé au laboratoire de Québec de la firme Bodycote, selon le protocole SPE1/RM/22 d'Environnement Canada (EC, 1992), avec ses amendements de 1997 et 2008.

1.3 Traitement des données

1.3.1 Métaux et autres paramètres de la qualité de l'eau

Pour déterminer si l'ancien site minier est une source importante d'un contaminant donné, les concentrations mesurées à son aval sont comparées à celles qui sont mesurées à la station témoin et aux autres stations. Ces comparaisons sont faites par l'examen visuel des graphiques présentant les résultats et, de façon plus formelle, par une analyse de variance à un critère de classification : la station. Lorsque l'analyse de variance détecte au moins une différence statistiquement significative ($P < 0,05$) entre les cinq stations, un test de comparaisons multiples est ensuite effectué pour déterminer les stations qui diffèrent.

Pour les paramètres dont les données respectent les hypothèses de base de normalité et d'égalité des variances, l'analyse de variance paramétrique pour données appariées a été utilisée, suivie de l'essai de comparaisons multiples de Holm-Sidak. Pour les paramètres dont les données ne respectent pas ces deux hypothèses de base, l'analyse de variance non paramétrique de Friedman appliquée sur les rangs des valeurs et le test de comparaisons multiples de Tukey ont été utilisés.

Étant donné le non-respect de l'hypothèse de normalité pour tous les métaux sous forme totale, la comparaison des concentrations de métaux dissous et totaux a été faite avec le test non paramétrique de Wilcoxon pour données appariées. Toutes ces analyses statistiques ont été réalisées avec le logiciel SigmaStat 3.1 de Systat Software Inc.

La comparaison des concentrations aux différentes stations d'échantillonnage permet de détecter les contaminants pour lesquels l'ancien site minier est une source significative. Pour évaluer l'importance de la contamination du milieu, les concentrations mesurées sont comparées aux critères de qualité de l'eau du Québec pour la protection de la vie aquatique (MDDEP, 2009). Ces critères, pour les substances mesurées dans la présente étude, sont listés au tableau 1.

Pour la plupart des substances, les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique comprennent deux niveaux : le seuil de toxicité chronique et le seuil de toxicité aiguë. Un dépassement de courte durée du seuil de toxicité chronique n'entraîne pas nécessairement d'effet sur la communauté aquatique. Cependant, si le dépassement de ce seuil perdure pendant plusieurs jours, semaines ou mois, sans période de compensation pendant laquelle le milieu peut récupérer, des effets délétères, sous-létaux, sont appréhendés, du moins sur les espèces les plus sensibles au contaminant visé. Le seuil de toxicité aiguë est le niveau à partir duquel des effets sévères (mortalité) peuvent être observés sur les espèces les plus sensibles de la communauté aquatique, même si l'exposition est de courte durée. Les critères de qualité sont généralement établis à partir de données obtenues pour un grand nombre d'espèces et pour une grande variété d'effets sous-létaux. La valeur finale du critère de qualité correspond généralement au seuil sans effet pour l'espèce la plus sensible au contaminant visé.

Tableau 1 Critères de qualité de l'eau pour les paramètres analysés

Paramètre	Unités	Critère pour la protection de la vie aquatique ¹			
		Aigu - total	Aigu - dissous	Chronique - total	Chronique - dissous
Métaux					
Aluminium	µg/l	750	ND	590 ²	74 ²
Antimoine	µg/l	1100	ND	240	ND
Argent ³	µg/l	0,42	0,36	0,1	ND
Arsenic	µg/l	340	ND	150	ND
Baryum ³	µg/l	470	ND	170	ND
Béryllium ³	µg/l	2,1	ND	0,24	ND
Bore	µg/l	28000	ND	5000	ND
Cadmium ³	µg/l	0,84	0,82	0,14	0,13
Chrome III ³	µg/l	850	269	41	35
Chrome IV	µg/l	16	16	50	50
Cobalt	µg/l	370	ND	100	ND
Cuivre ³	µg/l	5,9	5,7	4,3	4,1
Fer	µg/l	3400	ND	1900 ²	1800 ²
Manganèse ³	µg/l	1900	ND	860	ND
Molybdène	µg/l	29000	ND	3200	ND
Nickel ³	µg/l	220	220	24	24
Plomb ³	µg/l	25	23	1,0	0,92
Sélénium	µg/l	62	ND	5	4,6
Strontium	µg/l	41000	ND	21000	ND
Uranium	µg/l	320	ND	14	ND
Vanadium	µg/l	110	ND	12	ND
Zinc ³	µg/l	55	54	55	54
Ions majeurs					
Calcium	mg/l	ND	ND	4 ⁴	ND
Potassium	mg/l	ND	ND	ND	ND
Magnésium	mg/l	ND	ND	ND	ND
Sodium	mg/l	ND	ND	ND	ND
Autres					
Alcalinité	mg/l	ND	ND	10 ⁴	ND
Carbone oragnique dissous	mg/l	ND	ND	ND	ND
Conductivité	µS/cm	ND	ND	ND	ND
Phosphore	µg/l	ND	ND	30	ND
pH		ND	ND	6,5 - 9,0	ND
Oxygène dissous	mg/l	ND	ND	5 ⁴	ND
Solides en suspension***	mg/l	ND	ND	44 ⁵	ND
Turbidité***	uNT	ND	ND	29 ^b	ND

1. Source : MDDEP, 2009.

2. Concentration la plus élevée à la station témoin, car MDDEP (2009) recommande d'utiliser la teneur naturelle lorsque celle-ci est supérieure au critère.

3. Pour ces métaux, la valeur des critères dépend de la dureté de l'eau. Les critères ont été calculés sur la base de la dureté moyenne à la station témoin, arrondie à 40 mg/l.

4. Les concentrations supérieures à cette valeur respectent le critère.

5. Critères pour les périodes de débits élevés, soit 25 mg/l de SS et 8 uNT ajouté au maximum mesuré à la station témoin.

ND: pas de critère de qualité de l'eau pour ce paramètre.

1.3.2 Essais de toxicité

Pour effectuer les essais de toxicité, l'eau provenant de l'échantillon à tester est diluée avec de l'eau d'un milieu de croissance standard préparé en laboratoire. L'essai est réalisé à plusieurs taux (pourcentage) de dilution. La dilution qui donne lieu à 25 % d'inhibition de la réponse de l'organisme test par rapport à la réponse obtenue avec le milieu de croissance seul est le résultat recherché, soit la CI_{25} . Par exemple, si, pour faire diminuer de 25 % la croissance de l'algue *P. subcapitata*, 40 % de l'échantillon à tester doit être dilué avec 60 % d'eau du milieu de croissance, le résultat de l'essai de toxicité pour l'échantillon est de 40 % v/v. Ce résultat, en pourcentage, peut être converti en unités toxiques par l'équation suivante : unités toxiques = $100 \text{ v/v} / CI_{25} \text{ v/v}$.

Pour évaluer dans quelle mesure la toxicité de l'eau est reliée aux métaux et aux autres paramètres de qualité de l'eau, le coefficient de corrélation entre les résultats des essais de toxicité et les concentrations de métaux et autres paramètres a été calculé. Les corrélations ont également été calculées entre les concentrations de métaux et les matières en suspension et la turbidité. Pour éviter les problèmes de non-respect des hypothèses de base des tests de corrélation, c'est le coefficient de corrélation non paramétrique de Spearman qui a été calculé, à l'aide de la procédure CORR du logiciel SAS.

2 RÉSULTATS

2.1 L'état de la rivière Charest

2.1.1 Concentrations de métaux

Les résultats de l'analyse des métaux et des autres paramètres de la qualité de l'eau sont rassemblés à l'annexe 2. Sauf pour l'aluminium, l'antimoine et les ions majeurs (Ca, K, Mg, Na), ce sont les résultats de la fraction dissoute des métaux qui sont présentés dans les figures 2 à 6 et qui sont utilisés pour la comparaison des concentrations aux différentes stations d'échantillonnage. Ce choix tient au fait que la fraction dissoute a présenté moins de variabilité intrastation que la forme totale et qu'elle représente mieux la phase potentiellement toxique des métaux. Pour l'aluminium et l'antimoine, c'est la forme totale qui a été utilisée, car les données de la fraction dissoute sont affectées par la contamination procédurale (section 2.3.1).

Les figures 2 à 4 montrent que l'ancien site minier de Notre-Dame-de-Montauban est une source d'antimoine, d'argent, de baryum, de cadmium, de cobalt, de manganèse, de molybdène, de plomb, de strontium, d'uranium, de zinc, de calcium, de magnésium et de potassium pour la rivière Charest. Pour ces métaux, les graphiques montrent que les concentrations sont plus élevées à la première station exposée au site minier (station 2) qu'à la station témoin (station 1). Sauf pour l'argent, les concentrations vont ensuite en diminuant jusqu'à la station 5, vraisemblablement sous l'effet de la dilution par l'ajout progressif des eaux d'autres tributaires qui ne sont pas en contact avec les résidus miniers. Le tableau 2 montre que pour tous ces métaux, sauf le molybdène, la hausse de concentration de la station 1 à la station 2 est statistiquement significative.

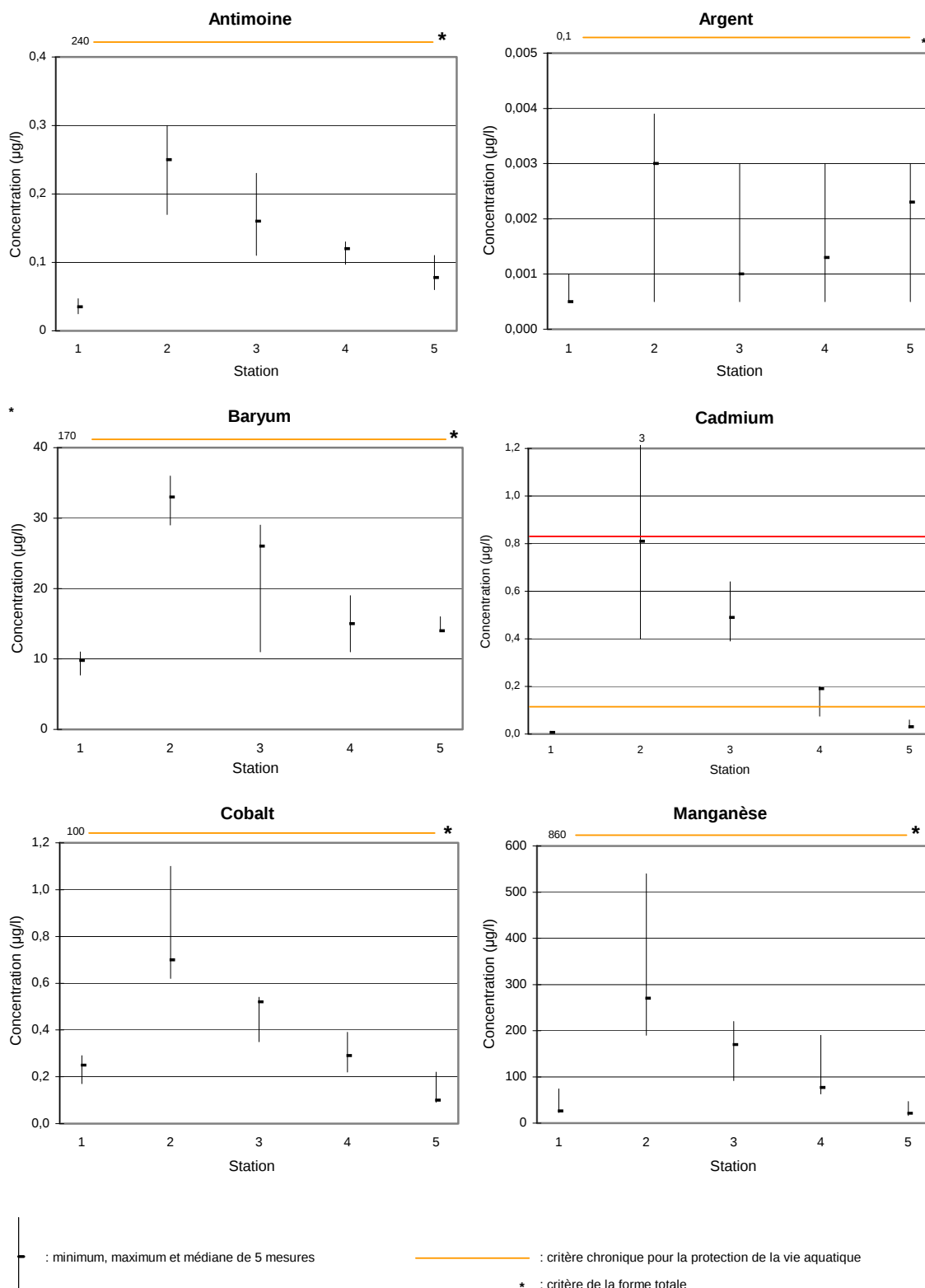


Figure 2 Concentrations d'antimoine total et d'argent, baryum, cadmium, cobalt et manganèse dissous aux 5 stations d'échantillonnage

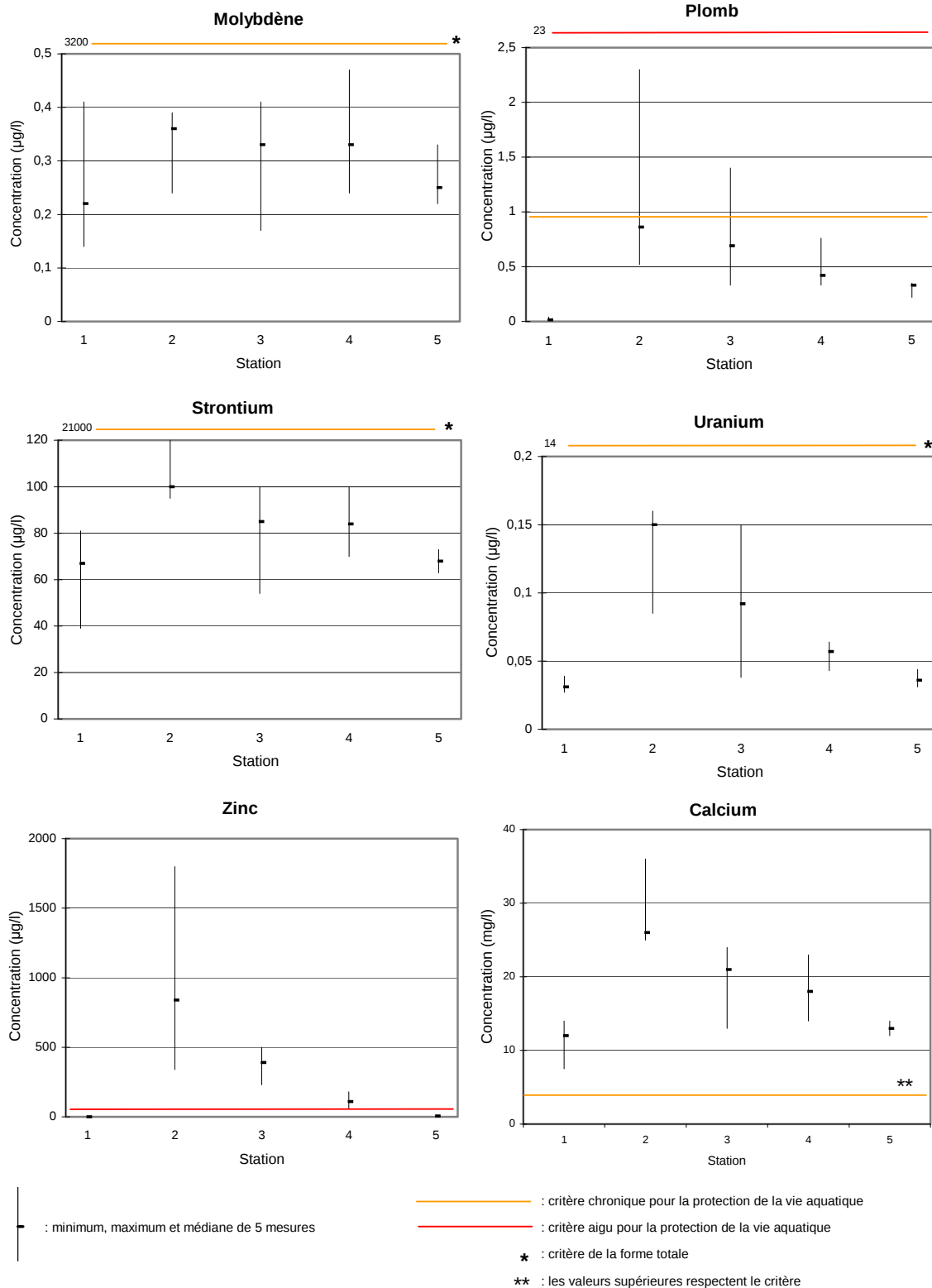


Figure 3 Concentrations de molybdène, plomb, strontium, uranium et zinc aux 5 stations d'échantillonnage

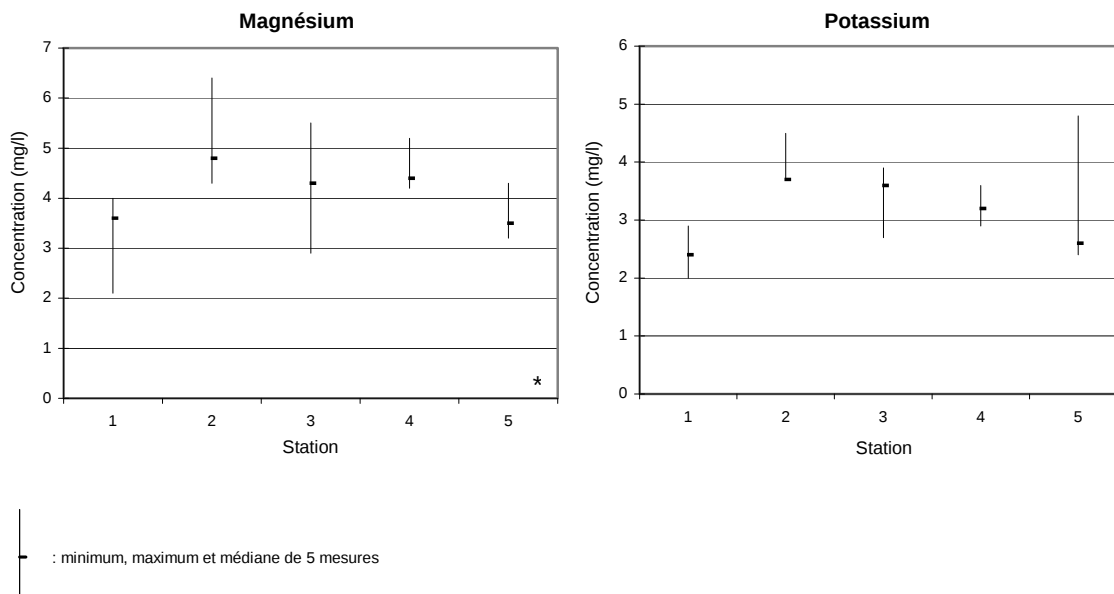


Figure 4 Concentrations de magnésium et de potassium total aux 5 stations d'échantillonnage

L'ancien site minier n'est pas une source importante pour les autres métaux analysés, car leurs concentrations ne sont pas plus élevées à la station 2 qu'à la station témoin ou aux autres stations d'échantillonnage (figures 5 et 6). Pour le chrome, le fer, le béryllium, le cuivre et le vanadium (figure 5), le profil de concentrations est même à l'opposé de celui qui est décrit au paragraphe précédent, c'est-à-dire que les concentrations sont moins élevées à la station 2 qu'à la station témoin et augmentent ensuite progressivement vers l'aval. Ces résultats portent à croire que les eaux issues de l'ancien site minier sont moins chargées en ces métaux que ne le sont les eaux de la région. Dans le cas du chrome et du fer, les eaux en aval immédiat du site minier (station 2) sont significativement moins chargées que celles de la station témoin (tableau 2).

Le nickel présente une diminution de concentrations de la station 1 à la station 2, mais, dans ce cas, la diminution se poursuit vers l'aval et les concentrations atteintes à la station 5 sont significativement plus basses que celles qui sont mesurées plus haut dans le bassin, aux stations 1 et 2 (figure 6 et tableau 2).

L'arsenic est à l'inverse : une hausse progressive des concentrations de l'amont vers l'aval mène à des concentrations significativement plus élevées aux stations 4 et 5 qu'à la station 1 (figure 6 et tableau 2). Dans le cas de l'aluminium total, du bore et du sodium, les graphiques ne montrent pas de tendance dans les concentrations aux différentes stations d'échantillonnage et l'analyse de variance ne révèle pas de différence significative entre les stations (figure 6 et tableau 2).

Les figures 7 et 8 et le tableau 2 présentent les résultats obtenus pour les paramètres courants et la qualité de l'eau. La conductivité et l'azote total présentent le même profil de concentration que les métaux émis par l'ancien site minier. Pour la conductivité, ce résultat tient au simple fait que celle-ci dépend des concentrations d'ions, comme le calcium, le potassium et le magnésium, qui sont émis par l'ancien site minier.

Le carbone organique dissous suit plutôt le profil des métaux qui sont présents en plus grandes concentrations à la station témoin (figure 7). Les plus faibles concentrations dans les ruisseaux issus du secteur minier sont peut-être dues au fait que ceux-ci drainent plus de terrains dénudés, où il y a peu ou pas de végétation. Les autres paramètres ne présentent pas de profil de concentrations particulier et peu ou pas de différences statistiquement significatives entre les stations d'échantillonnage (figures 7 et 8 et tableau 2).

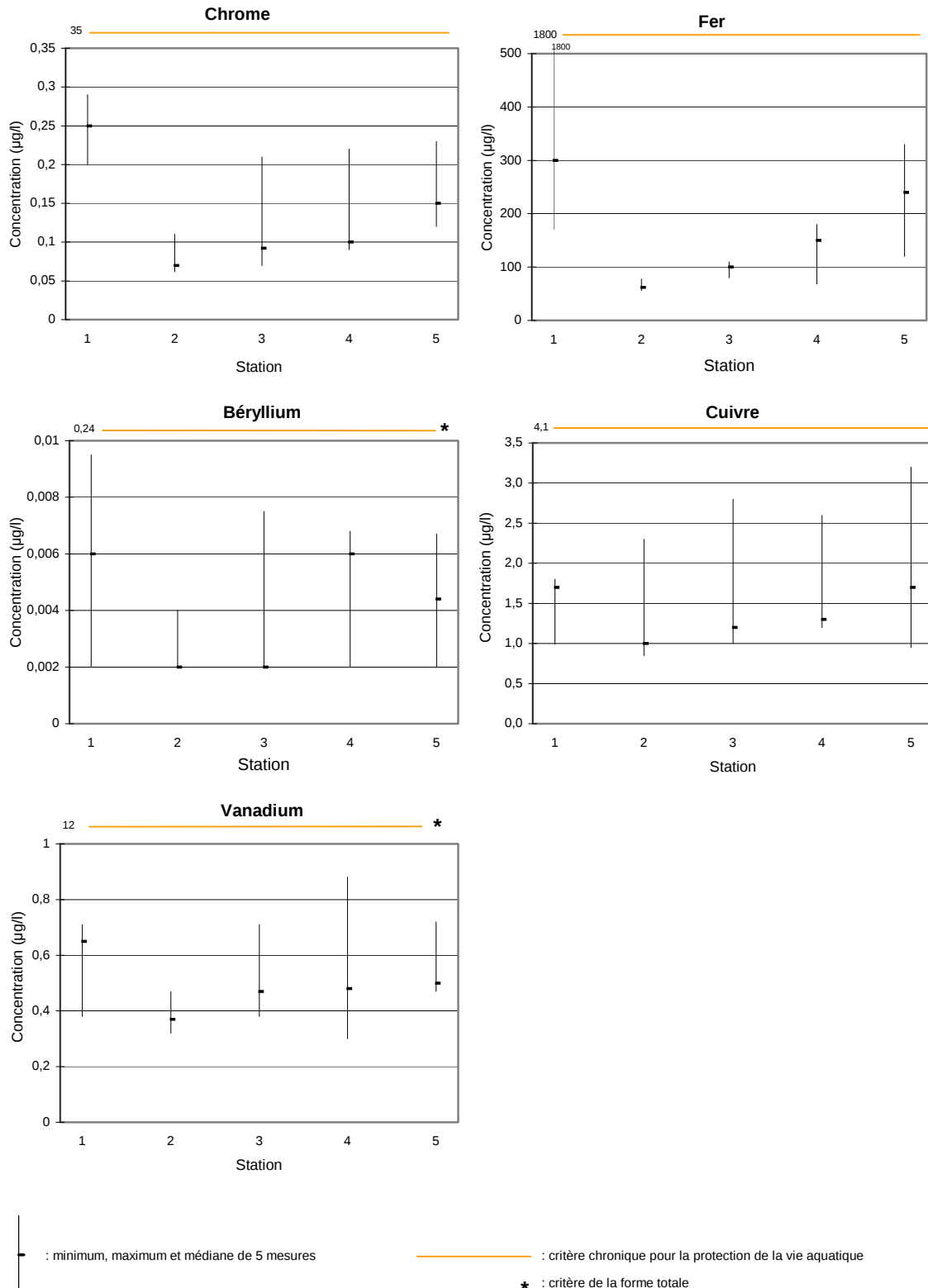


Figure 5 Concentrations de chrome, fer, béryllium, cuivre et vanadium dissous aux 5 stations d'échantillonnage

Tableau 2 Résultats des analyses statistiques comparant les concentrations aux 5 stations d'échantillonnage

Substance	Normalité	Égalité des variances	Résultat de l'ANOVA		Résultats du test de comparaisons multiples (différences entre les stations 1 à 5)
			valeur	P	
Métaux en concentrations plus élevées en aval du site minier					
Antimoine ¹	Oui	Oui	31,7	<0,001	2 > 1, 3, 4, 5; 3 > 1, 5; 4 > 1
Argent	Oui	Oui	5,25	0,007	2 > 1
Baryum	Oui	Oui	34,9	<0,001	2, 3, 5 > 1; 2, 3 > 4, 5; 2 > 3
Cadmium	Non	Oui	20,0	<0,001	2, 3 > 1; 2 > 5
Cobalt	Oui	Non	19,8	<0,001	2, 3 > 5; 2 > 1
Manganèse	Non	Oui	17,9	0,001	2 > 1, 5
Plomb	Oui	Oui	7,19	0,002	2 > 1, 5; 3 > 1
Strontium	Oui	Oui	13,0	<0,001	2, 3, 4 > 1, 5; 2 > 3, 4
Uranium	Oui	Non	18,1	0,001	2 > 1, 5
Zinc	Non	Oui	20,0	<0,001	2 > 1, 5; 3 > 1
Calcium ¹	Oui	Oui	22,7	<0,001	2, 3, 4 > 1, 5; 2 > 3, 4
Magnésium ¹	Non	Oui	14,0	0,007	2 > 1
Potassium ¹	Oui	Oui	3,92	0,021	2 > 1
Molybdène	Non	Non	1,72	0,194	
Métaux dont les concentrations ne sont pas plus élevées en aval du site minier					
Chrome	Oui	Oui	21,0	<0,001	1 > 2, 3, 4, 5; 5 > 2
Fer	Non	Oui	18,4	0,001	1, 5 > 2
Béryllium	Oui	Oui	2,65	0,072	
Cuivre	Non	Oui	7,92	0,095	
Vanadium	Oui	Oui	3,12	0,045	*
Nickel	Non	Oui	17,4	0,002	1, 2 > 5
Arsenic	Oui	Non	14,5	0,006	4, 5 > 1
Aluminium ¹	Oui	Oui	0,487	0,745	
Bore	Oui	Oui	1,17	0,360	
Sodium ¹	Oui	Oui	1,68	0,205	
Paramètres conventionnels					
Conductivité	Oui	Oui	19,2	<0,001	3, 2 > 1, 5; 3 > 4; 4 > 5
Azote total	Oui	Oui	12,9	<0,001	2, 3, 4, 5 > 1; 2 > 4
Carbone organique dissous	Oui	Oui	11,0	<0,001	1 > 2, 3, 4, 5; 4, 5 > 2
Alcalinité	Oui	Oui	4,79	0,010	4 > 3, 5
pH	Non	Oui	10,6	0,031	5 > 2
Solides en suspension	Non	Oui	5,76	0,218	
Turbidité	Oui	Non	6,83	0,145	
Phosphore total	Oui	Oui	0,255	0,902	
Oxygène dissous	Non	Oui	4,00	0,406	
Température	Oui	Oui	6,51	0,003	5 > 1, 2, 3

1. Les analyses statistiques ont été appliquées sur les concentrations de métaux totaux plutôt que dissous.

* L'analyse de variance trouve des inégalités entre les stations, mais le test de comparaisons multiples n'est pas assez puissant pour repérer les stations qui diffèrent.

Lors de la première étude, en 2002-2003, les analyses ne portaient que sur 8 métaux, en forme totale, et le constat était que seuls le cadmium, le plomb et le zinc présentaient des hausses de concentrations en aval du site minier. En 2005, les analyses avaient porté sur la forme totale des mêmes 21 métaux et 4 ions majeurs que la présente étude, mais les échantillonnages n'avaient été réalisés qu'à l'embouchure de la rivière Charest et dans la rivière Sainte-Anne. Les concentrations plus élevées dans l'embouchure de la rivière Charest que dans la rivière Saint-Anne, pour la presque totalité des métaux analysés, portaient à croire que l'ancien site minier pouvait être la source de tous ces métaux. En démontrant que 11 métaux et 3 ions majeurs sont en concentrations plus élevées en aval du site minier qu'à la station témoin, la présente étude vient préciser le constat environnemental esquissé par les deux études précédentes.

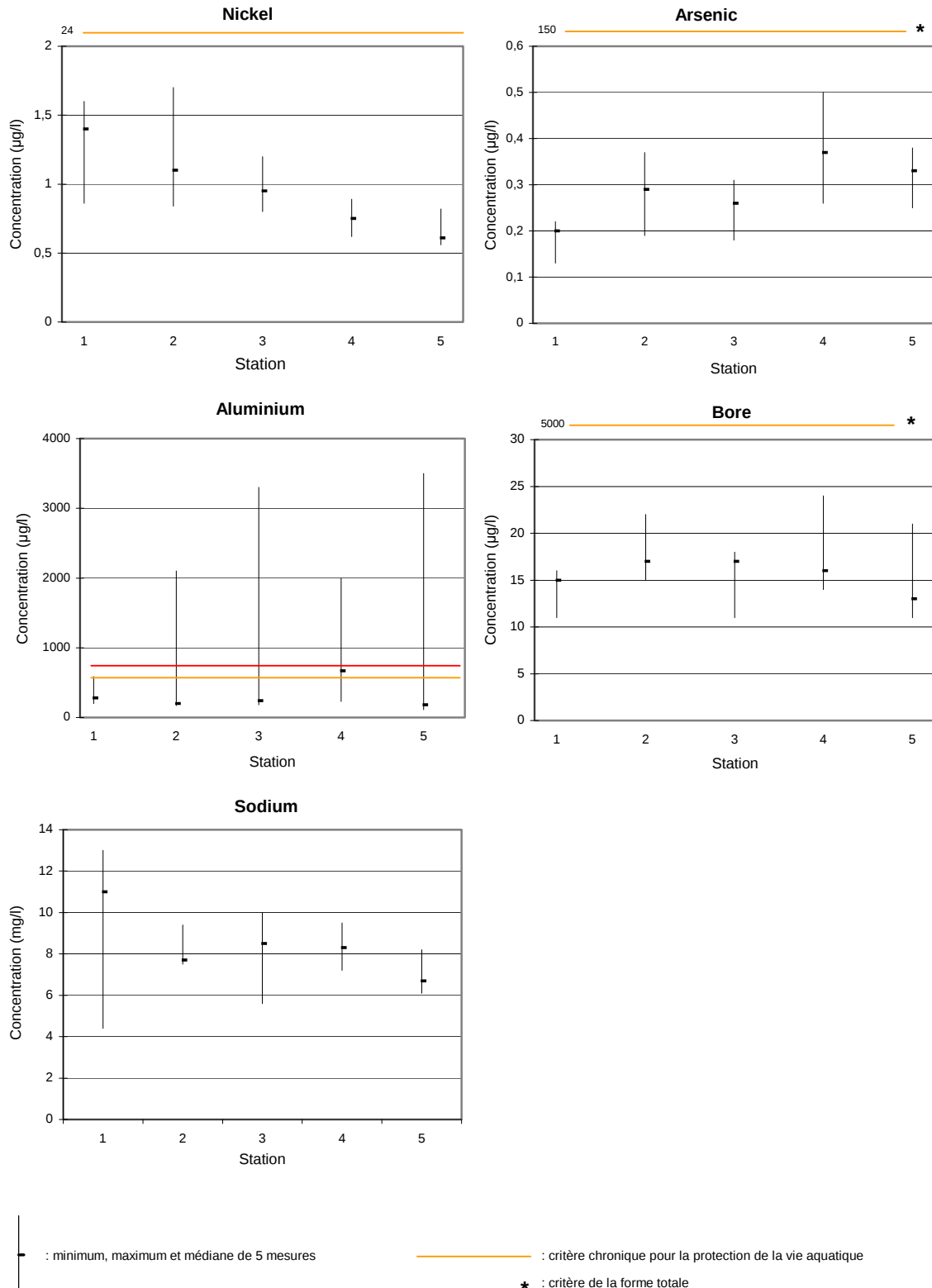


Figure 6 Concentrations de nickel, arsenic et bore dissous et d'aluminium et sodium total aux 5 stations d'échantillonnage

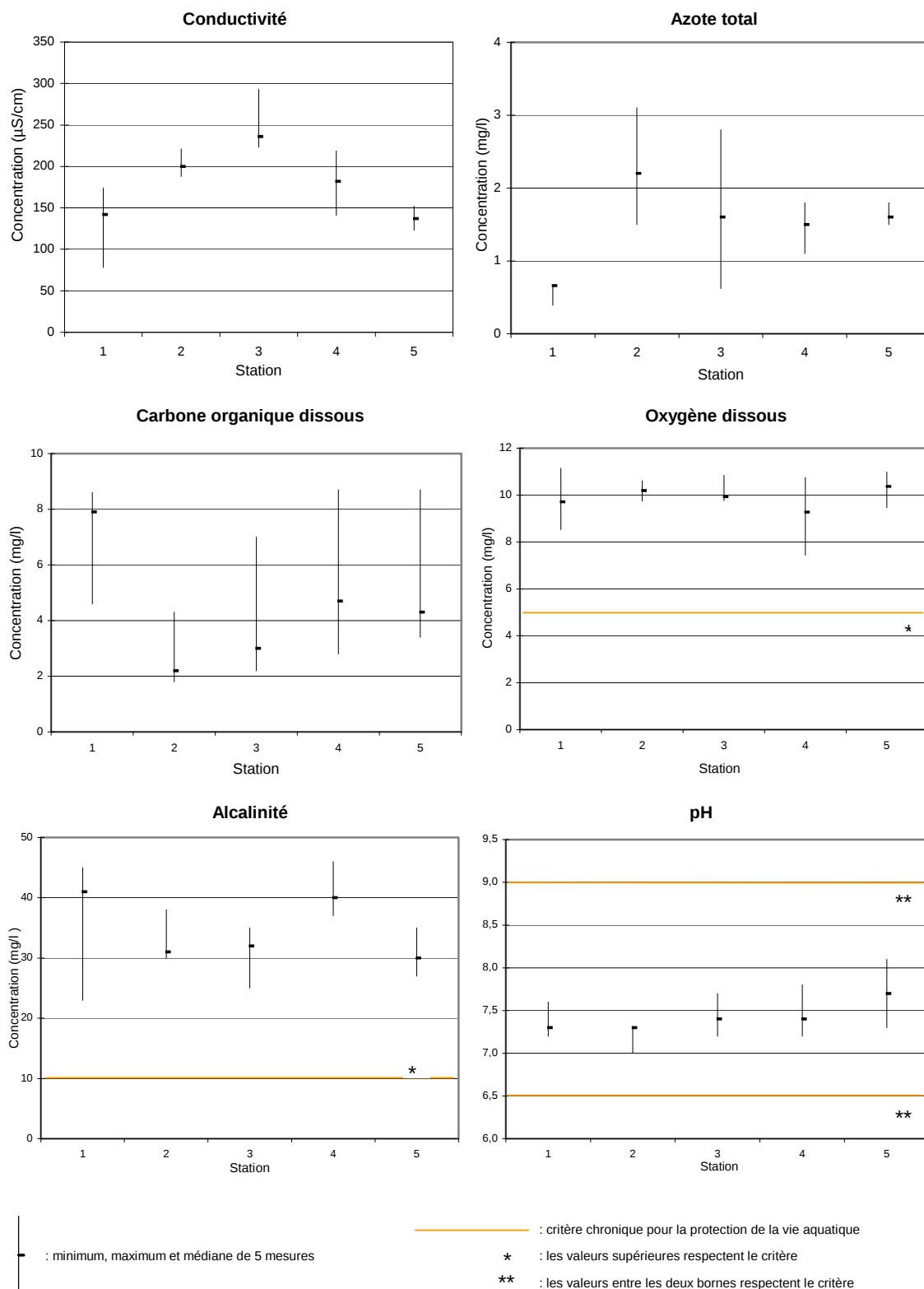


Figure 7 Conductivité, alcalinité, pH et concentrations d'azote total, de carbone organique dissous et d'oxygène dissous aux 5 stations d'échantillonnage

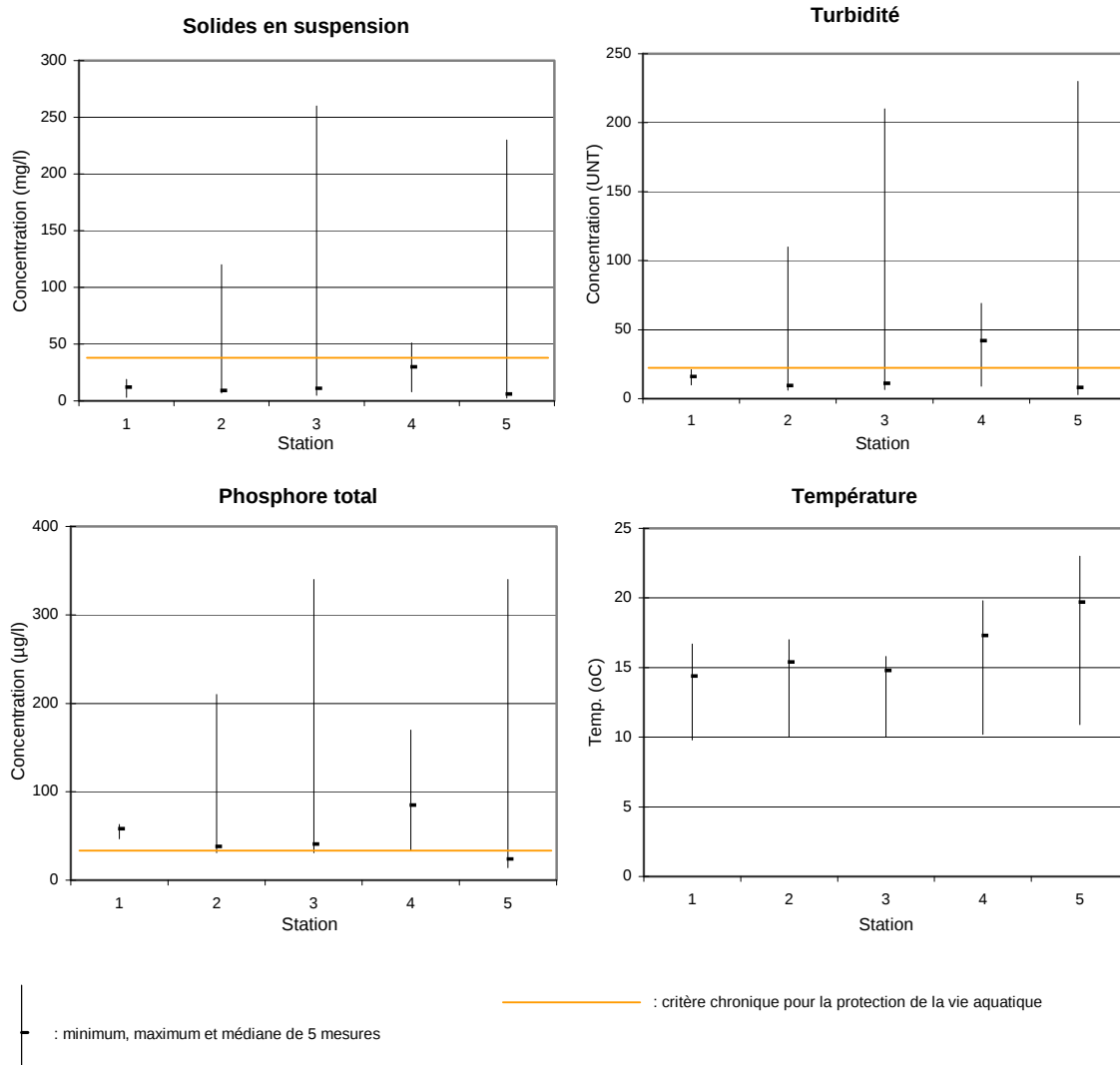


Figure 8 Température de l'eau, turbidité et concentrations de solides en suspension et de phosphore total aux 5 stations d'échantillonnage

2.1.2 Dépassements des critères de qualité de l'eau

La comparaison des résultats d'analyse avec les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique a permis de détecter des dépassements des critères pour quatre métaux : le cadmium, le plomb et le zinc dissous et l'aluminium total (figures 2, 3, et 6). Pour les trois premiers, les dépassements de critères sont attribuables aux apports de l'ancien site minier. Pour l'aluminium, les dépassements sont associés aux épisodes de débits et de matières en suspension plus élevés. Ce point est traité à la section 3.2.4.

À la station témoin, la concentration en cadmium ne dépasse pas le critère chronique dans aucun échantillon. Aux stations 2, 3 et 4, tous les échantillons sauf un dépassent le critère chronique et deux échantillons de la station 2 dépassent le critère aigu. À cet endroit, les concentrations mesurées sont jusqu'à 21 fois plus élevées que le critère chronique et 3 fois plus élevées que le critère aigu. À la station 5, les concentrations de cadmium sont suffisamment abaissées pour qu'il n'y ait aucun dépassement de critères, sans pour autant atteindre des valeurs aussi basses qu'à la station témoin. La fréquence et l'ampleur des dépassements de critères aux stations 2 à 4 portent à croire que le cadmium pourrait avoir des effets négatifs sur la vie aquatique.

Les concentrations en plomb dans les cinq échantillons de la station témoin respectent les critères de qualité de l'eau, autant chronique qu'aigu. À la station 2, deux des cinq échantillons dépassent le critère chronique et les concentrations sont jusqu'à 2,3 fois plus élevées que ce critère. À la station 3, les concentrations mesurées sont jusqu'à 40 % plus élevées que le critère chronique. Aux stations 4 et 5, aucun échantillon ne dépasse les critères, mais les concentrations en plomb demeurent légèrement supérieures à celles de la station témoin. La fréquence et l'ampleur des dépassements de critères aux stations 2 et 3 indiquent que le plomb pourrait avoir des effets négatifs sur la vie aquatique.

Pour le zinc, les critères chronique et aigu pour la protection de la vie aquatique ont la même valeur. Pour une dureté de 40 mg/l CaCO_3 , le critère est de 58 $\mu\text{g/l}$. À la station témoin, tous les échantillons sont nettement en deçà de cette valeur (figure 3). Aux stations 2, 3 et 4, quatorze des quinze échantillons dépassent le critère et les maximums obtenus à ces trois stations sont respectivement 31, 8 et 3 fois plus élevés que cette valeur. La fréquence et l'ampleur de ces dépassements de critères indiquent que le zinc représente une menace pour la vie aquatique dans ce tronçon de la rivière Charest. À la station 5, les concentrations de zinc sont revenues à des valeurs analogues à celles de la station témoin et il n'y a pas de dépassements de critères (figure 3).

En ce qui a trait aux paramètres courants de la qualité de l'eau, on constate des dépassements de critères pour le phosphore, les solides en suspension et la turbidité (figure 8). Ces dépassements ne sont pas attribuables à l'ancien site minier. Ils correspondent dans une large mesure aux pointes de concentrations enregistrées lors des épisodes de pluies et de débits élevés, c'est-à-dire lors de la tournée d'août aux stations 2 et 3 et lors de la tournée de septembre à la station 5. Dans le cas du phosphore cependant, même le niveau de base dépasse le critère de 30 $\mu\text{g/l}$ établi pour prévenir l'eutrophisation, et ce à la station témoin comme aux stations exposées à l'ancien site minier.

Ainsi, même si 14 métaux présentent des hausses de concentrations en aval de l'ancien site minier, la liste de ceux qui dépassent les critères de qualité de l'eau reste limitée au trio cadmium, plomb et zinc, comme ce fut le cas en 2002-2003. Dans la présente étude, les dépassements de critères pour ces métaux n'ont été observés que dans le cours supérieur de la rivière Charest (stations 2, 3 et 4), alors qu'en 2002-2003 et en 2005 on en avait détecté dans le cours inférieur. Cette différence est probablement due à la forme de métaux comparée aux critères : la fraction dissoute dans la présente étude et la forme totale lors des deux études précédentes.

Cette hypothèse explicative est plausible, car, tel qu'il sera expliqué à la section 2.3.4, la comparaison des résultats de métaux totaux de la présente étude avec les critères de qualité de l'eau mène, elle aussi, à des dépassements de critères dans le cours inférieur de la rivière (station 5) et à plus de dépassements dans le cours supérieur. Ces dépassements additionnels sont, dans plusieurs cas, associés aux épisodes de matières en suspension élevées.

2.1.3 Toxicité de l'eau

Le tableau 3 présente les résultats des essais de toxicité pour les trois organismes testés et ceux pour l'algue *P. subcapitata* sont illustrés dans la figure 9. Le premier constat est la très forte toxicité de l'eau provenant de l'ancien site minier pour l'algue unicellulaire. Alors que la toxicité est nulle ou relativement faible à la station témoin (<1 à 1,8 unité toxique selon l'échantillon), elle est très forte à la station 2, variant de 83 à 156 unités toxiques. Rappelons que le résultat >100 unités toxiques obtenu pour 4 échantillons sur 5 à la station 2 signifie qu'il faut moins de 1 % d'eau de ces échantillons, mélangée à plus de 99 % d'eau du milieu de culture, pour inhiber de 25 % la croissance des algues.

Tableau 3 Résultats des essais de toxicité en unités toxiques de la CI25

Station	Date	<i>P. subcapitata</i>	<i>C. dubia</i>	<i>P. promelas</i>
1	2007-06-14	< 1		
	2007-07-11	1,7	1,4	< 1
	2007-08-08	< 1	< 1	< 1
	2007-09-12	< 1		
	2007-10-10	1,8	< 1	< 1
2	2007-06-14	83		
	2007-07-11	156	2,0	< 1
	2007-08-08	> 100	6,6	1,2
	2007-09-12	> 100		
	2007-10-10	> 100	3,4	1,5
3	2007-06-14	83		
	2007-07-11	83		
	2007-08-08	67		
	2007-09-12	63		
	2007-10-10	147		
4	2007-06-14	38		
	2007-07-11	34	< 1	< 1
	2007-08-08	14	< 1	< 1
	2007-09-12	4,0		
	2007-10-10	< 1	< 1	< 1
5	2007-06-14	2,1		
	2007-07-11	< 1		
	2007-08-08	< 1		
	2007-09-12	< 1		
	2007-10-10	26		

Les suivis statutaires des effluents des entreprises minières, dont les résultats sont transmis au MDDEP, montrent que des valeurs de 100 unités de toxicité et plus sont parfois mesurées dans les effluents de mines de métaux. En rivière toutefois, de tels niveaux de toxicité sont exceptionnels et anormaux. Il est même rare d'obtenir de telles valeurs dans la plupart des eaux usées industrielles traitées.

La toxicité pour *P. subcapitata* diminue un peu à la station 3, mais elle demeure très élevée, la médiane passant de >100 à 83 unités toxiques. À la station 4, la toxicité diminue de façon importante, mais elle demeure élevée : la médiane passe à 14 unités toxiques et un seul échantillon sur cinq ne présente pas de toxicité.

Dans le cours inférieur de la rivière, à la station 5, quatre échantillons sur cinq ne présentent que peu ou pas de toxicité. L'échantillon d'octobre, avec 26 unités, est toxique pour l'algue, même s'il ne présente pas des concentrations élevées de métaux. Compte tenu aussi de la distance de 30 km séparant la station d'échantillonnage de l'ancien site minier, il faut convenir que la toxicité de cet échantillon pourrait être due à une autre cause que l'ancien site minier.

L'eau provenant de l'ancien site minier est beaucoup moins toxique pour les deux autres organismes testés (tableau 3). À la station 2, les trois échantillons présentent tout de même de la toxicité pour le microcrustacé *C. dubia* (2,0 à 6,6 unités de toxicité) et deux échantillons sur trois présentent de la toxicité pour le mené tête-de-boule (1,2 et 1,5 unité de toxicité). Ces valeurs de toxicité sont faibles pour des eaux usées industrielles, mais des valeurs de 6 sont élevées pour un milieu naturel. Normalement, une eau naturelle ne présente aucune toxicité, c'est-à-dire que le résultat d'un essai sera plus petit ou égal à 1 unité toxique. À la station 4, l'eau n'est pas toxique pour le crustacé et le poisson, même si elle est encore toxique pour l'algue unicellulaire et que les diatomées benthiques sont affectées (voir la section suivante).

La plus grande toxicité pour l'algue que pour les deux autres organismes est peut-être attribuable en partie au fait que celle-ci est particulièrement sensible au zinc. Ce métal est celui qui présente la plus forte charge toxique en aval du site minier, c'est-à-dire les plus forts dépassements de critères. Ces considérations sont analysées plus à fond dans la section 2.2.

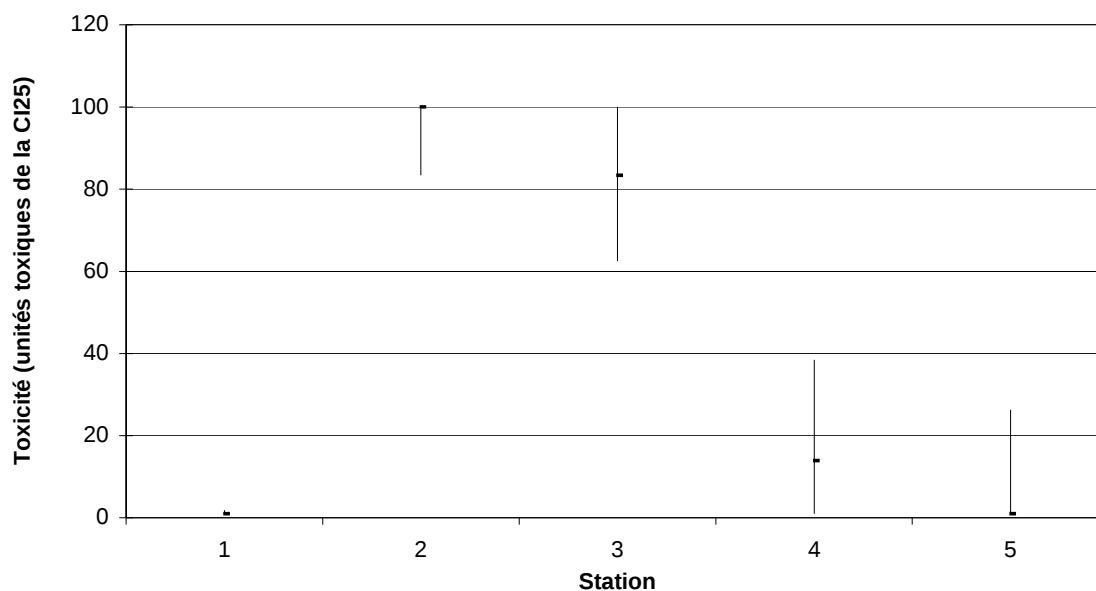


Figure 9 Résultats de l'essai de toxicité avec l'algue *P. subcapitata* (minimum, maximum et médiane des 5 échantillons par station)

2.1.4 Diatomées benthiques

Les résultats de l'échantillonnage des diatomées benthiques sont présentés et analysés dans un autre rapport (Lavoie, 2008). Ce rapport conclut que l'ancien site minier a des répercussions sur les diatomées benthiques de la rivière Charest, en précisant que ces répercussions sont visibles dans le cours supérieur de la rivière (stations 2, 3 et 4), mais non dans le cours inférieur (station 5).

« La station 1 située en amont de la source de pollution ne présentait aucune malformation. Aussi, mise à part *Achnanthes minutissimum* qui présente une tolérance aux métaux différents selon les études et *Eolimna minima* qui est commune dans les rivières mésotrophes et eutrophes, aucune espèce typique de pollution métallique n'a été observée à la station 1. Les stations 2, 3 et 4 présentent des signes évidents d'altération causés par la pollution métallique, soit par la présence d'espèces tolérantes aux métaux, soit par la présence de malformations ou encore par la diminution de la diversité. Bien que la station 5 affiche un faible pourcentage de malformations (0,47 %), la communauté de diatomées ne semble pas affectée par la pollution métallique. En effet, les espèces observées à la station 5 sont plutôt représentatives de conditions eutrophes résultant de la pollution agricole importante à l'embouchure de la rivière » (Lavoie, 2008).

2.2 Analyse des résultats des essais de toxicité

Les résultats des essais de toxicité, surtout ceux qui ont été obtenus avec l'algue unicellulaire, sont cohérents avec ceux qui ont été obtenus sur les métaux. Les graphiques des figures 2 à 4 montrent une augmentation marquée des concentrations de plusieurs métaux de la station témoin à la station 2, suivie d'une diminution progressive vers l'aval, jusqu'à la station 5, où les concentrations sont revenues à des niveaux comparables à ceux de la station témoin. Les résultats de l'essai avec l'algue unicellulaire (figure 9) suivent exactement le même profil.

Le crustacé et le mené affichent eux aussi une hausse de toxicité de la station témoin à la station 2, mais cette hausse est beaucoup moins marquée que celle de l'algue et n'est plus présente dès la station 4. Pourtant, à cette station, les concentrations de cadmium et de zinc dissous dépassent encore les critères de qualité de l'eau, l'algue signale de la toxicité (jusqu'à 38 UTC; tableau 4) et les diatomées benthiques sont affectées.

Tableau 4 Dépassesments des critères de qualité de l'eau et résultats des essais de toxicité

Station	Date	Toxicité ¹			Dépassesments de critères ²		
		Algue	Crustacé	Poisson	Métaux dissous	Métaux totaux	Autres ³
1	2006-06-14	< 1			Aucun	Aucun	
1	2007-07-11	1,72	1,4	< 1	Aucun	Aucun	
1	2007-08-08	< 1	< 1	< 1	Aucun	Aucun	
1	2007-09-12	< 1			Aucun	Aucun	
1	2007-10-10	1,82	< 1	< 1	Aucun	Aucun	
2	2006-06-14	83			Cd, Pb, Zn	Cd, Pb, Zn	
2	2007-07-11	156	2,0	< 1	Cd, Zn	Cd, Pb, Zn	
2	2007-08-08	> 100	6,6	1,2	Cd, Zn	Cd, Pb, Zn, Al, Ar, Cu, Fe	SS, turb.
2	2007-09-12	> 100			Cd, Pb, Zn	Cd, Pb, Zn, Al	turb.
2	2007-10-10	> 100	3,4	1,5	Cd, Zn	Cd, Pb, Zn	
3	2006-06-14	83			Cd, Pb, Zn	Cd, Pb, Zn	
3	2007-07-11	83			Cd, Pb, Zn	Cd, Pb, Zn,	
3	2007-08-08	67			Cd, Zn	Cd, Pb, Zn, Al, Cu, Fe	SS, turb.
3	2007-09-12	63			Cd, Zn	Cd, Pb, Zn, Al	turb.
3	2007-10-10	147			Cd, Zn	Cd, Pb, Zn	
4	2006-06-14	38			Cd, Zn	Cd, Pb, Zn	
4	2007-07-11	34	< 1	< 1	Zn	Cd, Pb, Zn, Al	turb.
4	2007-08-08	14	< 1	< 1	Cd, Zn	Cd, Pb, Zn, Al	turb.
4	2007-09-12	4,0			Cd, Zn	Cd, Pb, Zn, Al	SS, turb.
4	2007-10-10	< 1	< 1	< 1	Cd, Zn ⁴	Cd, Pb, Zn ⁴	
5	2006-06-14	2,1			Aucun	Aucun	
5	2007-07-11	< 1			Aucun	Aucun	
5	2007-08-08	< 1			Aucun	Pb ⁴	
5	2007-09-12	< 1			Aucun	Cd, Pb, Zn, Al , Cu, Fe ⁴	SS, turb.
5	2007-10-10	26			Aucun	Pb	
Nombre de dépassements de critères					33	65	12

1. Unités toxiques de la CI25.

2. Caractères gras : dépassement du critère aigu. Caractères normaux : dépassement du critère chronique.

3. SS : solides en suspension.

4. Faux positifs : dépassement de critère sans toxicité.

L'annexe 3 présente les coefficients de corrélation de Spearman entre les concentrations de métaux et les paramètres courants de la qualité de l'eau, d'une part, et les résultats des essais de toxicité, d'autre part. On constate des corrélations positives et statistiquement significatives ($p < 0,05$) pour les mêmes substances que celles qui sont trouvées en plus grandes concentrations en aval de l'ancien site minier, à l'exception du molybdène. Ces substances sont le baryum, le

cadmium, le cobalt, le manganèse, le plomb, le strontium, l'uranium et le zinc, tant dans leur forme dissoute que dans leur forme totale, ainsi que la forme totale de l'argent, l'antimoine, le calcium, le potassium, le magnésium, la conductivité et l'azote.

Le fait que les concentrations de toutes ces substances soient corrélées à la toxicité ne signifie pas que ces dernières soient toutes des causes de toxicité. Pour plusieurs, la corrélation positive ne tient qu'à la cooccurrence des substances émises par l'ancien site minier. De fait, le calcium, le magnésium, le potassium et la conductivité ne sont pas des éléments toxiques, leurs effets se produisant à très fortes concentrations et relevant plutôt d'un désordre osmotique. Lorsqu'ils sont présents dans la gamme des concentrations naturelles, les deux premiers confèrent même une certaine protection contre la toxicité des métaux.

Pour les autres substances et métaux analysés, les résultats de l'annexe 3 montrent qu'il n'y a pas de corrélation statistiquement significative entre les concentrations et la toxicité. Dans le cas du béryllium, du chrome, du fer et du vanadium, il y a même une relation négative statistiquement significative, car les concentrations les plus élevées de ces métaux ont été mesurées à la station témoin, où il n'y a pas ou peu de toxicité.

Parmi les métaux dont les concentrations sont corrélées à la toxicité, il est difficile de déterminer avec certitude ceux qui sont responsables de la toxicité. Cependant, il est intéressant de constater que, parmi ces métaux, se retrouvent ceux pour lesquels on constate des dépassements de critères pour la protection de la vie aquatique dus au site minier, soit le zinc, le cadmium et le plomb. De plus, selon la documentation scientifique (CCME, 1999, US EPA, 1986), les groupes d'organismes les plus sensibles à ces trois métaux sont respectivement les algues, les crustacés et les poissons, soit les groupes représentés par les trois organismes testés dans la présente étude. Il devient dès lors intéressant d'examiner les liens possibles entre les concentrations de zinc et les résultats obtenus avec l'algue, les concentrations de cadmium et les résultats avec *C. dubia*, et les concentrations de plomb et les résultats avec le mené.

Les données toxicologiques rapportées dans la documentation scientifique démontrent en effet que les algues et les plantes aquatiques sont particulièrement sensibles au zinc, les animaux l'étant moins. Les critères de qualité de l'eau pour le zinc sont d'ailleurs établis sur la base de son effet sur les algues. Des études réalisées dans des cours d'eau recevant des rejets miniers en Californie (De Vlaming et collab., 2000) ont aussi démontré la toxicité du cuivre et du zinc pour *P. subcapitata*, l'algue utilisée dans la présente étude.

Or, de tous les métaux analysés dans la présente étude, le zinc est celui pour lequel on constate les plus fortes hausses de concentrations et les plus forts dépassements de critères. Par exemple, à la station 2, les facteurs de dépassement du critère chronique des cinq échantillons de métaux dissous varient de 0,56 à 2,5 fois pour le plomb, de 3,1 à 23 fois pour le cadmium et de 6,3 à 33 fois pour le zinc. La charge toxique potentiellement plus forte pour le zinc que les autres métaux explique peut-être, du moins en partie, la plus forte toxicité observée pour l'algue que pour le crustacé et le mené.

Malgré la nature préventive des critères de qualité de l'eau, l'ampleur des résultats de toxicité pour l'algue à la station 2 (>100 UTc) est supérieure à l'ampleur des dépassements de critères de qualité pour le zinc (>33). Cette toxicité plus élevée s'explique possiblement par l'effet toxique cumulé lié à la présence de plusieurs métaux en concentrations significatives et dont certains sont présents en concentrations dépassant les seuils de toxicité aiguë.

Les résultats montrent aussi la cohérence entre les résultats obtenus pour le cadmium et la toxicité observée avec le microcrustacé *C. dubia*. Comme le montre le tableau 4, la plus forte toxicité pour le crustacé (6,6 UTc) a été mesurée dans l'échantillon où il y a le plus de dépassements de critères en métaux totaux et qui est le seul, parmi les six échantillons testés avec le crustacé, pour lequel la concentration en cadmium dissous dépasse le critère aigu. De plus, les trois échantillons présentant de la toxicité pour *C. dubia* ont en commun la présence de cadmium en concentrations totales ou dissoutes au-dessus du critère aigu. À la station 4, les

dépassements du critère chronique pour le cadmium, même en métal dissous, ne sont pas suffisants pour générer de la toxicité pour la daphnie avec l'eau de ce milieu.

En principe, le mené aurait pu être le meilleur indicateur de la présence de plomb car, selon la documentation scientifique (CCME, 1999, US EPA, 1986), les poissons sont plus sensibles à ce métal que ne le sont les algues et les invertébrés. Cependant, pour ce métal, l'apport par le site minier est beaucoup moins important qu'il ne l'est pour le cadmium et le zinc. Rappelons qu'à la station 2 les concentrations de cadmium et de zinc sont respectivement jusqu'à 23 et 33 fois plus élevées que le critère chronique pour la protection de la vie aquatique, alors que le facteur de dépassement le plus élevé pour le plomb est 2,5. Ces dépassements moins importants expliquent possiblement la faible toxicité obtenue avec le mené : seulement deux échantillons sur six présentent de la toxicité et celle-ci est faible (<2 UTC). D'ailleurs, le tableau 4 montre que, contrairement au cadmium et au zinc, aucun échantillon ne présente de concentrations en plomb dissous au-dessus du seuil de toxicité aiguë et, par malchance, aucun des quatre échantillons contenant des concentrations en plomb dissous au-dessus du critère de qualité chronique n'a été testé avec le mené.

2.3 Comparaison des résultats de métaux totaux et de métaux dissous

2.3.1 Contamination procédurale

Les données de l'annexe 4 montrent que 37 des 210 résultats d'analyse des blancs de métaux dépassent les limites de détection, dont 13 pour les métaux totaux et 24 pour les métaux dissous. La contamination plus fréquente des blancs de métaux dissous est sans doute attribuable au fait qu'ils sont en contact avec plus de matériel d'échantillonnage. Pour les blancs de métaux dissous, l'eau entre en contact avec le contenant d'eau Nanopure transporté sur le terrain, la tubulure de plastique, le filtre et la bouteille de conservation des échantillons. Pour les blancs de métaux totaux, l'eau Nanopure n'est en contact qu'avec la bouteille de prélèvement et la bouteille de conservation.

L'annexe 4 montre que, sauf pour l'aluminium et l'antimoine, la contamination des blancs est faible en comparaison des concentrations mesurées en rivière. L'aluminium est le seul métal pour lequel tous les blancs sont contaminés. La contamination des blancs varie de 0,4 à 6,9 µg/l pour l'aluminium total et de 0,69 à 10 µg/l pour l'aluminium dissous, alors que la limite de détection est de 0,1 µg/l. Pour l'aluminium total, la contamination est négligeable, car les concentrations en rivières sont beaucoup plus élevées, soit de 110 à 3500 µg/l. À l'inverse, la contamination en aluminium dissous est importante, car, à 10 µg/l, un des blancs se trouve dans la gamme de concentrations mesurées en rivière, qui va de 5,5 à 74 µg/l, avec une médiane à 20 µg/l. Cette contamination procédurale importante fait que les résultats d'analyse d'aluminium dissous en rivière sont douteux et doivent être rejetés ou, du moins, être considérés avec prudence, car ils pourraient surévaluer les concentrations réelles.

L'antimoine présente une contamination dans quatre blancs sur dix, mais seuls les blancs de la forme dissoute présentent une contamination. Cette contamination, qui varie entre 0,005 et 0,42 µg/l, n'est pas négligeable puisqu'elle est de la même gamme de concentrations que les échantillons d'eau de rivière, qui varient entre 0,062 et 0,53 µg/l. Ces résultats indiquent que les résultats pour l'antimoine dissous ne sont pas fiables et qu'ils doivent être rejetés eux aussi.

Le strontium est un autre métal pour lequel on constate une contamination fréquente des blancs, soit sept blancs sur dix. La contamination des blancs pour le strontium total varie entre 0,0042 et 0,01 µg/l et, pour le strontium dissous, elle varie de 0,0043 et 0,037 µg/l. Cette contamination est négligeable en comparaison des concentrations mesurées en rivière qui, pour les formes dissoute et totale, varient de 39 à 120 µg/l.

Pour le cuivre, un blanc de la forme totale présente une trace de contamination : 0,06 µg/l alors que la limite de détection est 0,05 µg/l. De plus, trois blancs de la forme dissoute varient entre

0,09 et 0,14 µg/l. Ces concentrations sont inférieures au minimum mesuré en rivière pour la présente étude (0,85 µg/l), mais constituent tout de même 16 % de ce minimum.

Deux blancs de la forme dissoute et deux blancs de la forme totale sont contaminés en molybdène. Les concentrations sont de 0,0047 et 0,038 µg/l pour le dissous et de 0,004 et 0,007 µg/l pour le total. Ces concentrations sont faibles en comparaison avec les concentrations mesurées en rivière : 0,12 à 0,47 µg/l. Cependant, le blanc de molybdène dissous, qui présentait 0,038 µg/l, représente tout de même 32 % du minimum mesuré en rivière. Le bore est dans la même situation, car, à 1,4 µg/l, un des blancs des métaux dissous représente 13 % de la plus basse concentration mesurée en rivière.

Pour six autres métaux, soit l'arsenic, le cobalt, le fer, le nickel, l'uranium et le zinc, il n'y a qu'un blanc sur dix qui présente une contamination. Un blanc du zinc dissous atteint la gamme de concentrations mesurées à la station témoin et un blanc du cobalt total présente une teneur équivalant à 26 % de la concentration la plus basse mesurée en rivière.

En conclusion, les résultats de l'analyse des blancs démontrent que la procédure d'échantillonnage et d'analyse cause une légère contamination métallique des échantillons. Cette contamination est plus importante dans le cas des métaux dissous et, pour l'aluminium et l'antimoine, elle est suffisamment importante, par rapport aux concentrations mesurées en rivière, pour mener au rejet des résultats d'analyse. Pour les formes dissoutes du cuivre, du molybdène du bore, du cobalt et du zinc, une faible minorité de blancs atteignent ou approchent les concentrations les plus basses mesurées en rivière.

2.3.2 Capacité à mesurer les concentrations en rivière

La très grande majorité des résultats d'analyse des métaux dans les échantillons d'eau de rivières sont plus élevés que les limites de détection. Les exceptions sont pour le sélénium, l'argent et le béryllium (annexe 2). Dans le cas du sélénium, tous les résultats d'analyse, tant pour la forme totale que pour la forme dissoute, sont inférieurs à la limite de détection de 0,4 µg/l. Pour l'argent et le béryllium, l'analyse de la forme totale ne pose pas de problèmes, tous les résultats d'analyse étant au-dessus des limites de détection, qui sont respectivement de 0,001 et 0,004 µg/l pour ces deux métaux. L'analyse de la forme dissoute seulement est plus problématique : 36 % des résultats pour l'argent et 44 % de ceux du béryllium sont sous la limite de détection (annexe 2).

Ainsi, l'analyse de la forme dissoute arrive à relever le défi de mesurer les faibles concentrations de cette fraction métallique dans les cours d'eau, sauf pour le sélénium et, dans une certaine mesure, pour l'argent et le béryllium.

Les résultats d'analyse pour les métaux totaux et dissous sont illustrés côte à côte dans les graphiques de l'annexe 5, sauf pour le sélénium, dont tous les résultats d'analyse sont inférieurs aux limites de détection, ainsi que l'aluminium et l'antimoine, dont les résultats pour le dissous ont été rejetés à la suite du contrôle de qualité. Les graphiques illustrent bien que, pour la plupart des métaux, les concentrations de métal total sont plus élevées que la fraction dissoute. La comparaison statistique des résultats d'analyse (tableau 5) confirme ce constat pour 16 des 19 métaux pour lesquels la comparaison est possible.

Les exceptions sont le manganèse, le bore et le molybdène. Dans le cas du bore et du molybdène, les concentrations légèrement plus élevées de la forme dissoute sont peut-être attribuables à la variabilité instrumentale ou à la contamination procédurale (voir la section 2.3.1). Il est également à noter que le strontium se trouve principalement (96 %) sous forme dissoute, même si l'analyse statistique trouve une différence significative entre le dissous et le total.

À l'opposé du manganèse, du strontium, du bore et du molybdène, qui sont présents essentiellement sous forme dissoute, l'aluminium, l'argent, le fer et le plomb se trouvent

principalement sous forme particulaire, leur fraction dissoute représentant 12 % ou moins du total (tableau 5). Les autres métaux se distribuent entre ces deux extrêmes.

Tableau 5 Comparaison des concentrations de métaux totaux et de métaux dissous

Métal	Concentration médiane		Fraction dissoute (%)	Normalité des données	Résultats du test		Dissous < total
	Total (µg/l)	Dissous (µg/l)			W*	P	
Aluminium	280	< 20	< 7	Non	< - 325	<0,0001	Oui
Argent	0,012	0,0011	9	Non	-300	<0,0001	Oui
Fer	1200	120	10	Non	-300	<0,0001	Oui
Plomb	3	0,36	12	Non	-325	<0,0001	Oui
Béryllium	0,017	0,0043	25	Non	-325	<0,0001	Oui
Chrome	0,46	0,15	33	Non	-325	<0,0001	Oui
Vanadium	1,2	0,47	39	Non	-325	<0,0001	Oui
Nickel	1,7	0,86	51	Non	-325	<0,0001	Oui
Baryum	28	16	57	Non	-325	<0,0001	Oui
Uranium	0,091	0,053	58	Non	-325	<0,0001	Oui
Cobalt	0,45	0,29	64	Non	-228	0,002	Oui
Cadmium	0,26	0,19	73	Non	-261	<0,0001	Oui
Arsenic	0,39	0,29	74	Non	-300	<0,0001	Oui
Cuivre	1,7	1,3	76	Non	-255	<0,0001	Oui
Zinc	140	110	79	Non	-241	<0,0001	Oui
Manganèse	82	77	94	Non	-100	0,157	Non
Strontium	84	81	96	Non	-70,0	0,025	Oui
Bore	15	16	107	Non	38,0	0,348	Non
Molybdène	0,24	0,26	108	Non	187	0,008	Non

* Valeur du test de Wilcoxon.

2.3.3 Capacité à différencier les concentrations aux différents sites

Les figures de l'annexe 5 montrent la grande variabilité des concentrations de la forme totale de plusieurs métaux par rapport à leur forme dissoute. Le chrome en est un bon exemple. Les concentrations totales de chrome aux stations 2 et 3 varient entre 0,25 et 5,40 µg/l, alors que, pour le dissous, elles varient entre 0,06 et 0,21 µg/l. La variabilité beaucoup plus grande de la forme totale s'explique en partie par la turbidité et les solides en suspension. En effet, les maximums en chrome aux stations 2 et 3 ont été mesurés lors de la tournée d'échantillonnage du 8 août 2007, alors que la turbidité et les solides en suspension étaient aussi à leur maximum, soit respectivement 110 et 210 UNT et 120 et 260 mg/l aux stations 2 et 3. Lors des autres tournées d'échantillonnage, ces paramètres se situaient dans des gammes beaucoup plus basses et étroites, soit de 6,2 à 41 UNT pour la turbidité et de 5 à 37 mg/l pour les solides en suspension. Plusieurs métaux sont dans cette situation et affichent des concentrations élevées, en forme totale, dans les échantillons d'août aux stations 2 et 3 (annexe 2).

La plus faible variabilité des concentrations intrastation de la forme dissoute rend cette mesure plus puissante pour détecter des différences statistiquement significatives entre les stations d'échantillonnage. Comme le montre le tableau 6, l'analyse de la variance sur les métaux totaux a détecté 20 différences significatives entre les stations, alors que l'analyse sur les métaux dissous en a détecté 44.

Tableau 6 Capacité à différencier les concentrations aux différentes stations d'échantillonnage

Paramètre	Forme totale					Forme dissoute				
	Normalité	Égalité des variances	Statistique de test ¹	P	Stations différentes	Normalité	Égalité des variances	Statistique du test ¹	P	Stations différentes
Métaux										
Aluminium	Oui	Oui	0,487	0,745						
Antimoine	Oui	Oui	31,7	<0,001	2 > 1, 3, 4, 5; 3 > 1, 5; 4 > 1					
Argent	Non	Oui	15,2	0,004	2 > 1	Oui	Oui	5,25	0,007	2 > 1
Arsenic	Non	Oui	12,7	0,013	4, 5 > 1	Oui	Non	14,5	0,006	4, 5 > 1
Baryum	Non	Oui	14,2	0,007	2 > 1	Oui	Oui	34,9	<0,001	2, 3, 5 > 1; 2, 3 > 4, 5; 2 > 3
Béryllium	Oui	Oui	0,341	0,846		Oui	Oui	2,65	0,072	
Bore	Oui	Oui	0,870	0,503		Oui	Oui	1,17	0,360	
Cadmium	Non	Oui	19,8	<0,001	2, 3 > 1; 2 > 5	Non	Oui	20,0	<0,001	2, 3 > 1; 2 > 5
Chrome	Oui	Oui	0,494	0,740		Oui	Oui	21,0	<0,001	1 > 2, 3, 4, 5; 5 > 2
Cobalt	Non	Oui	8,80	0,066		Oui	Non	19,8	<0,001	2, 3 > 5; 2 > 1
Cuivre	Oui	Oui	0,823	0,529		Non	Oui	7,92	0,095	
Fer	Oui	Oui	0,0851	0,986		Non	Oui	18,4	0,001	5, 1 > 2
Manganèse	Oui	Oui	5,83	0,004	2 > 1, 5	Non	Oui	17,9	0,001	2 > 1, 5
Molybdène	Oui	Oui	0,296	0,876		Non	Non	1,72	0,194	
Nickel	Non	Oui	4,73	0,316		Non	Oui	17,4	0,002	1, 2 > 5
Plomb	Non	Oui	18,1	0,001	2, 3 > 1	Oui	Oui	7,19	0,002	2 > 1, 5; 3 > 1
Strontium	Oui	Oui	11,0	<0,001	2 > 1, 5	Oui	Oui	13,0	<0,001	2, 3, 4 > 1, 5; 2 > 3, 4
Uranium	Oui	Oui	7,32	0,001	2, 3 > 1, 5	Oui	Non	18,1	0,001	2 > 1, 5
Vanadium	Oui	Oui	0,410	0,799		Oui	Oui	3,12	0,045	*
Zinc	Non	Non	20,0	<0,001	2 > 1, 5; 3 > 1	Non	Oui	20,0	<0,001	2 > 1, 5; 3 > 1
Nombre de différences ¹					20					44

1. Sans compter l'aluminium et l'antimoine compte tenu de l'absence de données pour la forme dissoute.

* L'analyse de variance trouve des inégalités entre les stations, mais le test de comparaisons multiples n'est pas assez puissant pour repérer les stations qui diffèrent.

Les deux formes permettent de détecter les différences fortes entre les stations 1 et 2 pour l'argent, le baryum, le cadmium, le magnésium, le plomb, le strontium, l'uranium et le zinc. Cependant, le tableau 6 montre que la forme dissoute a de plus détecté la différence entre ces deux stations pour le cobalt, ainsi que plus de différences entre la station témoin (1) et les autres stations exposées (3, 4 et 5), ainsi qu'entre ces dernières entre elles. Finalement, la forme dissoute permet également de détecter des différences significatives entre les stations pour des métaux dont le site minier n'est pas une source, soit l'arsenic, le chrome et le nickel.

2.3.4 Capacité à prévoir la toxicité de l'eau

L'annexe 6 présente les résultats des corrélations de Spearman entre, d'une part, les concentrations de métaux et, d'autre part, les solides en suspension et la turbidité. On constate des corrélations positives et statistiquement significatives pour la forme dissoute de bore, béryllium, chrome, cuivre et vanadium, ainsi que pour les formes totales d'argent, aluminium, arsenic, baryum, béryllium, chrome, cuivre, fer, nickel, et vanadium. Sauf pour l'argent et le baryum, ces métaux, positivement corrélés aux matières en suspension ou à la turbidité, ne font pas partie de ceux qui sont corrélés à la toxicité (annexe 3). Ces résultats illustrent bien le fait que les épisodes de matières en suspension élevés, qui entraînent des concentrations élevées de certains métaux, surtout sous forme totale, comme le fer et l'aluminium, ne causent pas nécessairement de la toxicité.

Pour les 25 échantillons d'eau de la présente étude, le tableau 4 présente les résultats des essais de toxicité et les dépassements des critères de qualité de l'eau pour les formes totale et dissoute de métaux. Pour la forme dissoute, il n'y a dépassement de critères que pour le trio cadmium, plomb et zinc, et ce seulement dans le cours supérieur de la rivière (stations 2, 3 et 4). Pour la forme totale s'ajoutent des dépassements pour l'argent, le cuivre, l'aluminium et le fer, et ce jusqu'à la station 5. Il est intéressant de noter que les huit échantillons pour lesquels s'ajoutent ces dépassements présentent aussi des dépassements pour la turbidité et, dans certains cas, pour les solides en suspension.

Or, tel qu'expliqué plus haut, sauf pour l'argent, ces paramètres supplémentaires ne sont pas corrélés à la toxicité. De fait, le cuivre, l'aluminium et le fer sont plutôt corrélés aux matières en suspension et à la turbidité. Ces résultats démontrent que la mesure des métaux totaux, influencée par les matières en suspension lors des épisodes de débits élevés, est susceptible de produire davantage de faux positifs, c'est-à-dire des échantillons qui présentent des

dépassements de critères pour des métaux, comme le fer et l'aluminium, sans pour autant qu'il y ait toxicité. Les résultats du tableau 4 illustrent cette réalité : pour la forme dissoute, il n'y a que deux faux positifs, soit le cadmium et le zinc, dans l'échantillon d'octobre à la station 4. Pour la forme totale, on en dénombre 10, soit l'ensemble des dépassements de critères pour les métaux dans les échantillons d'octobre à la station 4 et d'août et septembre à la station 5.

CONCLUSION

Par rapport aux deux études précédentes du MDDEP portant sur la rivière Charest, la présente a permis de préciser la liste de métaux émis par l'ancien site minier de Notre-Dame-de-Montauban, de confirmer que ces derniers ont des effets sur la vie aquatique de la rivière et de mieux cerner l'étendue de la zone d'impact.

L'étude réalisée par le MDDEP en 2002-2003 avait démontré que l'ancien site minier fait augmenter les concentrations de cadmium, de plomb et de zinc dans la rivière Charest. La présente étude, qui comprend l'analyse d'un plus grand nombre de métaux, démontre que l'ancien site minier fait augmenter les concentrations d'antimoine, d'argent, de baryum, de cadmium, de cobalt, de manganèse, de molybdène, de plomb, de strontium, d'uranium, de zinc, de calcium, de magnésium et de potassium. Cependant, de cette liste, seuls le cadmium, le plomb et le zinc atteignent des concentrations qui dépassent les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique, comme c'était le cas en 2002-2003.

Des essais de toxicité réalisés pour la présente étude démontrent que l'eau en aval de l'ancien site minier est toxique pour les trois organismes testés, soit l'algue unicellulaire *Pseudokirchneriella subcapitata*, le crustacé *Ceriodaphnia dubia* et le mené tête-de-boule (*Pimephales promelas*). Pour l'algue, la toxicité est très forte et encore bien présente à une station d'échantillonnage située à environ 6 km en aval de l'ancien site minier, soit au pont du rang Sainte-Anne, à Saint-Ubalde. Pour le crustacé et le poisson, la toxicité est bien moindre et a été observée sur une moins longue distance, c'est-à-dire seulement à la station d'échantillonnage située en aval immédiat (1 km) du site minier.

Des échantillonnages de la communauté de diatomées benthiques de la rivière Charest, réalisés pour la présente étude, mais dont les résultats sont présentés dans un autre rapport, confirment les impacts sur la vie aquatique de la rivière. Par rapport au secteur témoin, c'est-à-dire la décharge du lac Sainte-Anne, le secteur en aval de l'ancien site minier affiche une forte diminution du nombre d'espèces et de la diversité de diatomées benthiques. On constate également des changements dans la composition de la communauté, à la faveur d'espèces reconnues plus tolérantes à la pollution métallique. Finalement, une plus grande proportion de diatomées benthiques présente des déformations de leur frustule (coquille) (Lavoie, 2008).

Parce qu'elles ont mis en évidence des dépassements des critères de qualité de l'eau pour le plomb et le zinc total jusque dans le cours inférieur de la rivière Charest, les études précédentes du MDDEP soulevaient la possibilité que l'ancien site minier ait des effets sur l'ensemble de la rivière. Les résultats de la présente étude démontrent que ce n'est pas le cas : les effets sont limités au cours supérieur. En effet, ni les essais de toxicité ni les échantillonnages des communautés benthiques n'ont démontré d'effets associables à des concentrations élevées de métaux à la station d'échantillonnage située dans le cours inférieur de la rivière Charest. De plus, les concentrations de métaux dissous y sont inférieures aux critères de qualité de l'eau.

Les trois essais de toxicité mis à l'épreuve dans cette étude ont montré leur capacité à détecter de la toxicité due aux métaux, dans un cours d'eau qui reçoit des apports métalliques sans drainage minier acide. En effet, les trois tests ont détecté de la toxicité à la station la plus exposée aux métaux, sans en signaler à la station témoin. Cependant, l'algue *P. subcapitata* s'est avérée plus sensible que le crustacé *C. dubia* et le mené *P. promelas* à la contamination métallique de la rivière Charest. Les résultats obtenus avec l'algue sont plus cohérents avec le gradient de contamination métallique de la rivière et avec les résultats sur les diatomées

benthiques. Cette plus grande cohérence est peut-être attribuable, du moins en partie, au fait que la rivière Charest est particulièrement exposée au zinc, métal auquel les algues et les plantes aquatiques sont particulièrement sensibles.

Quoique moins sensible que l'algue, *C. dubia* a réagi à la contamination métallique de la rivière Charest. Ce crustacé, potentiellement sensible au cadmium, a signalé de la toxicité dans les échantillons où les concentrations de ce métal dépassaient le seuil de toxicité aiguë. Pour sa part, le mené tête-de-boule, potentiellement sensible au plomb, a très peu réagi, possiblement parce que les niveaux de plomb dissous ne sont pas très élevés dans la rivière Charest.

Parce qu'il est sensible, peu coûteux et facile d'emploi, tant sur le terrain qu'au laboratoire et à l'étape de l'interprétation des résultats, l'essai avec l'algue a un potentiel intéressant pour la surveillance de routine de la pollution métallique. Il reste toutefois à déterminer si cet essai peut être révélateur de la toxicité induite par d'autres métaux que le zinc. En attendant, pour évaluer la toxicité dans un cours d'eau exposé à la pollution minière, il demeure préférable d'utiliser plus d'un essai de toxicité.

Cette étude a aussi permis de comparer la mesure de la fraction dissoute (filtrée) des métaux à la mesure de la forme totale (extractible à l'acide). La fraction dissoute s'est avérée un peu plus affectée par la contamination procédurale, au point où les données d'aluminium et d'antimoine dissous ont dû être rejetées. Cet inconvénient de la mesure de la fraction dissoute est toutefois compensé par des avantages importants. Le premier est une plus grande puissance de détection des différences de concentrations entre les stations d'échantillonnage. Cette plus grande puissance résulte d'une plus faible variabilité intrastation des concentrations de métaux dissous, qui sont moins influencées que la forme totale par les apports de matières en suspension associés aux épisodes de débits élevés.

Le second avantage de la mesure des métaux dissous est qu'elle a produit moins de faux positifs, c'est-à-dire des résultats pour certains métaux qui dépassent les critères de qualité de l'eau pour la protection de la vie aquatique, sans pour autant que l'échantillon en cause ne présente de toxicité. La forme totale, plus influencée par les matières en suspension, est plus sujette à ce type d'erreur. Par exemple, deux échantillons d'eau prélevés dans le cours inférieur de la rivière Charest présentaient des dépassements de critères pour la forme totale de certains métaux, mais pas pour la fraction dissoute. Or, ces deux échantillons ne présentaient aucune toxicité, même pour l'algue unicellulaire, pourtant très sensible à la pollution métallique.

BIBLIOGRAPHIE

BERRYMAN, D., 2007. *Concentrations de métaux dans la rivière Sainte-Anne (région de Portneuf) en aval de la rivière Charest*, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement et Direction régionale du contrôle environnemental de la Mauricie et du Centre-du-Québec, ISBN 978-2-550-50272-2 (PDF), 20 p. et 1 annexe.

BERRYMAN, D., D. THOMASSIN et C. VIEL, 2006. *L'effet de l'ancien site minier de Notre-Dame-de-Montauban sur les teneurs en métaux des rivières Batiscan et Sainte-Anne*, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec et Direction régionale du contrôle environnemental de la Mauricie et du Centre-du-Québec, ISBN 2-550-45095-7 (PDF), Envirodoq n° ENV/2005/0154, rapport n° QE/163, 12 p.

BERRYMAN, D., et L. JALBERT, 2004. *La rivière Bourlamaque : mortalité de poissons du 8 août 2003 et qualité de l'eau*, Québec, ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement et Direction régionale de l'Abitibi-Témiscamingue, Envirodoq n° ENV/2004/0109, collection n° QE/140, 37 p. et 4 annexes.

BERRYMAN, D., J. ST-ONGE, A. GENDRON et C. BROCHU, 2003. *L'impact d'anciens parcs à résidus miniers sur la qualité de l'eau et les communautés benthiques de la rivière Massawippi et des ruisseaux Eustis et Capel*, Québec, ministère de l'Environnement, Direction du suivi de l'état de l'environnement, Envirodoq n° ENV/2003/0043, 47 p. et 4 annexes.

BOLDUC, A. M., M. R. LAFLÈCHE et L. TALBOT, 1994. *Basic Mine Drainage in the Montauban Area, Québec*, dans *Environmental Geology of Urban Areas*, chapitre 13, p. 215-222, publié par la Commission géologique du Canada.

CCME, 1999. *Recommandations canadiennes pour la protection de l'environnement*, Conseil canadien des ministres de l'Environnement (CCME), Winnipeg, pagination multiple.

CEAEQ, 2006. *Méthode d'analyse – Détermination des métaux à l'état de trace en conditions propres dans l'eau : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse*, Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), méthode MA.203 – Mét.Tra. 1.0, édition 2006-08-28, 29 p.

CEAEQ, 2007. *Détermination de la toxicité : inhibition de la croissance chez l'algue Pseudokirchneriella subcapitata*, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ), méthode d'analyse MA. 500 – P. sub. 1.0 révision 1, 25 p.

DE VLAMING, V., V. CONNOR, C. DIGIORGIO, H. C. BAILEY, L. A. DEANOVIC et D. E. HINTON, 2000. « Application of whole effluent toxicity test procedures to ambient water quality assessment », *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 19, n° 1. p. 42-62.

EC, 2007. *Méthode d'essai biologique : essai de reproduction et de survie du cladocère Ceriodaphnia dubia*, 2^e édition. Environnement Canada (EC), Service de la protection de l'environnement, rapport SPE 1/RM/22, 75 p.

EC, 1992. *Méthode d'essai biologique : essai de croissance et de survie sur des larves de tête-de-boule*, avec les modifications de novembre 1997 et septembre 2008. Environnement Canada (EC), Service de la protection de l'environnement, rapport SPE 1/RM/22, 72 p.

LAFLÈCHE, M. R., A. BOLDUC, G. CAMIRÉ, L. TALBOT et J. BÉLANGER, 1994. *Dispersion des métaux lourds dans l'eau et les sédiments d'un ruisseau s'écoulant du parc à résidus de la mine de Montauban (comté de Portneuf, Québec)*. Recherche en cours, 1194-E, Commission géologique du Canada, p. 233-241.

LAVOIE, I., 2008. *Effets de la pollution métallique sur les communautés de diatomées benthiques : cas de l'ancien site minier de Notre-Dame-de-Montauban*. Rapport produit pour le ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, 19 p.

MDDEP, 2009. *Critères de qualité de l'eau de surface au Québec*. Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP), Direction du suivi de l'état de l'environnement [http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.htm].

US EPA, 1986. *Quality Criteria for Water*. US Environmental Protection Agency (US EPA), Office of Water Regulations and Standards, Washington, D. C., EPA 440/5-86-001.

ANNEXE 1 : STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE

NUMÉRO	N° BQMA*	DESCRIPTION	LATITUDE NAD 83	LONGITUDE NAD 83
1	05040178	DÉCHARGE DU LAC STE-ANNE, À 1300 DE L'EXUTOIRE DU LAC STE-ANNE	46,8181550	-72,3653010
2	05040186	CHAREST EN AMONT DE LA JONCTION DE LA DÉCHARGE DU LAC SAINTE-ANNE	46,8130910	-72,3429990
3	05040179	CHAREST À 2,0 KM EN AMONT DU PONT-ROUTE 363	46,8098270	-72,3386800
4	05040187	CHAREST AU PONT DU RANG SAINTE-ANNE	46,7646620	-72,3208370
5	05040188	CHAREST EN AVA DE SAINT-PROSPER	46,6310260	-72,2746760

ANNEXE 2 : RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES MÉTAUX ET AUTRES PARAMÈTRES DE LA QUALITÉ DE L'EAU

Forme	Station	Date	Ag (µg/l)	Al (µg/l)	As (µg/l)	Ba (µg/l)	Be (µg/l)	B (µg/l)	Cd (µg/l)	Co (µg/l)	Cr (µg/l)	Cu (µg/l)
Total	1	2007-06-14	0,0030	280	0,24	15,0	0,018	14	0,019	0,51	0,57	1,6
		2007-07-11	0,0020	200	0,28	15,0	0,019	16	0,014	0,37	0,41	1,3
		2007-08-08	0,0010	400	0,24	17,0	0,023	16	0,017	0,45	0,75	2,1
		2007-09-12	0,0030	590	0,19	10,0	0,014	10	0,008	0,10	0,41	1,8
		2007-10-10	0,0023	270	0,18	13,0	0,018	15	0,011	0,32	0,48	1,3
	2	2007-06-14	0,0250	170	0,38	36,0	0,008	17	1,100	0,75	0,28	1,6
		2007-07-11	0,0150	170	0,35	32,0	0,011	21	0,900	0,75	0,25	1,2
		2007-08-08	<u>0,1100</u>	2100	1,30	60,0	0,098	21	3,100	2,50	3,30	8,7
		2007-09-12	0,0350	1100	0,53	33,0	0,017	14	2,900	0,29	0,46	3,5
		2007-10-10	0,0310	200	0,38	38,0	0,009	14	1,200	0,80	0,25	1,7
	3	2007-06-14	0,0180	180	0,38	33,0	0,008	17	0,980	0,66	0,28	1,5
		2007-07-11	0,0110	240	0,37	30,0	0,010	20	<u>0,820</u>	0,71	0,33	1,3
		2007-08-08	0,0650	3300	1,10	65,0	0,150	19	1,800	2,80	5,40	11,0
		2007-09-12	0,0160	1200	0,34	20,0	0,021	10	<u>0,510</u>	0,21	0,65	2,7
		2007-10-10	0,0110	230	0,28	28,0	0,011	13	<u>0,720</u>	0,52	0,29	1,4
	4	2007-06-14	0,0130	230	0,65	20,0	0,013	14	<u>0,250</u>	0,42	0,37	1,5
		2007-07-11	0,0130	<u>670</u>	0,89	31,0	0,031	15	<u>0,260</u>	0,96	1,30	2,1
		2007-08-08	0,0110	810	0,68	28,0	0,033	18	<u>0,420</u>	0,72	1,30	3,6
		2007-09-12	0,0230	2000	0,43	29,0	0,047	22	<u>0,180</u>	0,31	1,20	4,0
		2007-10-10	0,0120	450	0,58	19,0	0,017	15	<u>0,310</u>	0,44	0,54	1,9
	5	2007-06-14	0,0040	110	0,45	16,0	0,007	11	0,060	0,13	0,22	1,1
		2007-07-11	0,0030	180	0,46	19,0	0,009	10	0,054	0,18	0,31	1,1
		2007-08-08	0,0040	390	0,55	21,0	0,024	13	0,091	0,34	0,66	2,0
		2007-09-12	0,0370	3500	0,62	61,0	0,073	21	<u>0,180</u>	0,54	2,00	<u>5,5</u>
		2007-10-10	0,0065	130	0,39	18,0	0,010	14	0,080	0,14	0,26	1,2
Dissous	1	2007-06-14	0,0010	20	0,22	9,8	0,006	14	0,007	0,29	0,26	1,1
		2007-07-11	< 0, 001	15	0,20	11,0	< 0,004	16	0,007	0,26	0,21	1,7
		2007-08-08	< 0, 001	45	0,20	10,0	0,010	15	0,007	0,21	0,29	1,7
		2007-09-12	< 0, 001	74	0,19	7,7	0,008	11	0,012	0,25	0,25	1,8
		2007-10-10	< 0, 001	20	0,13	8,9	0,004	15	0,005	0,17	0,20	1,0
	2	2007-06-14	0,0030	15	0,29	34,0	< 0,004	17	<u>0,710</u>	0,62	0,07	0,9
		2007-07-11	0,0030	6	0,23	31,0	0,004	18	<u>0,400</u>	0,62	0,07	1,0
		2007-08-08	< 0, 001	33	0,36	33,0	< 0,004	22	1,100	1,10	0,10	1,9
		2007-09-12	0,0039	28	0,37	29,0	< 0,004	16	3,000	0,92	0,11	2,3
		2007-10-10	0,0023	9	0,19	36,0	< 0,004	15	<u>0,810</u>	0,70	0,06	0,9
	3	2007-06-14	0,0030	13	0,31	29,0	< 0,004	17	<u>0,640</u>	0,54	0,07	1,2
		2007-07-11	0,0020	11	0,26	29,0	< 0,004	17	<u>0,390</u>	0,53	0,08	1,1
		2007-08-08	< 0, 001	47	0,29	17,0	0,005	18	<u>0,490</u>	0,52	0,21	2,8
		2007-09-12	< 0, 001	49	0,26	11,0	0,008	11	<u>0,620</u>	0,35	0,20	1,9
		2007-10-10	0,0010	14	0,18	26,0	< 0,004	14	<u>0,480</u>	0,44	0,09	1,0
	4	2007-06-14	0,0030	16	0,50	16,0	0,006	14	<u>0,160</u>	0,29	0,09	1,2
		2007-07-11	0,0020	8	0,47	19,0	0,006	16	0,075	0,39	0,09	1,3
		2007-08-08	< 0, 001	40	0,37	15,0	0,006	17	<u>0,200</u>	0,22	0,16	2,1
		2007-09-12	0,0011	66	0,26	11,0	0,007	24	<u>0,200</u>	0,29	0,22	2,6
		2007-10-10	0,0013	18	0,34	14,0	< 0,004	16	<u>0,190</u>	0,24	0,10	1,2
	5	2007-06-14	0,0030	19	0,38	14,0	< 0,004	11	0,025	0,09	0,12	1,0
		2007-07-11	0,0030	16	0,33	16,0	0,005	12	0,029	0,10	0,15	1,7
		2007-08-08	< 0, 001	29	0,32	14,0	< 0,004	13	0,030	0,12	0,17	1,9
		2007-09-12	0,0010	40	0,35	14,0	0,007	21	0,060	0,22	0,23	3,2
		2007-10-10	0,0023	23	0,25	16,0	0,004	15	0,036	0,10	0,15	1,1

Souligné = dépassement du critère chronique

Gras = dépassement du critère aigu

ANNEXE 2 : RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES MÉTAUX ET AUTRES PARAMÈTRES DE LA QUALITÉ DE L'EAU (SUITE)

Forme	Station	Date	Fe (µg/l)	Mn (µg/l)	Mo (µg/l)	Ni (µg/l)	Pb (µg/l)	Sb (µg/l)	Se (µg/l)	Sr (µg/l)	U (µg/l)	V (µg/l)	Zn (µg/l)
Total	1	2007-06-14	1900	85	0,35	3,60	0,21	0,032	< 0,4	79	0,060	1,80	4,7
		2007-07-11	1500	79	0,39	3,00	0,16	0,035	< 0,4	88	0,048	1,50	2,9
		2007-08-08	1800	36	0,19	2,80	0,24	0,040	< 0,4	70	0,066	1,90	5,2
		2007-09-12	630	2	0,17	0,98	0,11	0,047	< 0,4	39	0,041	0,94	2,5
		2007-10-10	1200	28	0,12	1,80	0,16	0,025	< 0,4	65	0,048	1,10	3,8
	2	2007-06-14	490	220	0,36	1,60	<u>11,00</u>	0,250	< 0,4	100	0,190	0,87	510
		2007-07-11	420	190	0,34	1,50	<u>9,00</u>	0,200	< 0,4	110	0,190	0,91	470
		2007-08-08	3900	630	0,19	7,20	54,00	0,300	< 0,4	120	0,340	6,10	1700
		2007-09-12	1100	80	0,25	2,10	<u>7,80</u>	0,250	< 0,4	92	0,110	0,90	1700
		2007-10-10	530	290	0,22	1,50	<u>11,00</u>	0,170	< 0,4	96	0,170	0,79	970
	3	2007-06-14	520	180	0,37	1,50	<u>7,60</u>	0,230	< 0,4	96	0,170	0,94	400
		2007-07-11	570	170	0,34	1,70	<u>8,50</u>	0,180	< 0,4	100	0,160	1,10	380
		2007-08-08	5400	370	0,13	8,60	40,00	0,160	< 0,4	92	0,340	9,30	920
		2007-09-12	1200	7	0,18	1,50	<u>2,60</u>	0,110	< 0,4	54	0,062	1,30	330
		2007-10-10	680	180	0,21	1,40	<u>5,10</u>	0,120	< 0,4	84	0,110	0,91	600
	4	2007-06-14	800	140	0,36	1,70	<u>2,70</u>	0,130	< 0,4	88	0,082	1,20	130
		2007-07-11	1700	210	0,30	3,60	<u>5,30</u>	0,130	< 0,4	100	0,130	3,10	140
		2007-08-08	1800	120	0,24	2,70	<u>7,50</u>	0,120	< 0,4	87	0,120	2,80	220
		2007-09-12	1600	9	0,30	2,10	<u>1,90</u>	0,097	< 0,4	73	0,091	2,20	110
		2007-10-10	1200	82	0,20	1,60	<u>3,00</u>	0,097	< 0,4	78	0,082	1,40	230
	5	2007-06-14	710	22	0,24	1,20	0,79	0,078	< 0,4	68	0,049	0,93	19,0
		2007-07-11	870	29	0,24	1,40	1,00	0,075	< 0,4	72	0,042	1,10	15,0
		2007-08-08	1400	41	0,24	1,80	<u>2,20</u>	0,080	< 0,4	65	0,057	1,80	27,0
		2007-09-12	<u>3300</u>	18	0,40	3,30	<u>3,70</u>	0,110	< 0,4	72	0,110	3,50	65,0
		2007-10-10	1100	23	0,22	1,10	<u>1,20</u>	0,060	< 0,4	73	0,050	0,92	26,0
Dissous	1	2007-06-14	300	74	0,41	1,60	0,02	0,062	< 0,4	77	0,031	0,65	0,80
		2007-07-11	350	73	0,38	1,50	0,02	0,140	< 0,4	81	0,028	0,57	0,90
		2007-08-08	1800	25	0,22	1,40	0,04	0,170	< 0,4	67	0,039	0,71	0,91
		2007-09-12	170	26	0,14	0,86	0,04	0,150	< 0,4	39	0,032	0,71	3,9
		2007-10-10	200	23	0,15	1,00	0,02	0,110	< 0,4	64	0,027	0,38	0,75
	2	2007-06-14	69	210	0,38	0,87	<u>1,50</u>	0,250	< 0,4	100	0,150	0,37	380
		2007-07-11	56	190	0,39	0,84	0,86	0,260	< 0,4	100	0,160	0,33	340
		2007-08-08	62	540	0,36	1,70	0,52	0,360	< 0,4	120	0,160	0,47	1100
		2007-09-12	78	350	0,24	1,70	<u>2,30</u>	0,300	< 0,4	95	0,085	0,40	1800
		2007-10-10	56	270	0,26	1,10	0,84	0,210	< 0,4	97	0,130	0,32	840
	3	2007-06-14	91	170	0,39	0,84	<u>1,40</u>	0,220	< 0,4	98	0,150	0,47	240
		2007-07-11	80	160	0,41	0,80	<u>1,10</u>	0,250	< 0,4	100	0,120	0,41	230
		2007-08-08	100	220	0,33	1,20	0,33	0,530	< 0,4	85	0,053	0,71	390
		2007-09-12	110	92	0,17	0,96	0,69	0,180	< 0,4	54	0,038	0,65	400
		2007-10-10	110	170	0,22	0,95	0,65	0,180	< 0,4	84	0,092	0,38	500
	4	2007-06-14	150	130	0,40	0,65	0,56	0,160	< 0,4	89	0,057	0,43	75,0
		2007-07-11	68	190	0,47	0,62	0,36	0,240	< 0,4	100	0,057	0,48	58,0
		2007-08-08	180	77	0,33	0,89	0,76	0,220	< 0,4	84	0,064	0,67	110
		2007-09-12	120	63	0,25	0,86	0,33	0,200	< 0,4	70	0,043	0,88	110
		2007-10-10	170	74	0,24	0,75	0,42	0,190	< 0,4	78	0,054	0,30	180
	5	2007-06-14	190	16	0,25	0,56	0,22	0,092	< 0,4	68	0,039	0,47	4,6
		2007-07-11	300	21	0,25	0,59	0,33	0,190	< 0,4	72	0,031	0,47	4,7
		2007-08-08	240	26	0,26	0,72	0,34	0,210	< 0,4	63	0,033	0,50	3,6
		2007-09-12	120	47	0,33	0,82	0,32	0,320	< 0,4	63	0,036	0,72	7,4
		2007-10-10	330	19	0,22	0,61	0,35	0,190	< 0,4	73	0,044	0,68	6,2

Souligné = dépassement du critère chronique

Gras = dépassement du critère aigu

ANNEXE 2 : RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES MÉTAUX ET AUTRES PARAMÈTRES DE LA QUALITÉ DE L'EAU (SUITE)

Forme	Station	Date	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	COD (mg/l)	SS (mg/l)	Turb (UNT)
Total	1	2007-06-14	14	2,4	3,9	11,0	7,9	12,0	15
		2007-07-11	14	2,9	4,0	13,0	6,6	3,0	10
		2007-08-08	12	2,4	3,6	11,0	8,0	15,0	21
		2007-09-12	8	2,0	2,1	4,4	8,6	19,0	21
		2007-10-10	11	2,5	3,6	9,1	4,6	8,0	16
	2	2007-06-14	25	3,7	4,3	7,7	1,8	7,0	6,2
		2007-07-11	26	3,7	4,5	8,1	2,2	8,0	8,3
		2007-08-08	36	4,5	6,4	9,4	3,6	<u>120</u>	<u>110</u>
		2007-09-12	30	4,3	5,0	7,5	4,3	36,0	<u>41</u>
		2007-10-10	26	3,7	4,8	7,7	2,2	9,0	9,4
	3	2007-06-14	25	3,6	4,3	8,5	2,2	6,0	6,5
		2007-07-11	24	3,6	4,4	8,6	2,4	11,0	11
		2007-08-08	23	3,9	5,5	10,0	6,6	<u>260</u>	<u>210</u>
		2007-09-12	13	2,7	2,9	5,6	7,0	37,0	<u>41</u>
		2007-10-10	21	3,2	4,3	8,0	3,0	5,0	9,6
	4	2007-06-14	19	3,0	4,2	8,3	2,8	8,0	9
		2007-07-11	23	3,6	5,2	9,5	2,9	44,0	<u>58</u>
		2007-08-08	19	3,2	4,3	8,9	6,4	30,0	<u>42</u>
		2007-09-12	14	3,5	4,4	7,2	8,7	<u>51,0</u>	<u>69</u>
		2007-10-10	17	2,9	4,4	7,5	4,7	12,0	19
	5	2007-06-14	13	2,4	3,4	6,7	4,1	2,5	2,9
		2007-07-11	13	2,6	3,5	6,7	3,4	6,0	8,1
		2007-08-08	12	2,6	3,2	6,1	5,4	13,0	20
		2007-09-12	12	4,8	4,3	8,2	8,7	<u>230</u>	<u>230</u>
		2007-10-10	14	2,7	4,1	8,0	4,3	3,0	6,3

Forme	Station	Date	pH	Conductivité (mS/cm)	Alcalinité (mg/l)	N tot (mg/l)	OD (mg/l)	Ptot (µg/l)	Temp (°C)
Total	1	2007-06-14	7,3	0,156	42,0	0,67	11,1	60,0	14,4
		2007-07-11	7,3	0,174	45,0	0,66	8,5	49,0	16,7
		2007-08-08	7,6	0,142	41,0	0,56	9,7	58,0	15,0
		2007-09-12	7,2	0,078	23,0	0,66	10,3	63,0	14,2
		2007-10-10	7,5	0,133	37,0	0,39	9,6	47,0	9,8
	2	2007-06-14	7,3	0,219	30,0	3,10	10,6	31,0	17,0
		2007-07-11	7,3	0,221	32,0	2,60	10,2	36,0	15,8
		2007-08-08	7,3	0,200	38,0	1,90	9,7	210,0	15,4
		2007-09-12	7,2	0,193	31,0	1,50	10,4	79,0	13,4
		2007-10-10	7,0	0,188	30,0	2,20	10,1	38,0	10,0
	3	2007-06-14	7,5	0,223	32,0	2,80	10,9	34,0	15,8
		2007-07-11	7,7	0,23	33,0	2,40	10,2	41,0	15,2
		2007-08-08	7,4	0,293	35,0	1,50	9,8	340,0	14,8
		2007-09-12	7,3	0,254	25,0	0,62	9,8	95,0	13,2
		2007-10-10	7,2	0,236	32,0	1,60	9,9	31,0	10,0
	4	2007-06-14	7,4	0,182	41,0	1,80	10,8	34,0	19,8
		2007-07-11	7,8	0,219	46,0	1,70	7,4	92,0	18,6
		2007-08-08	7,5	0,182	40,0	1,20	9,2	85,0	17,3
		2007-09-12	7,3	0,141	37,0	1,50	10,8	170,0	13,5
		2007-10-10	7,2	0,167	40,0	1,10	9,3	49,0	10,2
	5	2007-06-14	8,1	0,133	30,0	1,70	9,5	14,0	23,0
		2007-07-11	7,3	0,139	30,0	1,80	9,6	24,0	21,6
		2007-08-08	7,8	0,123	27,0	1,50	10,4	41,0	19,7
		2007-09-12	7,5	0,137	33,0	1,60	11,0	340,0	13,9
		2007-10-10	7,7	0,152	35,0	1,50	10,8	20,0	10,9

Souligné = dépassement du critère chronique

Gras = dépassement du critère aigu

**ANNEXE 3 : CORRÉLATION DE SPERMAN ENTRE LES CONCENTRATIONS DES
SUBSTANCES MESURÉES ET LA TOXICITÉ DE L'EAU**

Substance		Algue CI25	Crustacé CI25	Mené CI25	Substance		Algue CI25	Crustacé CI25	Mené CI25
Ag-dis	r ²	0,36423	0,26	0,175	Cd-dis	r ²	0,83753	0,69378	0,70747
	P	0,0735	0,4993	0,6525		P	<,0001	0,0382	0,033
	N	25	9	9		N	25	9	9
Ag-tot	r ²	0,63059	0,69378	0,70747	Cd-tot	r ²	0,8405	0,69378	0,70747
	P	0,0007	0,0382	0,033		P	<,0001	0,0382	0,033
	N	25	9	9		N	25	9	9
Al-tot	r ²	-0,11729	-0,22001	0,08021	Co-dis	r ²	0,82293	0,8581	0,70747
	P	0,5766	0,5695	0,8375		P	<,0001	0,0031	0,033
	N	25	9	9		N	25	9	9
As-dis	r ²	0,02348	-0,1375	-0,16042	Co-tot	r ²	0,48922	0,52947	0,59337
	P	0,9113	0,7243	0,6801		P	0,0131	0,1427	0,0921
	N	25	9	9		N	25	9	9
As-tot	r ²	0,13181	0,2556	0,36515	Cr-dis	r ²	-0,72464	-0,52947	-0,54772
	P	0,53	0,5068	0,3339		P	<,0001	0,1427	0,1269
	N	25	9	9		N	25	9	9
B-dis	r ²	0,35073	0,39686	0,02362	Cr-tot	r ²	-0,28932	-0,24856	-0,03452
	P	0,0856	0,2903	0,9519		P	0,1607	0,519	0,9297
	N	25	9	9		N	25	9	9
B-tot	r ²	0,2419	0,30907	-0,14049	Cu-dis	r ²	-0,24223	-0,10084	-0,18334
	P	0,244	0,4184	0,7185		P	0,2434	0,7963	0,6368
	N	25	9	9		N	25	9	9
Ba-dis	r ²	0,82077	0,7303	0,7303	Cu-tot	r ²	0,02387	-0,08285	0,25316
	P	<,0001	0,0255	0,0255		P	0,9098	0,8322	0,511
	N	25	9	9		N	25	9	9
Ba-tot	r ²	0,63585	0,69378	0,70747	Fe-dis	r ²	-0,80634	-0,63252	-0,5844
	P	0,0006	0,0382	0,033		P	<,0001	0,0675	0,0984
	N	25	9	9		N	25	9	9
Be-dis	r ²	-0,45771	-0,66742	-0,53632	Fe-tot	r ²	-0,39973	-0,12888	0,02301
	P	0,0214	0,0495	0,1366		P	0,0477	0,7411	0,9531
	N	25	9	9		N	25	9	9
Be-tot	r ²	-0,23067	-0,14606	-0,09129	Mn-dis	r ²	0,80423	0,71502	0,71044
	P	0,2673	0,7077	0,8153		P	<,0001	0,0304	0,032
	N	25	9	9		N	25	9	9
Mn-tot	r ²	0,65255	0,67552	0,70747	U-tot	r ²	0,73026	0,65086	0,59585
	P	0,0004	0,0458	0,033		P	<,0001	0,0576	0,0904
	N	25	9	9		N	25	9	9
Mo-dis	r ²	0,23674	0,34689	-0,02282	V-dis	r ²	-0,48515	-0,31038	-0,34233
	P	0,2545	0,3604	0,9535		P	0,014	0,4163	0,3672
	N	25	9	9		N	25	9	9
Mo-tot	r ²	0,03605	0,16501	-0,22917	V-tot	r ²	-0,40724	-0,14606	-0,09129
	P	0,8642	0,6714	0,5531		P	0,0433	0,7077	0,8153
	N	25	9	9		N	25	9	9

**ANNEXE 3 : CORRÉLATION DE SPERMAN ENTRE LES CONCENTRATIONS DES
SUBSTANCES MESURÉES ET LA TOXICITÉ DE L'EAU (SUITE)**

Ni-dis	r ²	0,26229	0,54772	0,47926	Zn-dis	r ²	0,84362	0,69378	0,70747
	P	0,2053	0,1269	0,1918		P	<,0001	0,0382	0,033
	N	25	9	9		N	25	9	9
Ni-tot	r ²	-0,07994	-0,0275	-0,03438	Zn-tot	r ²	0,85496	0,63901	0,70747
	P	0,704	0,944	0,93		P	<,0001	0,0639	0,033
	N	25	9	9		N	25	9	9
Pb-dis	r ²	0,77316	0,48585	0,43543	Ca	r ²	0,85451	0,74253	0,65315
	P	<,0001	0,1848	0,2414		P	<,0001	0,0219	0,0565
	N	25	9	9		N	25	9	9
Pb-tot	r ²	0,77813	0,66919	0,71044	K	r ²	0,67325	0,77328	0,65591
	P	<,0001	0,0487	0,032		P	0,0002	0,0145	0,0551
	N	25	9	9		N	25	9	9
Sb-tot	r ²	0,82394	0,67552	0,59337	Mg	r ²	0,63635	0,58669	0,59585
	P	<,0001	0,0458	0,0921		P	0,0006	0,0968	0,0904
	N	25	9	9		N	25	9	9
Sr-dis	r ²	0,7487	0,66002	0,48127	Na	r ²	0,06061	-0,09129	-0,25104
	P	<,0001	0,053	0,1896		P	0,7735	0,8153	0,5147
	N	25	9	9		N	25	9	9
Sr-tot	r ²	0,72336	0,74855	0,47926	Alc.	r ²	-0,16782	-0,53169	-0,55002
	P	<,0001	0,0203	0,1918		P	0,4226	0,1407	0,125
	N	25	9	9		N	25	9	9
U-dis	r ²	0,83254	0,66002	0,55002	Cond.	r ²	0,77984	0,54772	0,29668
	P	<,0001	0,053	0,125		P	<,0001	0,1269	0,4382
	N	25	9	9		N	25	9	9
pH(terrain)	r ²	-0,14848	0,05477	0,18257	SS	r ²	-0,03756	-0,055	0,25209
	P	0,4787	0,8887	0,6382		P	0,8585	0,8882	0,5129
	N	25	9	9		N	25	9	9
pH	r ²	-0,24896	-0,61545	-0,5595	Turb.	r ²	-0,13405	-0,23735	0,02282
	P	0,2301	0,0777	0,1173		P	0,5229	0,5386	0,9535
	N	25	9	9		N	25	9	9
Ptot	r ²	-0,10089	-0,15584	0,02292	OD	r ²	0,09456	0,62075	0,5249
	P	0,6313	0,6889	0,9533		P	0,653	0,0744	0,1468
	N	25	9	9		N	25	9	9
Ntot	r ²	0,58873	0,67552	0,5249	Temp.	r ²	-0,13835	-0,09129	-0,34233
	P	0,002	0,0458	0,1468		P	0,5096	0,8153	0,3672
	N	25	9	9		N	25	9	9
COD	r ²	-0,66504	-0,52252	-0,49273					
	P	0,0003	0,149	0,1778					
	N	25	9	9					

ANNEXE 4 : CONCENTRATIONS (µg/L) DE MÉTAUX DANS LES BLANCS DE TERRAIN

Métaux totaux	14-juin-07	11-juil-07	08-août-07	12-sept-07	10-oct-07	Concentrations en rivière Minimum Maximum	
Aluminium	0,4	2,6	1	6,9	0,65	110	3500
Antimoine	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	0,025	0,3
Argent	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,11
Arsenic	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,18	1,3
Baryum	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	10	65
Béryllium	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	0,007	0,15
Bore	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	10	22
Cadmium	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	0,008	3,1
Chrome	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,22	5,4
Cobalt	<0,007	0,026	<0,007	<0,007	<0,007	0,1	2,8
Cuivre	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,06	1,1	11
Fer	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	420	5400
Manganèse	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	1,8	630
Molybdène	0,004	<0,003	<0,003	0,007	0,003	0,12	0,4
Nickel	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,98	8,6
Plomb	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,11	54
Sélénium	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,2	0,2
Strontium	<0,004	<0,004	0,0042	0,010	0,004	39	120
Uranium	<0,0009	<0,0009	<0,0009	0,002	<0,0009	0,041	0,34
Vanadium	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,79	9,3
Zinc	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	2,5	1700

Métaux dissous	14-juin-07	11-juil-07	08-août-07	12-sept-07	10-oct-07	Concentrations en rivière minimum maximum	
Aluminium	2	1,9	0,69	1	10	5,5	74
Antimoine	0,005	<0,004	0,42	0,055	0,13	0,062	0,53
Argent	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	0,004
Arsenic	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,024	0,5	0,13
Baryum	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	7,7	36
Béryllium	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	0,002	0,01
Bore	0,5	<0,3	<0,3	<0,3	1,4	11	24
Cadmium	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	0,005	3
Chrome	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,062	0,29
Cobalt	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	<0,007	0,091	1,1
Cuivre	<0,05	0,09	<0,05	0,14	0,11	0,85	3,2
Fer	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,84	56	1800
Manganèse	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	16	540
Molybdène	<0,003	<0,003	0,0047	0,038	0,0055	0,14	0,47
Nickel	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,027	0,56	1,7
Plomb	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,015	2,3
Sélénium	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,2	0,2
Strontium	0,009	<0,004	0,0043	0,015	0,037	39	120
Uranium	<0,0009	<0,0009	<0,0009	<0,0009	<0,0009	0,027	0,16
Vanadium	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,30	0,88
Zinc	0,9	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	0,8	1800

Gras : valeurs au-dessus de la limite de détection

ANNEXE 5 : CONCENTRATIONS DE MÉTAUX SOUS FORMES TOTALE ET DISSOUTE AUX CINQ STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE

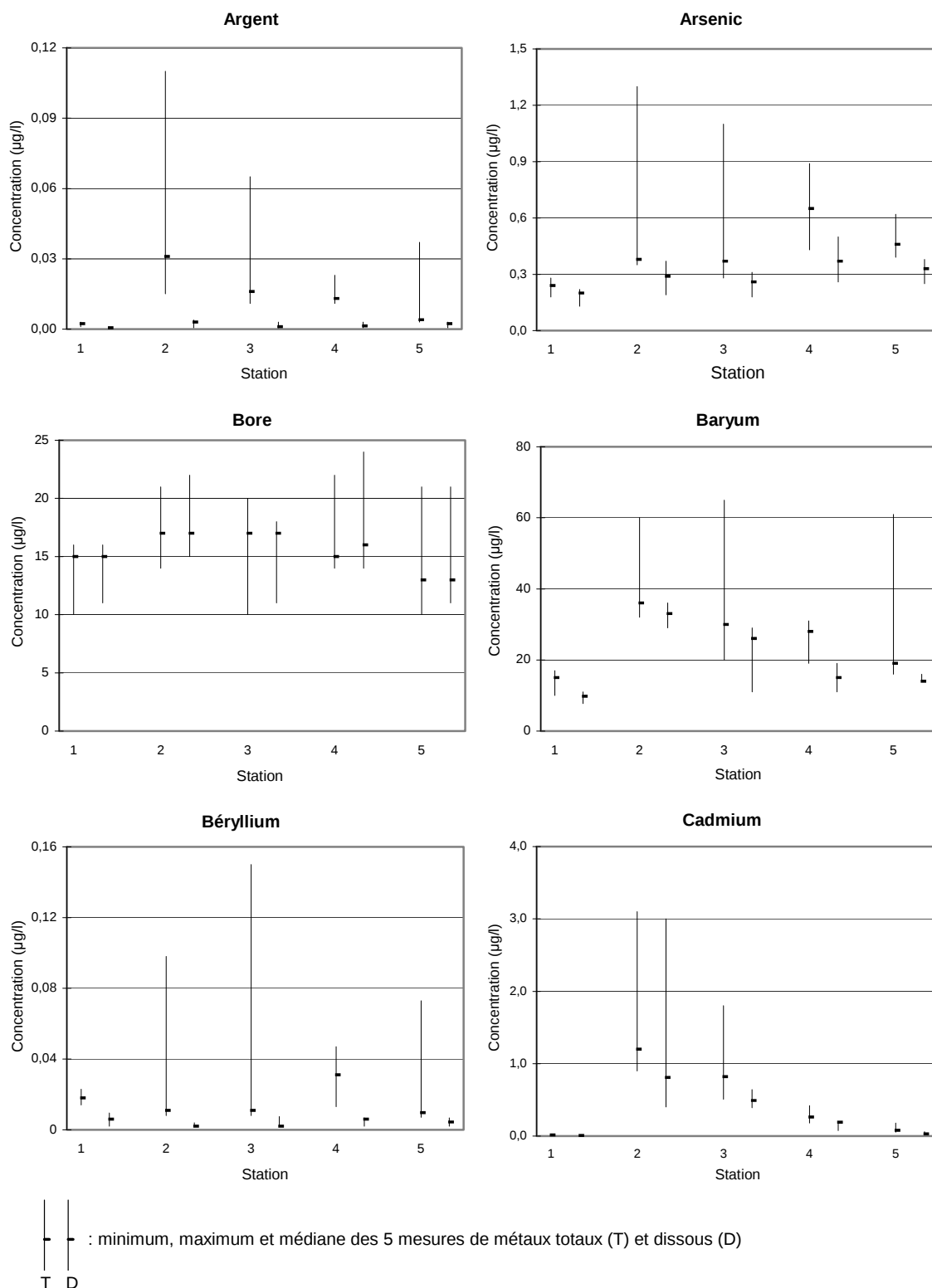


Figure A5.1 Concentrations d'argent, arsenic, bore, baryum, béryllium et cadmium sous formes totale et dissoute aux cinq stations d'échantillonnage

ANNEXE 5 : CONCENTRATIONS DE MÉTAUX SOUS FORMES TOTALE ET DISSOUTE AUX CINQ STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE (SUITE)

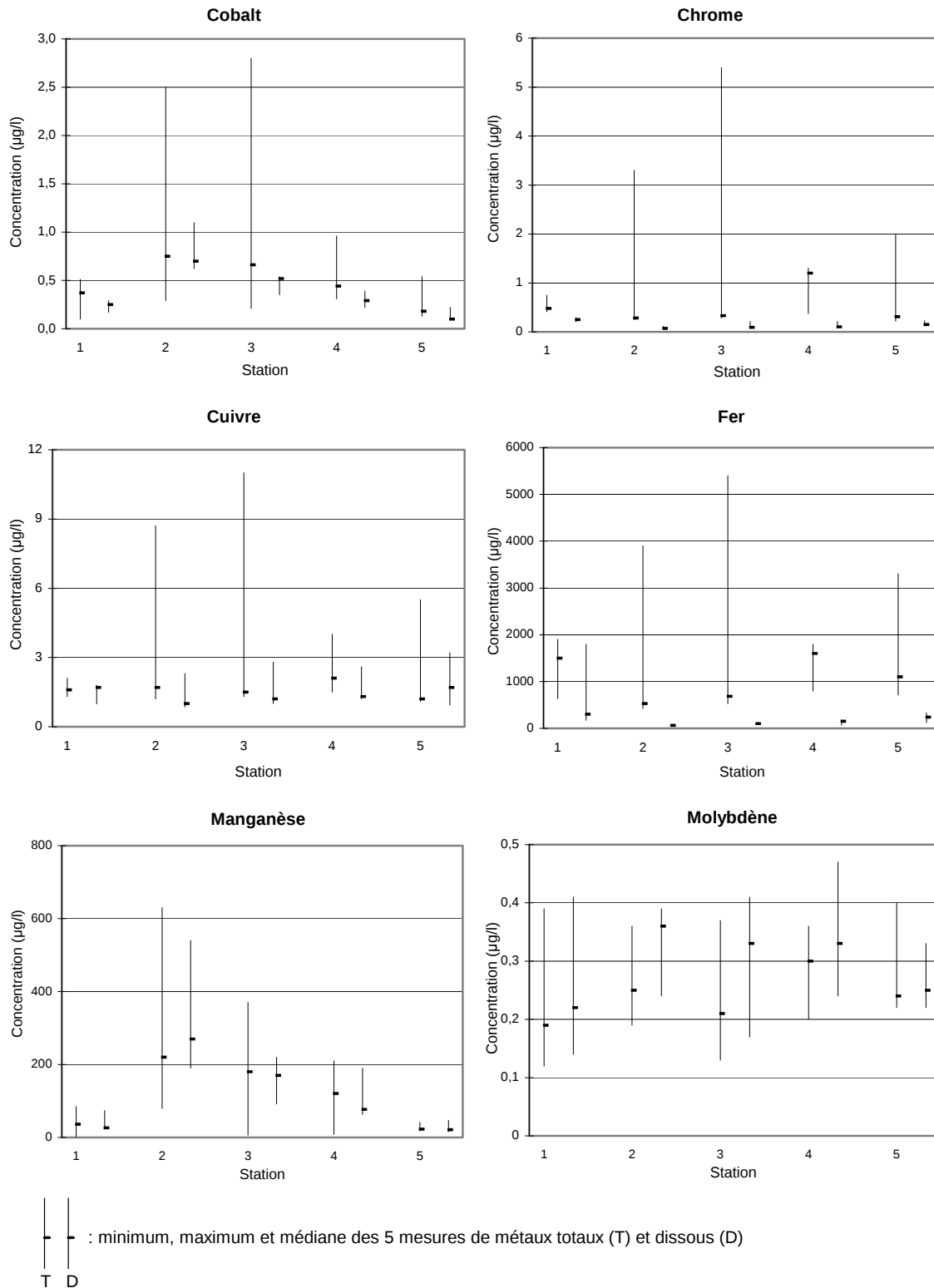


Figure A5.2 Concentrations de cobalt, chrome, cuivre, fer, manganèse et molybdène sous formes totale et dissoute aux cinq stations d'échantillonnage

ANNEXE 5 : CONCENTRATIONS DE MÉTAUX SOUS FORMES TOTALE ET DISSOUTE AUX 5 STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE (SUITE)

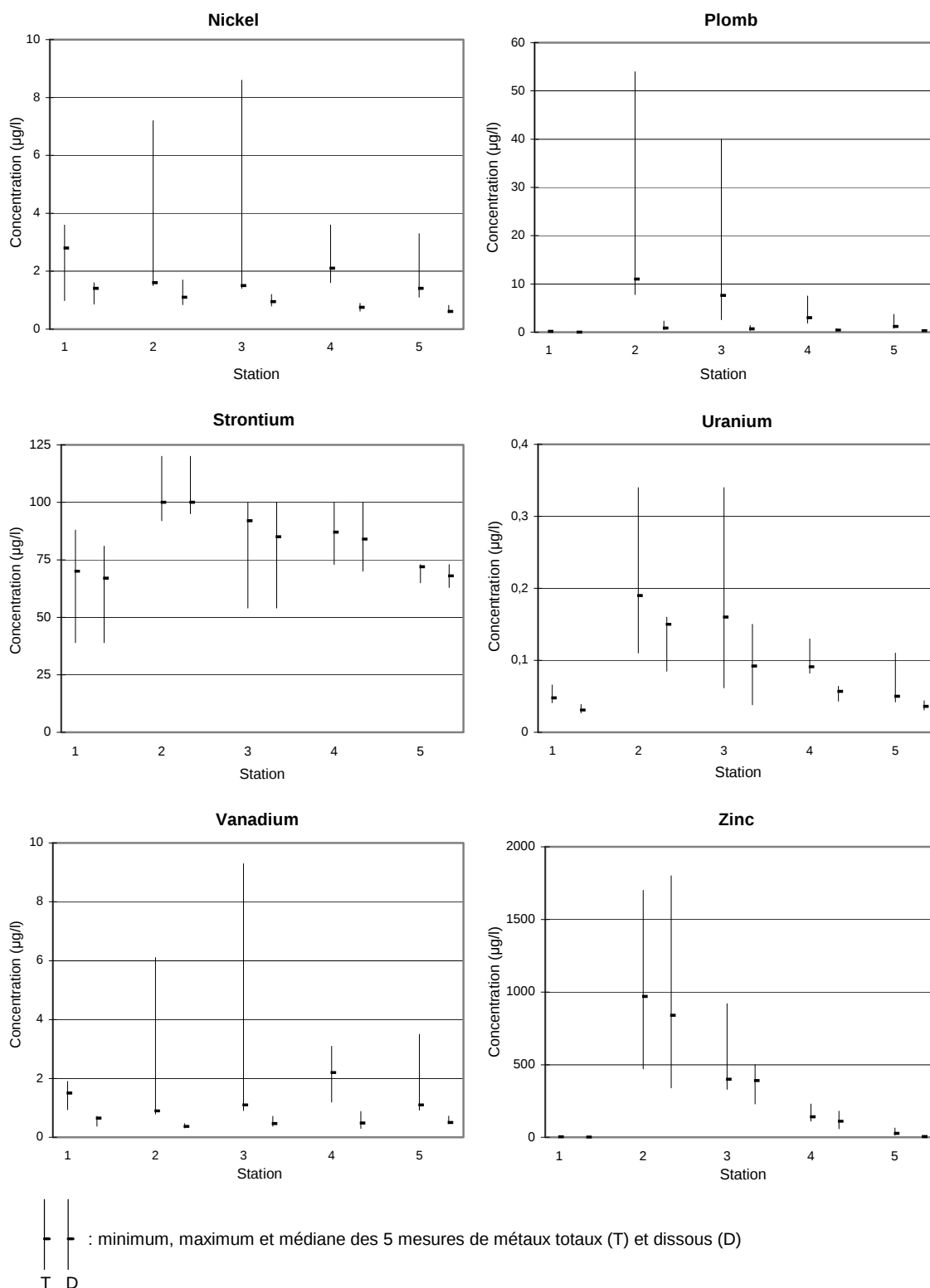


Figure A5.3 Concentrations de nickel, plomb, strontium, uranium, vanadium et zinc sous formes totale et dissoute aux cinq stations d'échantillonnage

ANNEXE 6 : CORRÉLATION ENTRE LES CONCENTRATIONS DE MÉTAUX ET DE SOLIDES EN SUSPENSION ET LA TURBIDITÉ

Métal					Métal				
		Forme					Forme		
		Dissous		Total			Dissous		Total
Ag	SS	r ²	-0.43562	0.49932	Cr	SS	r ²	0.36046	0.85720
		P	0.0295	0.0110			P	0.0767	<.0001
	Turb	r ²	-0.60860	0.33500		Turb	r ²	0.49692	0.92703
		P	0.0012	0.1016			P	0.0115	<.0001
Al	SS	r ²		0.94488	Cu	SS	r ²	0.75155	0.92091
		P		<.0001			P	<.0001	<.0001
	Turb	r ²		0.97959		Turb	r ²	0.80834	0.88707
		P		<.0001			P	<.0001	<.0001
As	SS	r ²	0.25400	0.42529	Fe	SS	r ²	-0.30320	0.64411
		P	0.2205	0.0341			P	0.1407	0.0005
	Turb	r ²	0.16628	0.36152		Turb	r ²	-0.12786	0.76695
		P	0.4270	0.0758			P	0.5425	<.0001
B	SS	r ²	0.40435	0.36177	Mn	SS	r ²	0.32395	0.02446
		P	0.0450	0.0756			P	0.1142	0.9076
	Turb	r ²	0.38032	0.34884		Turb	r ²	0.20042	-0.07043
		P	0.0607	0.0874			P	0.3367	0.7380
Ba	SS	r ²	-0.09843	0.43581	Mo	SS	r ²	0.02125	-0.22287
		P	0.6397	0.0294			P	0.9197	0.2842
	Turb	r ²	-0.24962	0.29039		Turb	r ²	-0.07778	-0.26568
		P	0.2288	0.1591			P	0.7117	0.1993
Be	SS	r ²	0.45727	0.81846	Ni	SS	r ²	0.33391	0.63473
		P	0.0216	<.0001			P	0.1028	0.0007
	Turb	r ²	0.42986	0.92280		Turb	r ²	0.39500	0.69279
		P	0.0320	<.0001			P	0.0507	0.0001
Cd	SS	r ²	0.25891	0.26733	Pb	SS	r ²	-0.01697	0.29108
		P	0.2114	0.1964			P	0.9358	0.1580
	Turb	r ²	0.09854	0.11237		Turb	r ²	-0.18728	0.12972
		P	0.6394	0.5928			P	0.3700	0.5366
Co	SS	r ²	0.25294	0.31356	Sb	SS	r ²		0.22803
		P	0.2225	0.1269			P		0.2730
	Turb	r ²	0.11787	0.23283		Turb	r ²		0.05045
		P	0.5747	0.2627			P		0.8107
Sr	SS	r ²	-0.06138	0.02045	V	SS	r ²	0.45490	0.67219
		P	0.7707	0.9227			P	0.0223	0.0002
	Turb	r ²	-0.16660	-0.07999		Turb	r ²	0.51621	0.75766
		P	0.4261	0.7039			P	0.0083	<.0001
U	SS	r ²	0.02409	0.34896	Zn	SS	r ²	0.24884	0.24692
		P	0.9090	0.0873			P	0.2303	0.2341
	Turb	r ²	-0.13345	0.19811		Turb	r ²	0.11776	0.10987
		P	0.5248	0.3425			P	0.5751	0.6011