

Université de Montréal

**Mobilisation et transformations du mercure et du carbone
dans les réservoirs hydroélectriques de la rivière Romaine**

par

Jérémy de Bonville

Département de sciences biologiques

Faculté des arts et des sciences

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

Août 2019

© Jérémy de Bonville, 2019

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé

**Mobilisation et transformations du mercure et du carbone
dans les réservoirs hydroélectriques de la rivière Romaine**

Présenté par

Jérémy de Bonville

Sera évalué par un jury composé des personnes suivantes

Sandra Ann Binning
présidente-rapporteur

Jean-François Lapierre
directeur de recherche

Marc Amyot
co-directeur

Jan Franssen
Examineur externe

Résumé

Les réservoirs hydroélectriques contribuent à la remise en suspension du mercure (Hg) inorganique terrestre et de la matière organique suite à l'inondation des terres lors de la construction d'un barrage. Le développement de zones anoxiques dû à l'augmentation de la colonne d'eau et à la dégradation de matière organique inondée est une condition propice pour la méthylation du Hg par les communautés bactériennes aquatiques, le rendant neurotoxique et bioamplifiable. Les résultats de cette étude, conduite dans le complexe de réservoirs hydroélectriques de la rivière Romaine, démontrent que le pourcentage du mercure total (THg) étant du méthylmercure (MeHg) retrouvé dans les zones inondées est en moyenne 10 fois plus élevé que dans les systèmes naturels avoisinants et dans la portion de la rivière en amont de la série de barrages. Les concentrations en MeHg demeurent toutefois relativement faibles comparativement à d'autres réservoirs au Québec et ailleurs dans le monde. Des patrons de l'amont vers l'aval ont pu être observés, où le MeHg augmente de façon concomitante au dioxyde de carbone (CO₂) à travers les réservoirs, les deux ayant des valeurs plus élevées au printemps, suite à la fonte des glaces, qu'en été, suggérant qu'une production sous la glace est probable due à une anoxie partielle avant que le retrait des glaces ne revienne oxygéner la colonne d'eau. De plus, les concentrations de mercure total ainsi que les patrons des composantes de matière organique dissoute et du carbone organique dissous demeurent très peu variables entre les sites inondés et naturels. Cela suggère que les réservoirs hydroélectriques agissent plutôt comme réacteurs de transformation du mercure inorganique terrestre en méthylmercure que comme mobilisateurs de mercure nouvellement importé dans le système, et que les processus opérant des centaines de kilomètres en amont et des mois auparavant sont importants pour les dynamiques de carbone et de mercure observées dans ce système hautement connecté.

Mots-clés : Mercure, méthylmercure, matière organique dissoute, PARAFAC, réservoirs, inondation, gaz à effet de serre

Abstract

Following the flooding of soil during the construction of hydroelectric reservoirs, terrestrial inorganic mercury (Hg) and organic matter typically increase in concentrations in the aquatic environment. The anoxia developed due to the deepening of the water column and the degradation of organic matter due to aquatic microbial communities create new conditions in the system that are prone to the methylation of mercury into its neurotoxic and bioaccumulative form : methylmercury (MeHg). Results from this study, led in the hydroelectric complex of reservoirs of the Romaine River, showed that the percentage of total mercury which is methylmercury in the flooded area is on average 10 times higher than in surrounding natural systems from the watershed and in the upstream section of the river. MeHg concentrations in the Romaine River, however, remain relatively low when compared to other reservoirs in Quebec and worldwide. Upstream to downstream patterns have been observed, where MeHg increases along with carbon dioxide (CO₂) throughout the series of reservoirs and where both showed higher values in June than in August, following the snowmelt and the melting of the ice cover. Concentrations were lower in the summer campaign, suggesting there was under-ice production due to the development of partial anoxia before the water column is mixed and oxygenated in spring. Moreover, the distribution of total mercury concentrations, dissolved organic carbon and dissolved organic matter components remained stable between flooded and natural sites. This suggests that hydroelectric reservoirs act as reactors for the transformation of terrestrial inorganic Hg in MeHg rather than as mobilizers of newly imported Hg and that processes occurring several kilometers upstream and months prior to sampling affect the carbon and Hg dynamics of this inter-connected system.

Keywords : Mercury, methylmercury, dissolved organic matter, PARAFAC, reservoirs, flood, greenhouse gases

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Liste des figures.....	vi
Liste des sigles et des abréviations.....	ix
Remerciements.....	xii
Préambule.....	xiii
Chapitre 1 : Introduction générale.....	14
1.1 Organisation du mémoire.....	14
1.2 Le mercure.....	14
1.2.1 Le cycle du mercure : sources anthropiques et naturelles.....	16
1.2.2 Conditions environnementales et transformations du mercure.....	18
1.3 Le carbone organique dissous.....	21
1.3.1 Importance biologique de la matière organique dissoute.....	21
1.3.2 Caractérisation optique.....	22
1.3.3 La MOD et le Hg.....	22
1.3.4 Les gaz à effet de serre en eau douce.....	24
1.4 Les réservoirs hydroélectriques.....	25
1.4.1 Croissance mondiale des réservoirs.....	25
1.4.2 Problèmes découlant des inondations.....	26
1.4.3 Le complexe La Romaine.....	28
1.5 Objectifs du projet de maîtrise.....	32
Chapitre 2 : Mobilisation et transformation du mercure à travers une rivière harnachée liées aux transformations du carbone et à l'hydrologie.....	34
Contribution des co-auteurs à l'article.....	34
Mobilization and transformation of mercury across a dammed boreal river are linked to carbon processing and hydrology.....	35
2.1 Abstract.....	36

2.2	Key points	36
2.3	Introduction.....	37
2.4	Material and methods.....	40
2.4.1	Study sites and sampling period	40
2.4.2	Water chemistry sampling	42
2.4.3	Chemical analyses.....	43
2.4.4	Dissolved organic matter analysis	44
2.4.5	Statistical analyses	44
2.5	Results.....	45
2.5.1	Intersystem variability in environmental properties	45
2.5.2	Patterns in MeHg concentrations along the reservoir series and between seasons.....	47
2.5.2.1	Contrasting spatial and temporal patterns for total- vs methyl-mercury	48
2.5.3	Hydrological and biogeochemical controls on MeHg concentrations	50
2.5.4	Covariation of MeHg and pCO ₂ across the reservoir complex.....	52
2.6	Discussion.....	54
2.6.1	The role of a boreal reservoir complex in the transformation vs mobilization of mercury.....	54
2.6.2	Linking functional pools of carbon and mercury across a boreal reservoir complex.....	56
2.6.3	Dammed watersheds as connected systems in space and time	58
2.7	Acknowledgements.....	60
Chapitre 3 : Conclusion		61
3.1	Retour sur les objectifs.....	61
3.1.1	Distribution du Hg à travers les campagnes	62
3.1.2	Associations entre le Hg et le COD	64
3.1.3	Dynamiques saisonnières du Hg selon l'hydrologie.....	66
3.2	Perspectives d'études	68
Bibliographie.....		72
Annexe A : Informations supplémentaires du Chapitre II.....		i
Annexe B : Informations et figures supplémentaires du mémoire		vii

Liste des tableaux

Table 1. Limnological properties of surface waters of sampled sites from three reservoirs of the Romaine river (R1, R2, R3) divided in channel (C) and bays (B) and surrounding systems from the watershed (Watershed lakes (WL), Tributaries (TR), headwater lakes (HL), upstream and downstream river (UR, DR)) for the June and August 2017 campaigns. Shown in the cells are the means of each variable for the sampled sites of each system with the standard deviation. In brackets are the minimum and maximum values. Systems where the number of sites (n) is not separated between June and August means that the same number of sites was sampled twice. R3 was not sampled in June for safety purposes as the reservoir was being flooded and floating trees were blocking the way. Headwater lakes could not be sampled for DO in August due to logistic reasons.

..... 46

Liste des figures

Figure 1.1. Schématisation du cycle biogéochimique simplifié du Hg dans l’atmosphère, l’eau, les sédiments et dans la chaîne trophique où le MeHg (CH ₃ Hg) est bioaccumulé et bioamplifié. La MOD peut influencer les transformations et les apports du Hg à différents niveaux du cycle. Figure adaptée de M. Leclerc (2014).	18
Figure 1.2. Schématisation des différents composés du carbone (COD, MOD, CO ₂ , CH ₄) et des différentes formes du mercure (THg, %MeHg, MeHg) et leurs associations, avec un développement des composantes de la matière organique par PARAFAC reliées à notre modèle.	24
Figure 1.3. Nombre de réservoirs (a) et répartition des réservoirs en construction et planifiés à travers le monde (n = 3 700) (b). Figures adaptées de Zarfl et al. (2014).	27
.....	29
Figure 1.4. Emplacement et sites d’échantillonnage (N=71) de la rivière Romaine lors de la campagne de terrain de juin 2017. Les sites s’étendent des lacs de tête au nord (52.348; -63.970) jusqu’à l’embouchure de la rivière, au nord-ouest d’Havre-Saint-Pierre (50.315; -63.773).....	29
Figure 1.5. Photographies aériennes du retrait graduel de la couverture de glace dans une baie du réservoir Romaine 3 prises à 20 jours d’intervalle. Images tirées du bilan environnemental d’Hydro-Québec, 2017	31
Figure 2.1. Map of the Romaine River watershed in boreal Québec, Canada. In the rectangles are shown the sampled systems from the headwater lakes (HL) to the downstream river (DR). Sampled reservoirs are shown from R1 to R3, the fourth reservoir is represented as the upstream river (UR), since it has yet to be flooded. Groundwater (GW), watershed lakes (WL) and tributaries (TR) are not shown, but were sampled in the watershed close to DR, R1 and R2. Tables show the number of sites sampled for all 4 campaigns as well as the water retention time, flooded area and dam height for the reservoirs (Map drawn by F. Rust, 2019).....	41
Figure 2.2. a) Boxplot representing dissolved methylmercury concentrations in ng L ⁻¹ across the non-flooded and flooded sites in the catchment of the Romaine River for the 2016, 2017 and 2018 campaigns where hinges represent the 25 th , 50 th and 75 th percentiles starting from the bottom, whisker length is determined by 1.5 * interquartile range (dots are considered outliers). Site categories are broadly positioned on an upstream-downstream gradient b) Regression of the	

concentrations of MeHg as a function of THg for the two 2017 campaigns. Lines represent the % of THg as MeHg. Groundwater sites were not included in the correlation plot due to high THg values (average THg = 7.67 ng L⁻¹ for the two campaigns) and low MeHg values (0.037 ng L⁻¹ for the two campaigns), likely due to the presence of particles, which highly skewed the pattern. One tributary site sampled in August presenting an extreme value was also excluded (MeHg = 0.023 ng L⁻¹, THg = 9.71 ng L⁻¹). Abbreviations for the site are described in Figure 2.1..... 49

Figure 2.3. Principal component analysis (PCA) representing mercury (THg, MeHg and %MeHg) and carbon (DOC and %C1 to %C5 representing the relative proportion of each PARAFAC component) groups in relation to environmental conditions for the 2017 field campaigns. Larger points denote the centroid of all sites for each campaign. Sample size for June is 44 and 52 for August. 44 sites (mostly upstream sites sampled from the floatplane) were excluded from the PCA as not all variables were systematically collected at each station..... 51

Figure 2.4. a) Surface water pCO₂ (µatm) through the aquatic continuum of the Romaine River. b) Regression between MeHg concentrations and pCO₂ for June and August 2017 in natural (n = 47 (June = 24, August = 23)) and flooded (n = 72 (June = 33, August = 39)) sites. 53

Figure A.I. Comparison of fluorescent intensities for interlaboratory analysis before (A) and after (B) correction was applied, with a 1:1 line. UDEM and UQAM represent the University of Montreal and Université du Québec à Montréal respectively ii

Figure A.II. Comparison of relative abundance of the 5 DOM components between UQAM and UdeM samples collected at the same sites (n=9), after correction, distributed along a 1:1 line.... iii

Figure A.III. Boxplot representing THg concentrations (dissolved phase) in ng L⁻¹ and distribution through the aquatic continuum of the Romaine river for the 2016, 2017 and 2018 campaigns where hinges represent the 25th, 50th and 75th percentile starting from the bottom, whisker length is determined by 1.5 * interquartile range (dots are considered outliers). Abbreviations for the sites are described in Figure 2.1. iv

Figure A.IV. Visual representation of the PARAFAC components identified in this study. All components closely correspond to previously identified components in Lapierre and del Giorgio (2014) and Wunsch et al. (2019)..... v

Figure A.V. Correlation plot of metals (Fe & Mn), MeHg and GHG for sites sampled in June and August 2017. Shown in the top left corner of a single panel is the adjusted R² yielded from a linear

regression model between the two corresponding variables (for $p < 0.05$). Shaded panels did not present a significant relationship between both variables..... vi

Figure B.I. Comparaison des concentrations de méthylmercure (MeHg) et d'azote total (TN) pour l'ensemble des sites échantillonnés en 2017 (A-C) et pour les sites dans les réservoirs (D-F) entre les mois de juin et août. La droite pointillée représente une ligne 1 : 1..... vii

Figure B.II. Diagramme de corrélation illustrant les valeurs de R^2 entre les variables environnementales utilisées dans l'ACP (Figure 2.3) pour des relations significatives ($p < 0.05$). Les cases vides représentent une absence de corrélation..... viii

Figure B.III. Comparaison des concentrations de phosphore total (TP) et d'azote total (TN) à la surface de l'eau des réservoirs pour un même site entre les campagnes de juin et d'août 2017. La droite représente une ligne 1 : 1 ix

Liste des sigles et des abréviations

± : plus ou moins

ANOVA : Analysis of variance (Analyse de variance)

C : Carbone

c.-à-d. : c'est-à-dire

CarBBAS : Carbon Biogeochemistry of Boreal Aquatic Systems (BiCÉAB)

CH₃Hg : Méthylmercure

CH₄ : Méthane

CO₂ : Dioxyde de carbone

CVAFS : Cold vapour atomic fluorescence spectroscopy / Spectroscopie de fluorescence atomique à vapeur froide

DOC / COD : Dissolved organic carbon / Carbone organique dissous

DOM / MOD : Dissolved organic matter / Matière organique dissoute

cDOM / MODc : Coloured dissolved organic matter/Matière organique dissoute colorée

fDOM / MODf : Fluorescent dissolved organic matter/Matière organique dissoute fluorescente

Fe : Fer

HDPE : High-density polyethylene (Polyéthylène haute densité)

Hg : Mercure

Hg⁰ : Mercure élémentaire

Hg²⁺ : Mercure ionique

MeHg : Methylmercury / Méthylmercure

Mn : Manganèse

p : p-value

p. ex. : par exemple

PARAFAC : Parallel factor analysis

PCA / ACP : Principal component analysis / Analyse en composantes principales

R^2 : Coefficient de corrélation

THg : Total Mercury / Mercure Total

TN : Total Nitrogen / Azote Total

TP : Total Phosphorus / Phosphore Total

TWh : Téra watt-heure

YSI : Yellow Springs Instrument

*À Line, ma petite maman, une guerrière qui a surmonté d'innombrables épreuves en n'arrêtant
jamais de sourire.*

Remerciements

L'aboutissement des deux années et demie menant à ce mémoire a été possible grâce au support infini de mes deux directeurs de recherche; Jean-François Lapierre et Marc Amyot. Merci de m'avoir accueilli dans vos laboratoires et de m'avoir donné la chance de travailler sur un sujet passionnant. Marc, ta réputation comme chercheur n'est plus à faire et je suis choyé d'avoir eu la chance d'évoluer, depuis le baccalauréat, dans ton groupe de recherche. Jean-François a été comme un mentor pour moi. J'ai rejoint son équipe alors qu'il arrivait à peine comme nouveau professeur et j'ai eu la chance de voir son laboratoire grandir et je ne lui souhaite que du succès. Je ne pourrais être plus fier d'être son premier étudiant en supervision principale à graduer parmi tous ceux et celles qui auront la chance de l'avoir comme directeur.

Mes campagnes de terrain n'auraient pu être réalisées sans l'aide du groupe de recherche CarBBAS et de Pierre Desjardins, qui ont été d'une aide incomparable quant à la logistique et l'organisation du terrain.

Je tiens à remercier le programme Éco-Lac pour leur support financier ainsi que l'opportunité qu'ils m'ont donnée d'aller faire un stage à l'étranger au Japon. J'ai eu la chance inouïe de faire un stage de recherche financé par Éco-Lac dans le laboratoire du Professeur Yamashita de l'Université de Hokkaido. ありがとう先生! 札幌はとても楽しかった! Merci également au conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et à Hydro-Québec pour leurs contributions au financement de l'étude.

Je serai éternellement reconnaissant envers les membres des laboratoires Lapierre et Amyot, plus particulièrement Mélissa Khadra et Stéphanie Shousha. Deux femmes ambitieuses et activement impliquées dans la vie étudiante qui ont su me supporter dans les hauts et les bas de mon parcours. Je ne pourrais pas non plus passer à côté de Dominic Bélanger pour son support dans le laboratoire et sans qui les journées d'analyses auraient parues beaucoup plus longues. Un merci particulier à mes « partners » de terrain : Caroline Fink-Mercier et Justine Lacombe-Bergeron avec qui j'ai pu bâtir des souvenirs inoubliables sur la Côte-Nord du Québec. Finalement, je tiens à remercier mes parents et amis qui m'ont supporté à travers toutes ces années d'études universitaires qui culminent avec l'accomplissement de cette maîtrise.

Préambule

Ce projet fait partie d'un partenariat entre Hydro-Québec et un consortium de chercheurs provenant de 6 Universités canadiennes afin de développer une étude sur les sources et les transformations du mercure dans les réservoirs. Ce projet comporte 3 objectifs principaux :

- **Objectif 1** : La méthylation du mercure dans les centrales au fil de l'eau de la Haute-Mauricie
- **Objectif 2** : Les interactions entre les cycles du carbone et du mercure à La Romaine
- **Objectif 3** : Les flux côtiers de mercure au Québec

Le présent projet de maîtrise se situe dans l'objectif 2. Il vise à ultimement développer des stratégies quant à l'inondation des sols en développant des connaissances sur l'association entre la matière organique et le mercure dans les réservoirs. Les réservoirs de La Romaine étaient en cours de remplissage lors des différentes périodes d'échantillonnage. D'autres campagnes ont été organisées à la suite de celles-ci dans le but de suivre l'évolution des concentrations en méthylmercure dans le complexe de réservoirs. Ce suivi nous permet d'étudier des réservoirs avant, pendant et après avoir été inondés. Ils agissent donc comme lieu d'expérience à grande échelle en milieu naturel qui nous permettent de tirer des conclusions à l'échelle du bassin versant, applicables globalement, alors que le nombre de réservoirs ne cesse de croître. Jusqu'à présent, très peu d'études se sont attardées aux transformations du mercure dans un réservoir en cours de remplissage et aucune n'a encore fait de suivi sur trois ans liant les cycles du mercure et du carbone à l'échelle écosystémique. Notre étude contribue ainsi à enrichir la littérature quant à ces cycles, et à comprendre comment ils peuvent être modifiés à la suite d'une perturbation anthropique telle la création de réservoirs hydroélectriques. Les résultats de cette étude serviront potentiellement à Hydro-Québec pour de futurs travaux et études.

Chapitre 1 : Introduction générale

1.1 Organisation du mémoire

Les résultats de ce projet de maîtrise sont présentés sous forme d'article scientifique au Chapitre 2. L'article est en voie de soumission dans le journal *Water Resources Research*, publié par le *American Geophysical Union*. Le présent chapitre est une introduction générale du sujet sous forme de revue de littérature actuelle séparée en trois parties interconnectées, soit sur le mercure (Hg), le carbone (C) et les réservoirs hydroélectriques. Afin de mettre en valeur les objectifs du projet, la relation entre le C, sous forme, entre autres, de matière organique dissoute (MOD), et le Hg dans les environnements aquatiques sera mise de l'avant. Sachant que le mercure et le carbone organique dissous (COD) suscitent l'intérêt des écologistes aquatiques depuis quelques dizaines d'années (Andren & Harriss, 1975; Loux, 1998; Ravichandran, 2004; Lescord et al., 2018), les découvertes les plus récentes ainsi que l'intérêt d'étudier cette relation seront explorés. Il sera également question de soulever les problématiques et le rôle joué par l'inondation des sols, causée par la construction d'un barrage, sur la recirculation et la transformation de ces éléments dans la colonne d'eau. Le mémoire sera clos par une conclusion générale au Chapitre III ayant pour but de soulever les retombées scientifiques qui découlent du projet et de l'article publié ainsi que les pistes à explorer sur le sujet. L'ensemble des références se retrouvent dans la section Bibliographie à la fin du document, suivies par deux annexes représentant des données et figures d'intérêt non présentées telles quelles dans l'article scientifique.

1.2 Le mercure

Le Hg est un contaminant environnemental largement étudié depuis plus d'un demi-siècle (Jensen & Jernelöv, 1969; Robert, 1970; Lisk, 1972) en raison de son fort potentiel neurotoxique lorsqu'il est bioaccumulé dans la faune aquatique et des impacts qui s'ensuivent sur la population humaine (Aschner & Aschner, 1990; Dórea, 2008). Méthylé, le Hg devient assimilable par les organismes à la base des réseaux trophiques et ces concentrations s'amplifient graduellement vers les niveaux trophiques supérieurs, entre autres en raison de la

forte affinité du méthylmercure (MeHg) pour les groupements thiols des protéines (Morel et al., 1998; Ullrich et al., 2001; Lavoie et al., 2013). Chez les humains, ainsi que les organismes aquatiques, une exposition chronique au Hg à la suite de son ingestion peut mener à des dommages cérébraux, tels que des problèmes de développement neurologique des fœtus humains *in utero* ou des troubles comportementaux chez les salmonidés (Berntssen et al., 2003; Holmes et al., 2009). En 2013, un effort de réduction des émissions de Hg d'origine anthropique a été officialisé par la signature de la convention de Minamata (Eriksen & Perrez, 2014). Les résolutions de cette entente prévoient poursuivre la réduction des utilisations et des émissions humaines de Hg, déjà en chute de 30% entre 1990 et 2010 (Zhang et al., 2016). Toutefois, il y a encore à ce jour une quantité considérable émise, notamment par des sources naturelles, qui peut être transformée en MeHg, par exemple lors de l'inondation des sols ou en raison de modifications des conditions environnementales, tels le réchauffement climatique ou un changement du régime hydrologique du système et des précipitations (Paranjape & Hall, 2017). Il est donc impératif pour la communauté scientifique de comprendre les facteurs qui régissent le transport et les transformations du Hg dans un environnement en perpétuel changement afin d'aider à prédire le comportement de ce métal trace à l'échelle écosystémique.

À ce jour, il est connu que plusieurs facteurs environnementaux exercent un rôle important sur la méthylation du Hg, tel que le COD, qui influence le transport et les transformations du Hg (Driscoll et al., 1995; Ravichandran, 2004) ainsi que l'acidité du milieu ou un faible taux d'oxygène qui sont associés à la formation de MeHg par la méthylation bactérienne (Miskimmin et al., 1992; Ullrich et al., 2001). Malgré le fait que la littérature soit riche en études sur la relation COD-Hg, il y a toujours des lacunes en ce qui concerne la compréhension de cette relation au niveau de l'origine du C ainsi que les rôles qu'exercent les diverses variables environnementales sur leur association (Environnement et Changement Climatique Canada, 2016).

Les réservoirs hydroélectriques représentent des sites d'intérêt quant à la production de MeHg en raison des taux élevés de sédimentation dus à la rétention des particules par les barrages ainsi qu'à l'inondation de la matière organique décomposable (Hall et al., 2005; Hongmei et al., 2008; Bravo et al., 2010). L'énergie hydroélectrique est renouvelable et bénéfique pour l'ensemble de la population humaine, mais la construction de réservoirs bouscule la stabilité écosystémique en formant de nouveaux habitats et en modifiant les

conditions physicochimiques naturelles des systèmes aquatiques. La mise en eau du carbone organique des sols due à l'inondation engendre la production de gaz à effet de serre (GES), tels le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄), ainsi que de MeHg pouvant persister dans l'environnement pour quelques dizaines d'années (Kelly et al., 1997; St. Louis et al., 2004; Barros et al., 2011). Suite à la création d'un réservoir, la concentration en MeHg accumulée la chair des poissons prédateurs peut potentiellement décupler par rapport aux concentrations naturelles, ayant des répercussions sur les communautés locales, souvent issues des Premières Nations qui utilisent les produits de la pêche comme ressource alimentaire. L'augmentation des concentrations pourrait entre autres mener à des troubles cardiovasculaires et des problèmes de développement chez les enfants dont la mère aurait été exposée (Calder et al., 2016)

Le projet du complexe de réservoirs hydroélectriques de La Romaine a été entamé en mai 2009. Hydro-Québec prévoit, d'ici 2020, la construction d'une série de quatre barrages dans le but de produire en moyenne 8 térawatts-heures (TWh) annuellement (Hydro-Québec, 2007). Située en plein coeur du biome boréal québécois, en moyenne Côte-Nord, la rivière Romaine est l'ultime cours d'eau exploitable qui sera harnaché pour la production d'énergie hydroélectrique au Québec. Ce projet offre ainsi une opportunité inestimable de comprendre l'effet spatio-temporel de l'inondation sur la relation Hg-COD. Les sections qui suivent présentent un survol des connaissances sur les dynamiques d'interaction du Hg et du COD afin d'identifier de quelles façons les conditions environnementales changeantes liées à l'activité hydroélectrique peuvent influencer le sort de ces éléments dans les écosystèmes aquatiques.

1.2.1 Le cycle du mercure : sources anthropiques et naturelles

Utilisant l'atmosphère comme vecteur de transport sous sa forme élémentaire (Hg⁰), le Hg voyage sur de très longues distances, faisant de cet élément un contaminant environnemental reconnu globalement (Lindqvist & Rodhe, 1985; Jackson, 1997). Les éruptions volcaniques, les feux de forêt, les activités géothermales, ainsi que des activités anthropiques telles que le forage de métaux, les industries de pâtes et papiers, des usines chlore-alcali et la combustion de charbon et de combustibles fossiles contribuent aux émissions de Hg vers l'atmosphère (Morel et al., 1998; Pirrone et al., 2010; Amos et al., 2013). Parmi l'ensemble des émissions annuelles actuelles, environ 10 % proviennent de sources naturelles, 30 % sont d'origine anthropique et

les 60 % restants sont attribuables aux réémissions de Hg de la surface terrestre vers l'atmosphère, en majeure partie associées à une source de nature humaine considérant que, depuis le début de l'ère industrielle, la majorité du Hg fourni à l'atmosphère découle d'activités humaines (Amos et al., 2013). D'ailleurs, dans le dernier siècle, 70% des émissions de Hg seraient d'origine anthropique expliquant l'augmentation des dépositions par un facteur de 20 depuis l'ère préindustrielle (Schuster et al., 2002). Le cycle biogéochimique du Hg comporte plusieurs étapes, se retrouvant dans différents compartiments environnementaux sous différentes formes chimiques (Figure 1.1).

Le Hg⁰, d'origine naturelle ou anthropique, peut traverser des distances de plus de 1 000 km depuis son point d'émission et demeurer dans l'atmosphère jusqu'à deux ans avant de précipiter vers les sols et les plans d'eau en seulement quelques jours à la suite de sa lente oxydation en Hg ionique (Hg²⁺) (Lucotte et al., 1995; Schroeder & Munthe, 1998). Le Hg²⁺ est retrouvé sous forme dissoute dans les précipitations et sera ainsi déposé directement dans les plans d'eau ou bien au sol où il sera soit séquestré ou lessivé vers des plans d'eau avoisinants (Morel et al., 1998; Driscoll et al., 2013). Une étude expérimentale a démontré que le Hg déposé à la surface d'un plan d'eau était efficacement méthylé et que le MeHg produit s'accumule dans les communautés de poissons, mais qu'à peine 1% des dépositions reçues par le bassin versant étaient lessivées dans le lac (Harris et al., 2007). La surface couverte par le plan d'eau influence ainsi la quantité de Hg anthropique introduit par déposition qui sera méthylé et accumulé dans les organismes aquatiques. D'autres études ont démontré qu'environ 75% des apports en THg et 50% du MeHg d'un lac boréal provenaient du bassin versant, notamment par l'érosion des sols (Grigal, 2002; Gabriel & Williamson, 2004). Le bassin versant est donc une source non négligeable de Hg, notamment d'origine terrestre, pouvant également transformer les dépôts atmosphériques en MeHg avant même d'avoir atteint un plan d'eau, particulièrement dans un milieu humide (Hurley et al., 1995; Babiarz et al., 1998). Toutefois, il est reconnu que la méthylation du Hg est privilégiée en milieu aquatique (Wiener et al., 2003). L'inondation des terres causée par un barrage contribue entre autres à la réémission du Hg séquestré dans le sol en le rendant disponible pour la prise en charge par les réseaux trophiques aquatiques, à une déposition dans les sédiments ou bien à une émission vers l'atmosphère.

1.2.2 Conditions environnementales et transformations du mercure

Une multitude d'études ont été menées en eau douce pour cibler les effets individuels et synergiques des variables environnementales sur les transformations du Hg (Miskimmin et al., 1992; Ullrich et al., 2001; Paranjape & Hall, 2017). La lumière joue un rôle à différents niveaux, entre autres pour la réduction du Hg^{2+} en Hg^0 (Amyot et al., 1994), permettant au mercure de se volatiliser à nouveau, ou bien en déméthylant le MeHg en Hg^{2+} (Girard et al., 2016). L'effet de la lumière peut toutefois être réduit par les concentrations en MOD dans le milieu, pouvant atténuer la pénétration de celle-ci dans le plan d'eau et diminuer son effet sur la réduction du Hg ou sur la déméthylation du MeHg (Figure 1.1). Le Hg peut également se lier aux composés soufrés de la MOD, limitant ainsi la quantité de Hg disponible pour être méthylé. Plusieurs études ont d'ailleurs démontré une association entre le Hg et le COD (Ravichandran, 2004; Lavoie et al., 2019), notamment dans des milieux inondés (Meng et al., 2016; Feng et al., 2017).

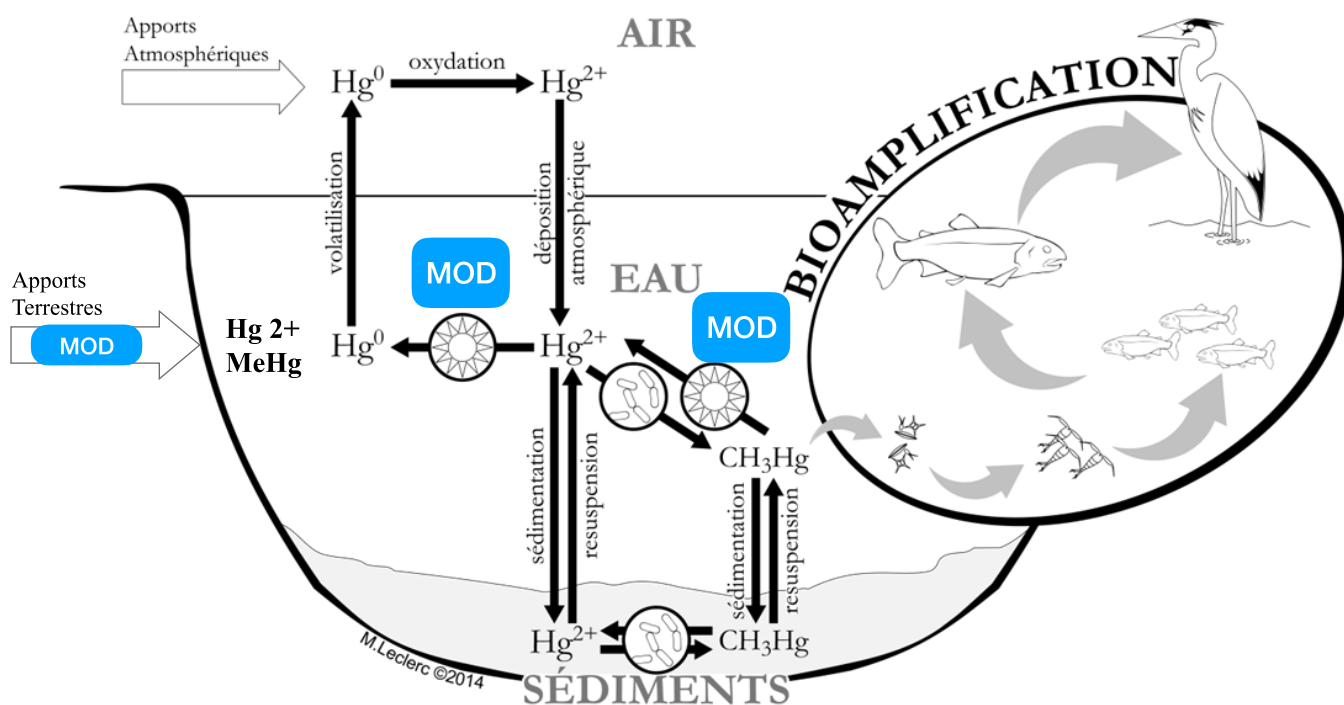


Figure 1.1. Schématisation du cycle biogéochimique simplifié du Hg dans l'atmosphère, l'eau, les sédiments et dans la chaîne trophique où le MeHg (CH_3Hg) est bioaccumulé et bioamplifié. La MOD peut influencer les transformations et les apports du Hg à différents niveaux du cycle. Figure adaptée de M. Leclerc (2014).

La méthylation du Hg en MeHg a été étudiée dans plusieurs milieux (e.g. lacs, rivière, mares thermokarstiques) à la suite de modifications environnementales naturelles (Roy et al., 2009a; Herrero Ortega et al., 2018) ou anthropiques (Montgomery et al., 2000; St. Louis et al., 2004; Zhao et al., 2017). La production du MeHg a principalement lieu dans des environnements faibles en oxygène dissous via la méthylation du Hg²⁺ par différents microorganismes des sédiments tels les bactéries sulfato- et ferro-réductrices ainsi que par les méthanogènes (Compeau & Bartha, 1985; Fleming et al., 2006; Hamelin et al., 2011; Bravo et al., 2018). Malgré le fait que la méthylation ait normalement lieu dans des sédiments dépourvus d'oxygène par des microorganismes anaérobiques (Morel et al., 1998; Hintelmann, 2010), d'autres milieux n'étant pas nécessairement anoxiques, ont démontré un potentiel de méthylation (Gilmour et al., 2013), tels les milieux humides (St. Louis et al., 1994; Tjerngren et al., 2012), la colonne d'eau (Xun et al., 1987; Eckley & Hintelmann, 2006), la surface de sédiments situés en eau oxygénée (Korthals & Winfrey, 1987; Eckley & Hintelmann, 2006) ainsi que les biofilms périphytiques (Hamelin et al., 2011; Leclerc et al., 2015), particulièrement lorsqu'ils sont enrichis par des cyanobactéries (Lázaro et al., 2019). Une paire de gènes (HgcAB) généralement retrouvée chez les clades bactériens méthylants a par ailleurs récemment été associée à la méthylation (Parks et al., 2014). Cette découverte permet entre autres de mieux comprendre le processus de méthylation ainsi que de cibler rapidement les communautés au sein desquelles le Hg peut être méthylé. Une étude récente a également démontré la possibilité de méthylation du Hg par le microbiome intestinal du zooplancton (Gorokhova et al., 2018). Quoique les cladocères n'agissent pas directement comme vecteurs de méthylation, des clades bactériens porteurs des gènes HgcAB ont été retrouvés dans le tractus digestif de copépodes, démontrant un taux positif de méthylation *in vivo*. Cette découverte ouvre ainsi une perspective de recherche novatrice, attribuant au zooplancton un nouveau rôle dans le cycle du Hg.

La littérature est toutefois incomplète quant aux effets synergiques des conditions environnementales locales, comme le pH, la température, l'anoxie et le COD sur la formation du MeHg dans différents milieux ainsi que quant à leurs effets sur la bioaccumulation de ce métal (Environnement et Changement Climatique Canada, 2016). Dans la majorité des systèmes, de faibles valeurs du pH ainsi qu'une température de l'eau plus élevée favorisent la méthylation bactérienne (Miskimmin et al., 1992; Ullrich et al., 2001). La formation du MeHg

est également liée aux cycles redox du fer (Fe), du manganèse (Mn) et du soufre (S), des éléments pouvant lier le Hg et ayant un rôle dans sa disponibilité dans les sédiments et la colonne d'eau (Gobeil & Cossa, 1993). Le potentiel redox, la disponibilité des nutriments, ainsi que la concentration faible en oxygène dissous y contribuent également, majoritairement dans des environnements anoxiques de l'hypolimnion (Eckley & Hintelmann, 2006).

De façon indépendante au COD, les taux de méthylation du Hg sont plus élevés en milieu acide puisqu'un pH faible facilite la prise en charge du Hg inorganique (Hg^{2+}) par les bactéries méthylophiles (Miskimmin et al., 1992) et favorise une diminution de la déméthylation (Gilmour & Henry, 1991). Malgré le fait que les taux de méthylation et de déméthylation soient plus élevés dans les sédiments de l'hypolimnion, généralement caractérisé par une faible température et un niveau d'oxygène près de l'anoxie (Eckley & Hintelmann, 2006), des études ont démontré que ces transformations pouvaient également avoir lieu dans des environnements productifs et peu profonds, caractérisés par une température plus élevée (Korthals & Winfrey, 1987; Monperrus et al., 2007; Johnson et al., 2016). Le rôle et l'impact de la température sur les taux de méthylation nets du Hg sont encore incompris à ce jour et davantage d'études sont nécessaires (Paranjape & Hall, 2017).

D'autres chercheurs ont également émis la théorie qu'une corrélation positive entre le MeHg et le COD serait due à l'export de matière organique qui est liée au Hg et qui provient du bassin versant (Dennis et al., 2005). Toutefois, une concentration en COD trop élevée pourrait mener à une diminution de la méthylation, en raison d'une complexation du Hg inorganique et du COD (Miskimmin et al., 1992). Certains résultats contradictoires suggèrent cependant une corrélation entre le COD et à la fois le THg et le MeHg (Braaten et al., 2014). Le COD semble ainsi jouer un rôle mitigé et son effet peut varier selon le milieu et les variables environnementales. D'ailleurs, celui-ci peut affecter la bioaccumulation du Hg dans la faune aquatique, où, à de plus faibles concentrations de COD, le Hg est lié à de plus petites molécules facilement dégradables alors qu'après un certain seuil de COD ($\sim 8.5 \text{ mg C L}^{-1}$), la bioaccumulation du Hg diminue en raison de sa liaison avec de plus gros acides humiques (French et al., 2014). C'est un facteur qui non seulement influence le comportement du Hg, mais parvient également à moduler le rôle qu'exercent différentes variables, tels le pH et les nutriments, sur les transformations du Hg (Prairie, 2008). Ces conditions environnementales et

leurs effets synergiques sur les apports et les transformations du mercure seront d'ailleurs modifiés à la suite d'une inondation des sols lors de la création de réservoirs.

1.3 Le carbone organique dissous

1.3.1 Importance biologique de la matière organique dissoute

La MOD est une ressource de base dans les écosystèmes aquatiques, représentant un plus grand « pool » de carbone que la biomasse vivante et détenant plusieurs rôles dans le fonctionnement de l'écosystème et dans divers cycles biogéochimiques (Jaffé et al., 2008). Dû à leur potentiel d'absorption dans le spectre visible et ultraviolet (UV), ses fractions colorées (MODc) et fluorescentes (MODf) contribuent à l'atténuation de la pénétration lumineuse (Rose et al., 2014; Tzortziou et al., 2015), ayant un impact sur les transformations de certains éléments dans le milieu et sur la photosynthèse. La MOD agit également comme substrat métabolique et est une source d'énergie pour les communautés bactériennes hétérotrophes (Kaplan et al., 2008). Enfin, la MOD démontre un potentiel de complexation des métaux traces, dont le mercure, influençant leur transport (Yamashita & Jaffé, 2008).

Parmi les multiples composantes de la MOD, on retrouve le COD, qui, dans la plupart des écosystèmes lacustres, représente le plus grand apport en matière organique par les bassins versants (Prairie, 2008). Le COD est un amas de composés à faibles et hauts poids moléculaires qui proviennent, entre autres, de la végétation, des sols, ou encore de la biomasse en décomposition (Wickland et al., 2007), mais il peut également être produit de manière autochtone dans les milieux aquatiques et ainsi être retrouvé sous forme protéinique (Lapierre & del Giorgio, 2014). Sa dégradation par les communautés microbiennes produisant du CO₂, le COD est reconnu comme un des intermédiaires les plus importants dans le cycle global du carbone (Battin et al., 2008). La composition et les concentrations de la MOD sont d'ailleurs très variables entre les systèmes, et dépendent entre autres des conditions environnementales locales, telles que la température, le pH et la composition de l'eau, qui seront elles-mêmes modifiées à la suite d'une inondation. On peut ainsi s'attendre à une modification de l'importance relative et des concentrations des composantes de la MOD suite à la mise en eau d'un réservoir.

1.3.2 Caractérisation optique

La MODc, permet entre autres de tracer les masses d'eau, et, grâce à ses propriétés optiques, caractériser la composition de la matière organique (Stedmon & Markager, 2003). Lorsque la MODc est irradiée de lumière UV, une fraction de celle-ci, la MODf, réagit à la lumière et fluoresce. Utilisant des techniques de spectroscopie en fluorescence, il est possible entre autres de retracer l'origine de la MOD et d'obtenir des informations sur sa composition, en sachant que les substances humiques, habituellement de nature allochtone, réémettent de la lumière bleue et que le carbone protéinique, produit sur place, réémet des longueurs d'onde caractéristiques des ultra-violets (Coble, 1996; Stedmon et al., 2003). Différents indices et pics ont été identifiés pour évaluer la quantité de MODc (Cuthbert & del Giorgio, 1992), l'activité biologique de la MOD (Huguet et al., 2009), son aromaticité (Weishaar et al., 2003) ou sa composition en substances humiques terrestres ou protéiniques d'origine microbienne (Fellman et al., 2010).

Une autre méthode de quantification et de qualification de la MOD, l'analyse de facteurs parallèles (PARAFAC), utilise des matrices d'excitation-émission (Stedmon & Bro, 2008) et emploie la spectrofluorométrie pour séparer la MODf en différentes composantes fluorescentes. À partir des propriétés optiques, soient des valeurs d'excitation et d'émission recueillies par spectrofluorométrie, ces résultats permettent de séparer la matière organique en « pools » fonctionnels, nous renseignant sur l'origine et sur la composition de la MOD. Cette méthode est avantageuse vis-à-vis les autres indices en étant relativement simple, rapide, peu coûteuse, sensible et puisqu'elle permet de visualiser des différences intersystèmes pour comprendre les dynamiques de la MOD ainsi que sa composition (Jaffé et al., 2014).

1.3.3 La MOD et le Hg

La MOD affecte le Hg à différents niveaux, notamment ses apports en provenance du bassin versant, en raison de leur forte affinité, mais également ses transformations photochimiques en milieu aquatique. Elle joue donc un rôle sur la réduction du Hg^{2+} en Hg^0 en atténuant la pénétration de la lumière et sur la déméthylation du MeHg en Hg^{2+} en contrôlant la quantité de Hg disponible pour les bactéries (Figure 1.1). Elle influence également les transformations du Hg en agissant comme source de nutriments pour les bactéries méthylophiles,

régule la biodisponibilité du Hg et est impliquée dans les processus de transport de l'élément, de réduction, d'oxydation et de déméthylation, photochimiques ou abiotiques (Ravichandran, 2004). Uniquement une faible portion de la MOD parvient à lier de façon efficace le Hg en raison de la variabilité dans sa composition en composés à faibles et hauts poids moléculaires (Wickland et al., 2007), d'hydrocarbures, de glucides et de différents acides, dont les groupement thiols qui sont reconnus pour se lier au mercure en raison de leurs sites soufrés (Amirbahman et al., 2002; Ravichandran, 2004). Une augmentation de sa concentration peut également moduler la quantité de Hg inorganique disponible pour la méthylation, limitant la bioaccumulation dans la faune aquatique (French et al., 2014). À l'aide de modèles thermodynamiques, de fortes interactions ont été observées entre le Hg et la MOD lorsque le ratio Hg : MOD était plus faible, montrant que la MOD liait efficacement le Hg en milieu aquatique et qu'elle exerçait un impact sur les transformations du Hg et du MeHg (Haitzer et al., 2002; Zhang et al., 2004; Dong et al., 2010). La MOD est donc une variable importante à considérer dans l'optique de l'assimilation biologique et de la formation du MeHg, puisque des variations dans sa composition peuvent avoir des conséquences sur le destin du Hg dans différents environnements.

Récemment, des études ont démontré que les composantes de la MOD, déterminées via la méthode PARAFAC, permettent d'expliquer davantage la méthylation du Hg en comparaison aux concentrations du COD uniquement, qui sont moins précises et dont l'échelle peut varier selon les différentes études et les systèmes (Bravo et al., 2018; Jiang et al., 2018; Lescord et al., 2018). Par ailleurs, le MeHg et les taux de méthylation seraient associés à la MOD protéinique et microbienne (Bravo, 2017; Herrero Ortega et al., 2018), alors que les concentrations en mercure total seraient plutôt expliqués par la MOD d'origine terrestre et au COD puisqu'il se lie aux composés soufrés et qu'ils voyagent ensemble (Grigal, 2002; Bravo et al., 2018) (Figure 1.2). Certaines études ont également démontré une relation entre les concentrations de MeHg et l'activité microbienne du milieu mesurée par les concentrations de gaz à effet de serre (Kelly et al., 1997; MacMillan et al., 2015).

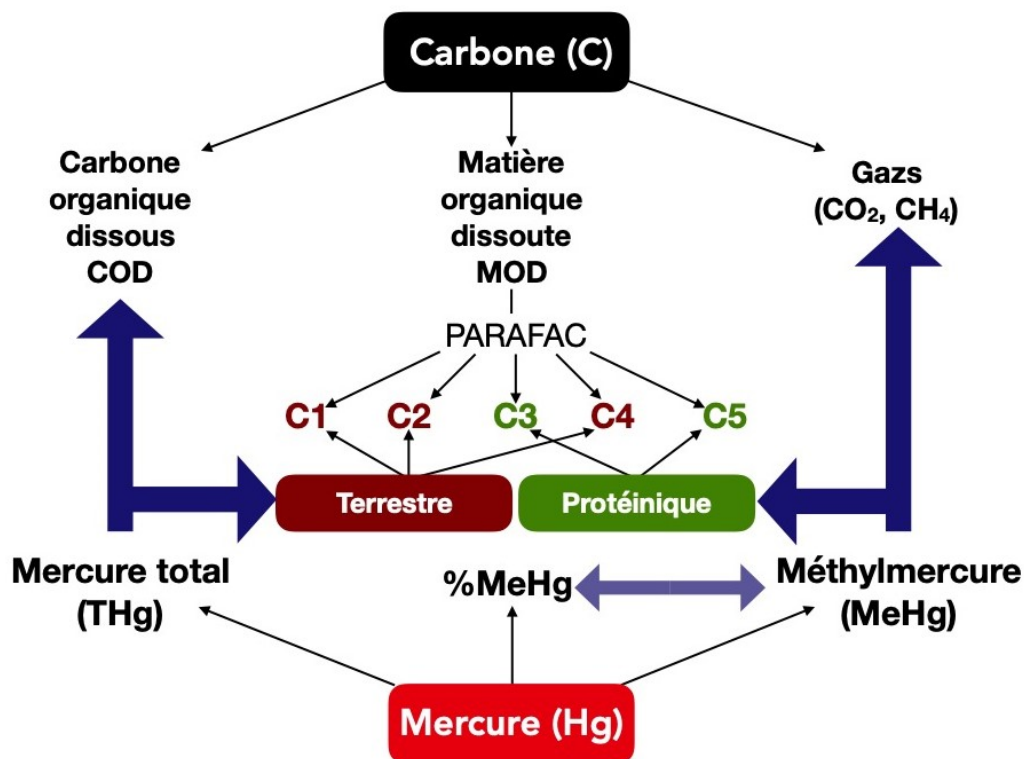


Figure 1.2. Schématisation des différents composés du carbone (COD, MOD, CO₂, CH₄) et des différentes formes du mercure (THg, %MeHg, MeHg) et leurs associations, avec un développement des composantes de la matière organique par PARAFAC reliées à notre modèle.

1.3.4 Les gaz à effet de serre en eau douce

Malgré le fait qu'ils ne recouvrent qu'environ 1% de la surface terrestre, les milieux d'eau douce intérieurs exercent une contribution non négligeable dans les cycles globaux du carbone, notamment par les émissions de gaz à effet de serre produits localement par la décomposition du carbone (Battin et al., 2009; Bastviken et al., 2011; Raymond et al., 2013). Le COD et le carbone inorganique dissous (CID) sont d'ailleurs les apports principaux en carbone des lacs et leur transformation en CO₂ par la minéralisation peut agir comme indices de l'activité bactérienne des transformations du carbone dans la colonne d'eau et dans les sédiments (Tranvik et al., 2009). Les lacs étant alimentés par une quantité importante de carbone organique terrestre peuvent devenir saturés en CO₂ par rapport à l'atmosphère, dû à l'ampleur des processus de respiration parfois plus importante que la production primaire, menant aux

diffusions de gaz à partir de la surface (del Giorgio & Peters, 1993; Cole et al., 1994). Les flux de gaz peuvent également être modulés par la hauteur de la colonne d'eau, la température et les concentrations d'oxygène dissous, deux facteurs qui ont un impact sur l'activité microbienne dans les sédiments et sur la génération de gaz (Tranvik et al., 2009). Le méthane peut d'ailleurs être oxydé par les méthanotrophes et transformé en CO₂ lors de sa diffusion vers la surface (Bastviken et al., 2004), mais, lorsque produit dans des sédiments de l'épilimnion, celui-ci n'est pas nécessairement oxydé et s'échappe dans l'atmosphère (Bastviken et al., 2008). D'un autre côté, une augmentation de la profondeur de la colonne d'eau peut affecter les flux de méthane et l'ébullition, au profit d'un plus grand flux de CO₂ dû à l'oxydation (Tranvik et al., 2009). Des patrons saisonniers relatifs au climat peuvent également être observés pour les GES, notamment sous le couvert de glace, où des transformations du C amplifiées par une diminution de l'oxygène mènent à une accumulation de CO₂ et de CH₄ dans la colonne d'eau, significative par rapport aux émissions annuelles de GES d'un lac (Striegl & Michmerhuizen, 1998; Ducharme-Riel et al., 2015). Ainsi, l'altération de l'hydrologie naturelle d'un plan d'eau et de ses conditions environnementales affecte sans doute les concentrations de gaz dissous ainsi que les émissions vers l'atmosphère. Ces mesures sont d'ailleurs un bon moyen pour estimer l'activité biologique puisqu'elles indiquent, en quelque sorte, les transformations biologiques du carbone dans les sédiments et dans la colonne d'eau, telles que la respiration bactérienne, la dégradation de la matière organique et la méthanogenèse, qui peuvent changer, par exemple, dans un réservoir inondé (Prairie et al., 2017).

1.4 Les réservoirs hydroélectriques

1.4.1 Croissance mondiale des réservoirs

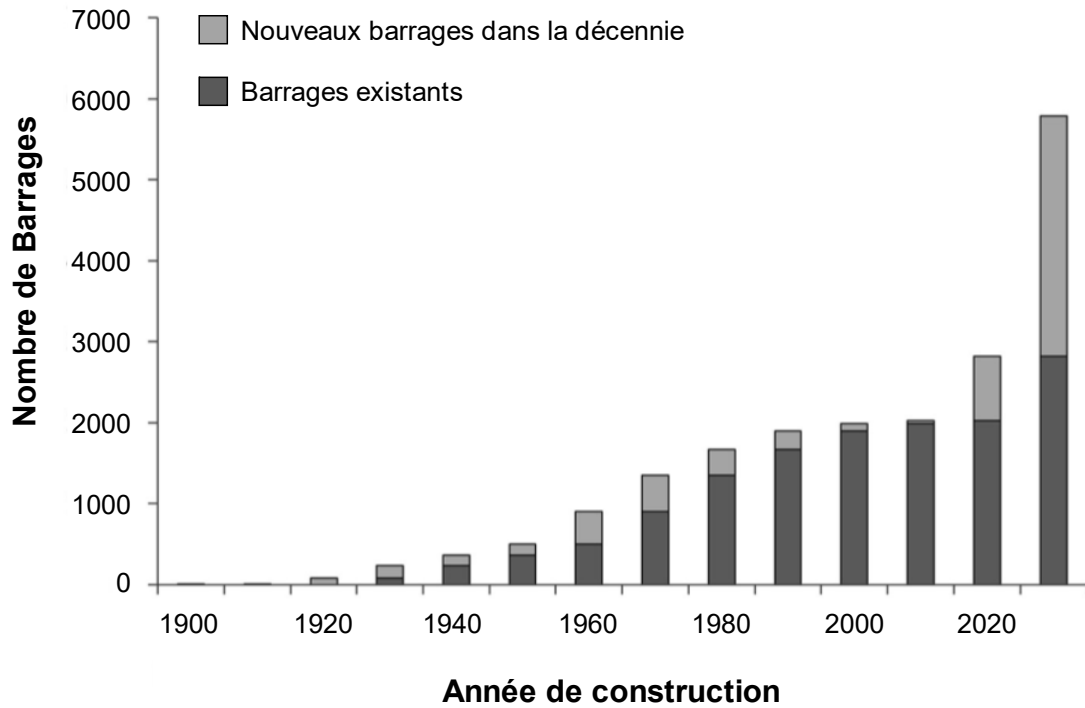
Avec l'augmentation exponentielle actuelle de la population humaine vient une demande accrue en ressources, telles l'eau, la nourriture et l'énergie (Ehrlich & Holdren, 1971; Vörösmarty et al., 2000; Davis et al., 2016). Un exemple de réponse à ces besoins croissants est l'augmentation rapide du nombre de réservoirs construits globalement, utilisés pour l'irrigation, comme source d'eau municipale ou pour la production d'énergie hydroélectrique (WCD, 2000). Depuis les 50 dernières années, plus de 30 000 réservoirs de tous types ont été construits à travers le monde, retenant 7 000 km³ d'eau, ce qui équivaut à 20% du ruissellement de

l'ensemble des rivières de la Planète (Zhou et al., 2015). Il y a 5 ans, près de 4 000 réservoirs hydroélectriques étaient en construction ou planifiés dans le monde, dont 800 réservoirs ayant une capacité de production d'énergie supérieure à 100 MW, généralement contenant un plus grand volume d'eau et une plus grande superficie de sol inondée (Zarfl et al., 2014). Ceux-ci devraient notamment doubler en nombre entre 2020 et 2030 (Figure 1.3.a) et un développement majeur est prévu, notamment en Chine, ainsi qu'au Brésil (Figure 1.3.b). Comparativement à ces deux régions, peu de développement est prévu en milieu boréal, tel qu'au Canada, mais la majorité des réservoirs prévus se retrouvent dans la catégorie de production d'énergie au-delà de 100 MW, soit de grands réservoirs similaires à La Romaine, d'où l'importance d'utiliser l'opportunité de comprendre l'évolution du MeHg à l'échelle de ce système.

1.4.2 Problèmes découlant des inondations

Lorsque les sols sont inondés, les apports en matière organique ainsi que les conditions environnementales sont altérés. La dégradation de la biomasse végétale inondée ainsi que l'augmentation de la profondeur de la colonne d'eau peuvent également mener à une diminution de l'oxygène et à la formation de zones anoxique, créant des conditions propices à la méthylation du mercure et à la formation de gaz à effet de serre qui persisteront dans l'environnement pour des dizaines d'années (Kelly et al., 1997; St. Louis et al., 2004; Barros et al., 2011). Le MeHg dans l'eau peut être bioaccumulé et bioamplifié dans les poissons, à l'intérieur et en aval des réservoirs (Anderson, 2011; Kasper et al., 2014) avec des concentrations plus élevées dans les réservoirs récemment inondés que dans les plus anciens et moins productifs (Abernathy & Cumbie, 1977; Li et al., 2017). Cette augmentation de concentration pouvant atteindre un facteur de 8 peut persister jusqu'à une trentaine d'années avant de revenir à un niveau naturel retrouvé dans les lacs avoisinants non perturbés (Bilodeau et al., 2017). Dans la colonne d'eau, les concentrations en MeHg subiront une croissance exponentielle lors des années qui suivront l'inondation, mais, au bout d'environ 3 ans, la déméthylation microbienne viendrait exercer un frein sur la hausse de MeHg, diminuant le %MeHg dans l'eau (Louchouart et al., 1993; St. Louis et al., 2004).

(a)



(b)

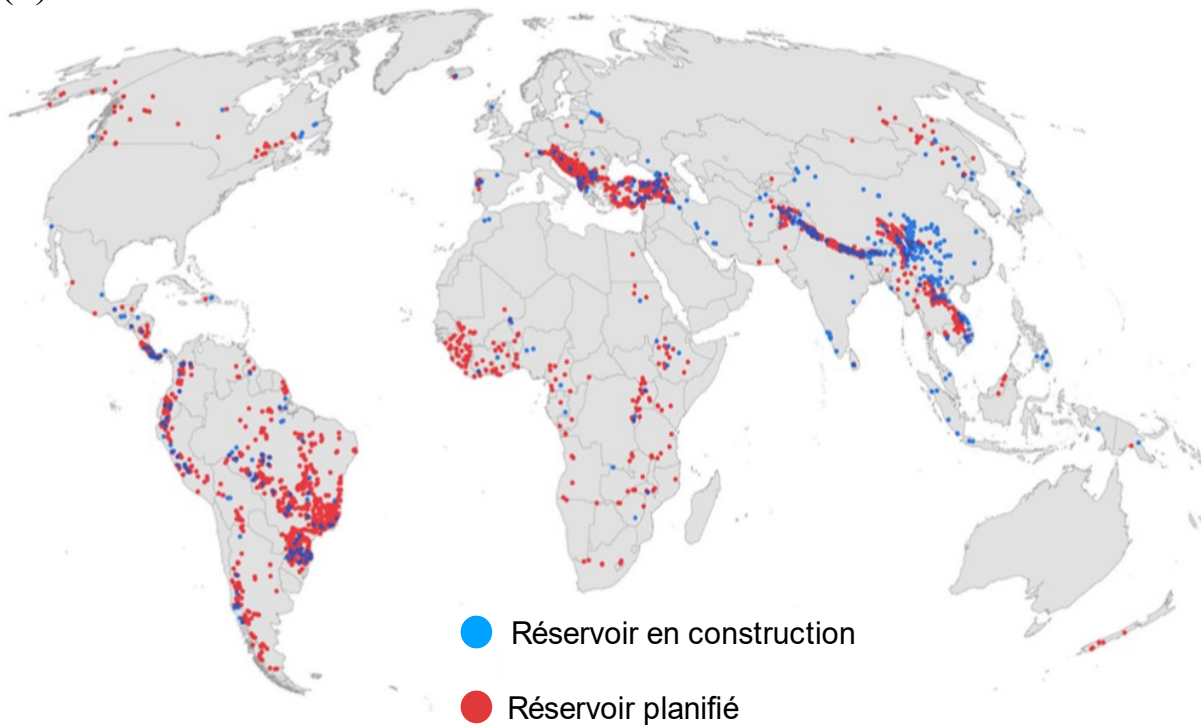


Figure 1.3. Nombre de réservoirs (a) et répartition des réservoirs en construction et planifiés à travers le monde (n = 3 700) (b). Figures adaptées de Zarfl et al. (2014).

Certains milieux naturels inondés ont présenté une augmentation dans les concentrations en COD (Roy et al., 2009b) ainsi qu'une prévalence de MOD humique et terrestre dans des milieux récemment inondés (Catalán et al., 2017). Même si les réservoirs n'affectent pas systématiquement les concentrations de COD, l'inondation peut avoir un impact sur la composition de celui-ci (Kraus et al., 2011). D'ailleurs, la dégradation de la matière organique et l'accumulation de CO₂ sont avantagées lorsque l'on retrouve une concentration élevée de MOD d'origine terrestre (Lapierre et al., 2013) et celle-ci augmente lors d'une inondation des sols, ce qui contribue aux émissions de CO₂ des réservoirs (Tranvik et al., 2009). La quantité de carbone terrestre inondé demeure un contributeur majeur des émissions de CO₂ et de CH₄ dans un réservoir, même au-delà de 10 ans suite à l'inondation (Abril et al., 2005). À eux seuls, les réservoirs hydroélectriques contribuent globalement à 4% des émissions de gaz à effet de serre provenant d'eaux continentales.

Harnacher une rivière contribue ainsi aux flux de Hg (principalement en MeHg) vers les flux côtiers dans l'eau ainsi que dans la biomasse, et aux émissions globales de gaz à effet de serre par les transformations internes du carbone. Toutefois, la littérature présente certaines lacunes à combler par rapport aux processus à grande échelle, et non seulement locaux, qui expliquent les transformations du Hg dans un bassin versant inondé et comment celles-ci peuvent être expliquées par les transformations de la matière organique.

1.4.3 Le complexe La Romaine

Depuis 2009, la rivière Romaine, est soumise à une série de perturbations engendrant de nouveaux environnements et habitats aquatiques dus à l'inondation des sols. Hydro-Québec a obtenu le mandat du gouvernement provincial de construire un complexe de quatre réservoirs hydroélectriques d'ici 2020. La série d'inondations a débuté à la Romaine 2 (2014), le 2^e réservoir à partir de l'aval, s'est poursuivie à la Romaine 1 (2015), ensuite à la Romaine 3 (2017) et se terminera avec la Romaine 4 (2020). La rivière Romaine se situe dans le biome boréal québécois, en moyenne Côte-Nord, au nord-est de Havre-Saint-Pierre. Elle parcourt une distance d'environ 450 km, avec ses lacs de tête au Labrador (50.3°N, 63.8°W) et son exutoire se déverse dans l'estuaire du fleuve Saint-Laurent (52.4°N, 64.0°W) (Figures 1.4; 2.1).

Stations d'échantillonnage de la rivière La Romaine

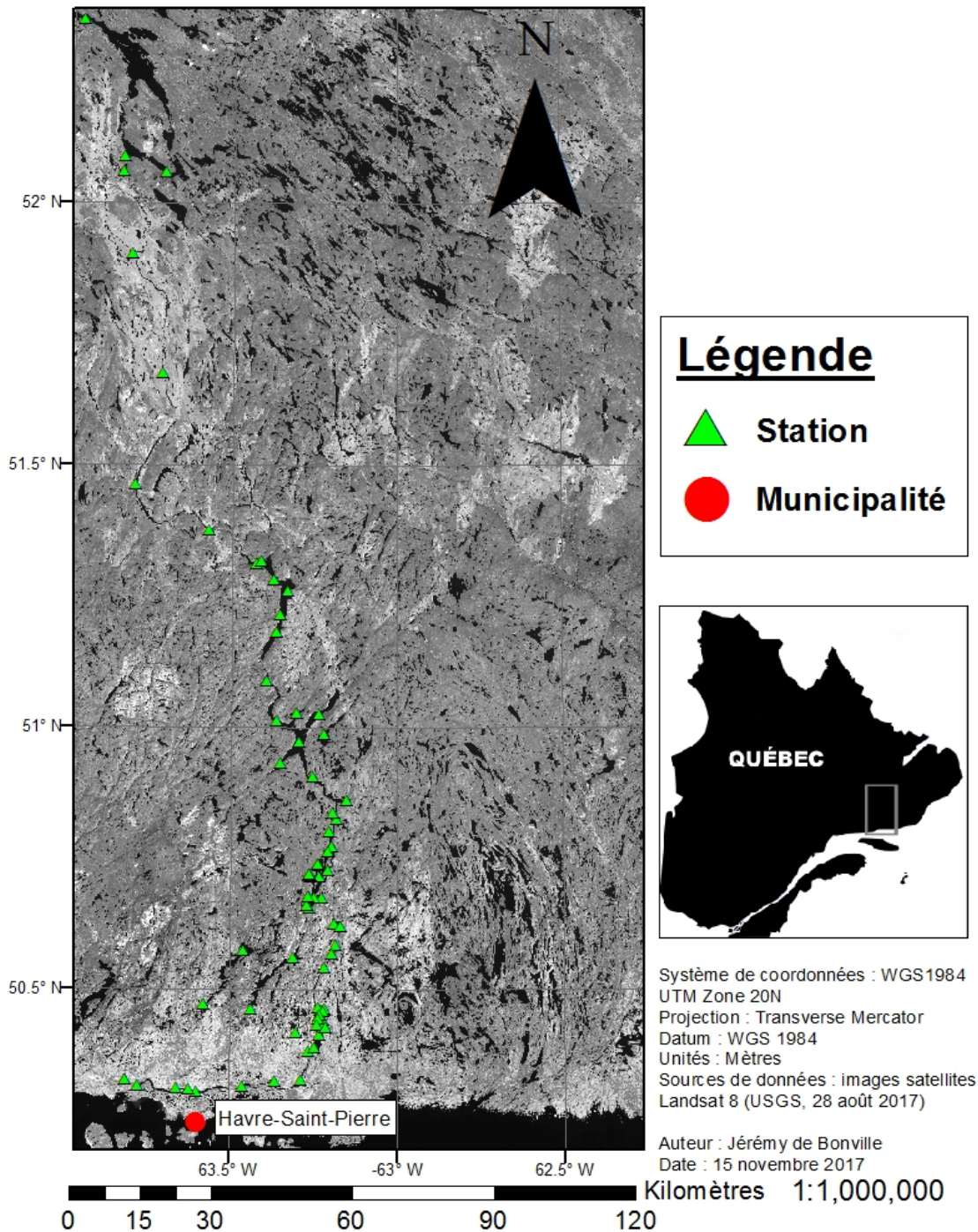


Figure 1.4. Emplacement et sites d'échantillonnage (N=71) de la rivière Romaine lors de la campagne de terrain de juin 2017. Les sites s'étendent des lacs de tête au nord (52.348; -63.970) jusqu'à l'embouchure de la rivière, au nord-ouest d'Havre-Saint-Pierre (50.315; -63.773)

À capacité maximale, les réservoirs occupent 2% du bassin versant, soit 279 km² sur 14 470 km². La rivière s'écoule principalement dans une vallée entourée de collines pouvant atteindre 200 à 300 m de hauteur, ce qui limite la proportion de sols inondés, comparativement à d'autres réservoirs hydroélectriques boréaux, tel le réservoir Manicouagan (Hydro-Québec Production, 2008). Les températures annuelles moyennes sont plutôt faibles, autour de 1°C dans la portion sud de la rivière et de -3°C au nord. Le débit moyen de La Romaine en 2017, à son exutoire, était de 353 m³s⁻¹, mais des pics de débits élevés au-dessus de 1000 m³s⁻¹ ont été enregistrés en mai, lors de la fonte des neiges, ainsi qu'à certains moments en hiver lorsque la demande énergétique était plus élevée (Hydro-Québec, 2018). D'ailleurs, en raison de ce climat froid caractéristique de la région boréale, les lacs et réservoirs sont recouverts de glace jusqu'à environ la mi-mai (Figure 1.5).

Antérieurement à l'inondation, les arbres résineux (c.-à-d. l'épinette noire, le sapin baumier, l'épinette blanche et le mélèze laricin) ont été coupés pour être revendus sur le marché, mais la majorité de la végétation a été complètement inondée et parfois brûlée (Hydro-Québec, 2007, 2018). L'inondation de cette portion massive de biomasse végétale ainsi que le carbone terrestre des sols permettent la création de nouveaux sites de colonisation pour les communautés microbiennes qui les dégraderont. Lors de la création de réservoirs hydroélectriques, il est suggéré d'inonder le moins possible les milieux humides, de déboiser et d'inonder des zones plus pentues dans le but de réduire la superficie de sols inondés et ainsi de diminuer significativement la production en MeHg dans le système post-inondation (Mailman et al., 2006).

Toutefois, les zones inondées de La Romaine sont faibles en superficie, puisqu'une grande partie des réservoirs sont encavés et peu de milieux humides ont été inondés, limitant les apports en mercure et les potentiels de transformation en méthylmercure. Néanmoins, la colonne d'eau augmente de façon considérable, notamment à la Romaine 2 où il y a eu une augmentation de plus de 100 m. Cela peut ainsi développer de nouveaux milieux anoxiques qui sont propices à la formation de MeHg et de gaz à effet de serre, sans nécessairement modifier les apports en mercure inorganique.



photos : Hydro-Québec

Figure 1.5. Photographies aériennes du retrait graduel de la couverture de glace dans une baie du réservoir Romaine 3 prises à 20 jours d'intervalle. Images tirées du bilan environnemental d'Hydro-Québec, 2017

1.5 Objectifs du projet de maîtrise

Ce projet de maîtrise avait comme but principal d'étudier la covariation entre différentes formes du C et du Hg dans le bassin versant de la rivière Romaine afin de mieux comprendre l'effet de l'inondation sur la relation entre le COD et le Hg à travers l'espace et le temps et comment un bouleversement hydrologique, causé par la construction d'un barrage, affecte cette relation. Nous avons donc eu la chance d'échantillonner à répétition les sites de la rivière lors de 4 campagnes, soit en août 2016, en juin et août 2017, ainsi qu'en août 2018. Ce suivi sur 3 ans nous a permis d'étudier l'évolution des concentrations en Hg dans les réservoirs en cours de remplissage et l'échantillonnage en juin et en août a permis d'observer si des patrons saisonniers étaient présents. À l'aide de nos résultats et de ce suivi, nous souhaitons pousser les connaissances existantes sur le rôle des réservoirs comme mobilisateurs ou transformateurs de mercure. Il a été démontré que ces derniers affectaient les cycles du Hg et du C en raison de l'inondation de carbone terrestre. Toutefois, peu d'études existent sur les modifications de la relation entre ces éléments à grande échelle, notamment dans une série de réservoirs en cours d'inondation. En étudiant la distribution du mercure total (THg), du MeHg, des pools fonctionnels de COD (p. ex. terrestre et protéinique) et des gaz à effet de serre, nous pourrions mieux comprendre comment ce système, de par son hydrologie contrastée et changeante dans le temps, affectera le couplage, les sources et le destin de ces éléments.

Le premier sous-objectif était de comprendre comment le Hg (THg et MeHg, %MeHg) était distribué à travers le bassin versant de La Romaine et déterminer comment certaines variables environnementales étaient corrélées aux différentes formes de Hg. Nous avons donc comparé leurs concentrations dans les différents systèmes, notamment de l'amont (i.e. lacs de tête et rivière en amont non inondée) jusqu'aux sites en aval (i.e. rivière en aval des réservoirs) afin de suivre l'évolution des concentrations à travers la rivière et pour voir l'impact qu'ont les réservoirs sur ces trois variables. Nous avons également comparé les baies peu profondes des réservoirs, des environnements nouvellement créés généralement plus stagnants et productifs, avec les chenaux principaux de ceux-ci, qui ont un débit plus élevé et sont plus profonds. Des sites naturels non perturbés ont également été échantillonnés dans le but de comparer les concentrations dans les zones inondées entre les réservoirs et les lacs, ou alors pour observer s'il y avait des apports externes provenant du bassin versant par les tributaires ou les eaux

souterraines. L'impact des variables environnementales et limnologiques a également été étudié, notamment en observant si les différences entre les systèmes expliquaient les variations de Hg, ou si des saisons aux conditions différentes avaient un impact.

Le deuxième sous-objectif consistait à évaluer le rôle du C et de la matière organique dans les dynamiques du Hg. Cet objectif est en lien avec des recherches récentes qui ont démontré que le MeHg se lie davantage à la MOD d'origine protéinique, algale et microbienne, alors que le THg se lie plutôt à la MOD terrestre et humique. Sachant que l'inondation fait à la fois augmenter les concentrations de Hg et varier la composition de la MOD, nous voulions vérifier si la relation entre ces deux variables changerait à l'intérieur de nos réservoirs et si l'on pourrait retrouver les mêmes corrélations à travers les systèmes naturels avoisinants.

Finalement, le dernier sous-objectif consistait à étudier l'effet des patrons hydrologiques et saisonniers à grande échelle sur les dynamiques couplées du Hg et du C et d'observer comment ceux-ci variaient au courant d'une même année (c.-à-d. leur mobilisation et leurs transformations dans un gradient amont-aval). Des patrons hydrologiques de l'amont vers l'aval et les changements dans les différentes formes du mercure et du carbone à travers les campagnes de juin et août 2017 ont également servi à répondre à cet objectif. À une plus grande échelle, ainsi qu'au niveau local, nous nous attendions à ce que la MOD protéinique, davantage transformée, soit corrélée avec les concentrations de MeHg et qu'elles augmentent en progressant vers l'aval. Considérant le nombre élevé de grands barrages qui seront érigés dans les années à venir, les résultats de notre étude permettront de mieux comprendre le rôle des réservoirs dans les dynamiques du mercure et comment les variables environnementales, affectées par l'inondation, joueront un rôle dans les exportations de MeHg des réservoirs, affectant la bioaccumulation dans la faune aquatique dans les milieux côtiers, mais aussi dans les réservoirs eux-mêmes.

Chapitre 2 : Mobilisation et transformation du mercure à travers une rivière harnachée liées aux transformations du carbone et à l'hydrologie

Contribution des co-auteurs à l'article

L'article du Chapitre II du mémoire a été réalisé grâce aux contributions des différents auteurs, énumérées ci-bas :

de Bonville, J., Amyot, M., del Giorgio, P. Tremblay, A., Bilodeau, F., Ponton, D.E., Lapierre, J.-F. Mobilization and transformation of mercury across a dammed boreal river is linked to carbon processing and hydrology, Water Resources Research, article en préparation.

- de Bonville, J. : Conception du projet d'étude, échantillonnage, analyse des échantillons, traitement des données, rédaction initiale et finale
- Amyot, M. : Conception du projet d'étude, logistique de laboratoire et de terrain, rédaction finale, supervision
- del Giorgio, P. : Conception du projet d'étude, logistique de terrain, participation à l'échantillonnage, révision de la version finale
- Tremblay, A. : Logistique de terrain, Révision de la version finale, partenaire industriel (Conseiller environnement – milieux aquatique, Direction environnement, Hydro-Québec)
- Bilodeau, F. : Logistique de terrain, Révision de la version finale, partenaire industriel (Chargé de programme – mercure, Direction environnement, Hydro-Québec)
- Ponton, D.E. : Participation à l'échantillonnage, révision de la version finale
- Lapierre, J.-F. : Conception du projet d'étude, logistique de laboratoire et de terrain, participation à l'échantillonnage, rédaction finale, supervision

Mobilization and transformation of mercury across a dammed boreal river are linked to carbon processing and hydrology

Jérémy de Bonville¹, Marc Amyot¹, Paul del Giorgio², Alain Tremblay³, François Bilodeau³,
Dominic E. Ponton¹, Jean-François Lapierre^{1*}

¹ Groupe interuniversitaire en limnologie et en environnement aquatique (GRIL), Département de sciences biologiques, Université de Montréal, Pavillon Marie-Victorin, 90 Vincent d'Indy, Montréal, QC H2V 2S9, Canada

² Groupe interuniversitaire en limnologie et en environnement aquatique (GRIL), Département des sciences biologiques, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, Succursale Centre- Ville, Montréal, QC H3C 3P8, Canada Montréal, QC, Canada

³ Hydro-Québec, Unité Expertise – Environnement naturel et humain, Montréal, QC, Canada

2.1 Abstract

Hydroelectric reservoirs are known to affect the cycling of mercury and carbon following the flooding of terrestrial organic matter, which can lead to environmental concerns at local and broader spatial scales. We explored the covariation of mercury (Hg) and carbon (C) functional pools in natural and dammed aquatic ecosystems of the Romaine River watershed, a recently built hydroelectric reservoir complex in Northern Quebec, Canada, to understand how the fate of these elements varies across systems with contrasting hydrology and environmental conditions. We found that total Hg (THg) concentrations in the water were relatively stable, whereas MeHg concentrations and proportions tended to increase along the consecutive reservoirs. While THg was related to total and terrestrial pools of dissolved organic carbon (DOC), MeHg was not strongly related to DOC but rather linked to surface concentrations of CO₂. These values can act as a proxy of cumulative organic matter processing in prior seasons (e.g. under ice) and in shallow bays, deep portions and sediments of the river main channel. This suggests that the studied reservoirs acted more as transformation sites for already present Hg rather than as mobilizers of new Hg, and that reservoirs are highly connected systems through space and time as processes occurring hundreds of kilometers upstream and months prior can affect Hg and C dynamics across the whole system.

2.2 Key points

1. Connected reservoirs undergoing flooding showed an increase in methylmercury concentrations but stable total mercury concentrations
2. MeHg is linked to CO₂ in surface waters, peaking in spring, consistent with accumulation and production in the winter under the ice cover
3. MeHg patterns were linked to signs of biological processing occurring months prior, and kilometers upstream

2.3 Introduction

Over 30 000 dams have been built over the past half-century, affecting nearly 20% of the global annual runoff from rivers (Zhou et al., 2015) and over 60% of rivers longer than 1000 km (Grill et al., 2019). The flooding of soil following dam construction is associated with environmental issues such as the transformation of mercury (Hg) into the neurotoxin methylmercury (MeHg) as well as an increase in carbon processing and subsequent greenhouse gas (GHG) emissions, which result from the remobilization and degradation of organic matter (Mucci et al., 2008; Teodoru et al., 2012; Wang & Zhang, 2013). Globally, rivers export about $27 \pm 13 \text{ Mmol a}^{-1}$ of Hg (Amos et al., 2014), with recent increases observed in the Northern Pacific from Asian watersheds where a large percentage of water is retained by reservoirs (Lehner et al., 2011), and outputs from reservoirs also have a potential impact on downstream fish mercury levels (Mason et al., 1994; Anderson, 2011; Kasper et al., 2014; Li et al., 2017). Thus, increasing damming activity could enhance mercury and carbon fluxes globally, but the role of reservoirs as either sources of new mercury versus reactors for the methylation of already present mercury, as well as potential links between the mercury and carbon cycles, remains unclear in these transformed systems.

Impounding a river causes a shift from a lotic system to one sharing more similarities with a lentic system, modifying most environmental variables from the ecosystem. In particular, the reduction of the natural flow of the river favours particle settling, accumulation of sediments, diminishes turbidity and increases light penetration in the water column, affecting primary production and nutrient cycling (Friedl & Wüest, 2002). Furthermore, river impoundment may stimulate different microbial pathways compared to pre-dammed conditions, by providing newly anoxic environments and promote inputs of fresh organic matter (OM) from flooded soil that can be degraded in the water (Gilmour & Henry, 1991; Hall et al., 2005; Bravo et al., 2010). Damming also leads to an increase in sedimentation rates (Poff & Hart, 2002), which can trap Hg from the water column and potentially stimulate Hg transformation by sediment microbial communities (Hall et al., 2005; Bravo et al., 2010). Several environmental factors favor Hg methylation, including lower pH, warmer water temperatures, as well as redox potential and nutrient availability (Ullrich et al., 2001), and these conditions may be enhanced following flooding (Friedl & Wüest, 2002). Hence, inorganic mercury (Hg(II)) that was previously stored

in soils and sediments may be mobilized to the aquatic environment, where it can be methylated by different microorganisms including methanogens, and iron and sulfate-reducing bacteria (Compeau & Bartha, 1985; Fleming et al., 2006; Hamelin et al., 2011; Bravo et al., 2018). It was also shown that fluxes of other metals, such as Iron (Fe) and Manganese (Mn) at the sediment-water interface were at their highest in suboxic or anoxic conditions (Pakhomova et al., 2007) and related to Hg and MeHg mobilization in lakes (Chadwick et al., 2006). Furthermore, Hg concentrations in a river's surface water previously presented a correlation with Mn and Fe concentrations (Quémerais et al., 1998). This suggests that the redox conditions promoting Mn and Fe fluxes from the sediments to the water column may also promote the release of MeHg.

The effects of flooding on Hg cycling can also affect C cycling through different biogeochemical pathways. Following the degradation of flooded vegetation, the newly imported organic C can be mineralized to carbon dioxide (CO₂) in the water, or transformed to methane (CH₄) in anoxic sediments or deeper parts of the water column, leading to the emission of greenhouse gases (GHG) to the atmosphere (Teodoru et al., 2012). Research conducted on flooded reservoirs have shown that the system may switch from being a C sink to a source, concurrent with increases of MeHg exports up to several orders of magnitude with effects lasting up to three decades (Kelly et al., 1997; Li et al., 2013). Recent studies have further demonstrated that dissolved organic matter (DOM) composition played a key role in the formation of MeHg, where microbial- and algal-derived DOM were associated with higher methylation rates within the system hence to higher MeHg concentrations (Bravo et al., 2017; Herrero Ortega et al., 2018). Total mercury (THg) inputs, on the other hand, were mostly associated with terrestrially derived DOM as they bind sulfur sites and have been shown to travel together (Grigal, 2002; Bravo et al., 2018). Therefore, current evidence suggests that flooding may concurrently alter biogeochemical transformations of Hg and C.

At the watershed level, hydrological pathways, water retention times, and timing of peak discharge may affect Hg dynamics in reservoirs. Indeed, altering the established river continuum with damming creates new conditions in terms of water chemistry, flow and thermal regime (McCartney, 2009). In most freshwater systems, much of the Hg dynamics depend on local production, hence on local processing and environmental conditions that vary between different systems (Ullrich et al., 2001; Celo et al., 2006; Paranjape & Hall, 2017). However,

reservoirs are highly connected systems influenced by landscape processes as well as by upstream mobilization and transformation of Hg and C. For example, concentrations of MeHg can increase across a series of connected reservoirs, especially in systems with high residence times and where hypolimnia form and may become anoxic (Zhao et al., 2017), while THg remains stable or even decreases due to sedimentation that counterbalances new inputs (Hongmei et al., 2008; Bravo et al., 2010). If the system residence time is long enough, processes occurring weeks to months prior to sampling may be important for Hg dynamics along the reservoir sequence.

In cold climates, harnessed rivers may be covered by ice during the winter, preventing the water column from being re-oxygenated, which may promote anaerobic processes such as Hg methylation and methanogenesis. Few studies have explored microbial activity under ice in large systems, but the ones that exist have found significant carbon processing that may lead to an accumulation of CO₂ and CH₄ that is significant for yearly carbon budgets (Striegl & Michmerhuizen, 1998; Ducharme-Riel et al., 2015). Anoxic conditions at the sediment-water interface as well as in the water column has been shown to promote MeHg fluxes from the sediments to the water column in lakes (Feyte et al., 2012). Thus, changes in the gas exchanges linked to seasonality and depth may be a potential pathway through which damming could affect the Hg and C dynamics in a series of consecutive reservoirs in boreal climates.

In this context, our main goals were to 1) understand the environmental and hydrological controls on Hg (MeHg and THg) distribution through a dammed watershed, as well as to 2) determine the role of carbon processing in explaining Hg dynamics, to, ultimately, 3) estimate the relative importance of within-reservoir vs surrounding landscape and upstream processes on whole watershed Hg dynamics. To do so we studied a large river in boreal Quebec that is dammed for hydro-electricity production. Three major reservoirs have been flooded since 2014 while the fourth is expected in 2020 for a total projected capacity of 1550 MW. Considering over 800 large dams with a capacity over 100 MW are either planned or being built worldwide (Zarfl et al., 2014), this system represents an ideal setting for a “natural experiment” to better understand the links between mercury and carbon processing under contrasting environmental, hydrological and climatic conditions.

2.4 Material and methods

2.4.1 Study sites and sampling period

Our study was conducted in the Romaine river watershed in the boreal region of Quebec, Canada (50.3°N, 63.8°W), where we repeatedly sampled between 50 and 80 sites in a sequence of three reservoirs as well as tributaries, lakes, groundwater and the upstream and downstream portions of the river (Figure 2.1) in June 2017 and August 2016, 2017 and 2018. The river is approximately 450 km long and its catchment area is 14 470 km². For most of its length, it flows partially confined within steep valley walls reaching 300 m above valley bottom, limiting the flooded area compared to other reservoirs in similar climate. Upon completion and at maximum capacity, the total reservoir area will be 279 km², accounting for less than 2 % of the total watershed area (Hydro-Québec, 2018). Mean annual temperature (MAT) in the area is 1 °C and mean annual precipitations (MAP) is 1030 mm in its southern portion, closer to sea, whereas in the northern portion of the river MAT is -3 °C and MAP is 852 mm (30y averages, data publicly available at Environment Canada). In 2017, the Romaine flowed into the St. Lawrence River estuary with a mean annual flow of 353 m³ s⁻¹ with values over 1000 m³ s⁻¹ during spring melt, usually occurring in May, and presented a few irregular peaks in flow values in the winter due to energy demand and production (Hydro-Québec, 2018). Since 2009, the river hydrology has been altered by the construction of four hydroelectric dams which have been flooded in the following sequence: Romaine-2 (R2; 2014), Romaine-1 (R1; 2015), Romaine-3 (R3; 2017). The last one, Romaine-4 (R4), is planned for 2020. We thus focused our reservoir sampling in R2 and R1 because at the time of sampling there were large amounts of floating trees in R3 that limited accessibility. Reservoir sites can be distinguished in two types; 1) bays, corresponding to flooded valley bottoms where the water column is shallower, with soil rather than sediment at the bottom, and 2) the main channel which is deeper and associated with a lower water residence time due to higher flow velocity of the river.

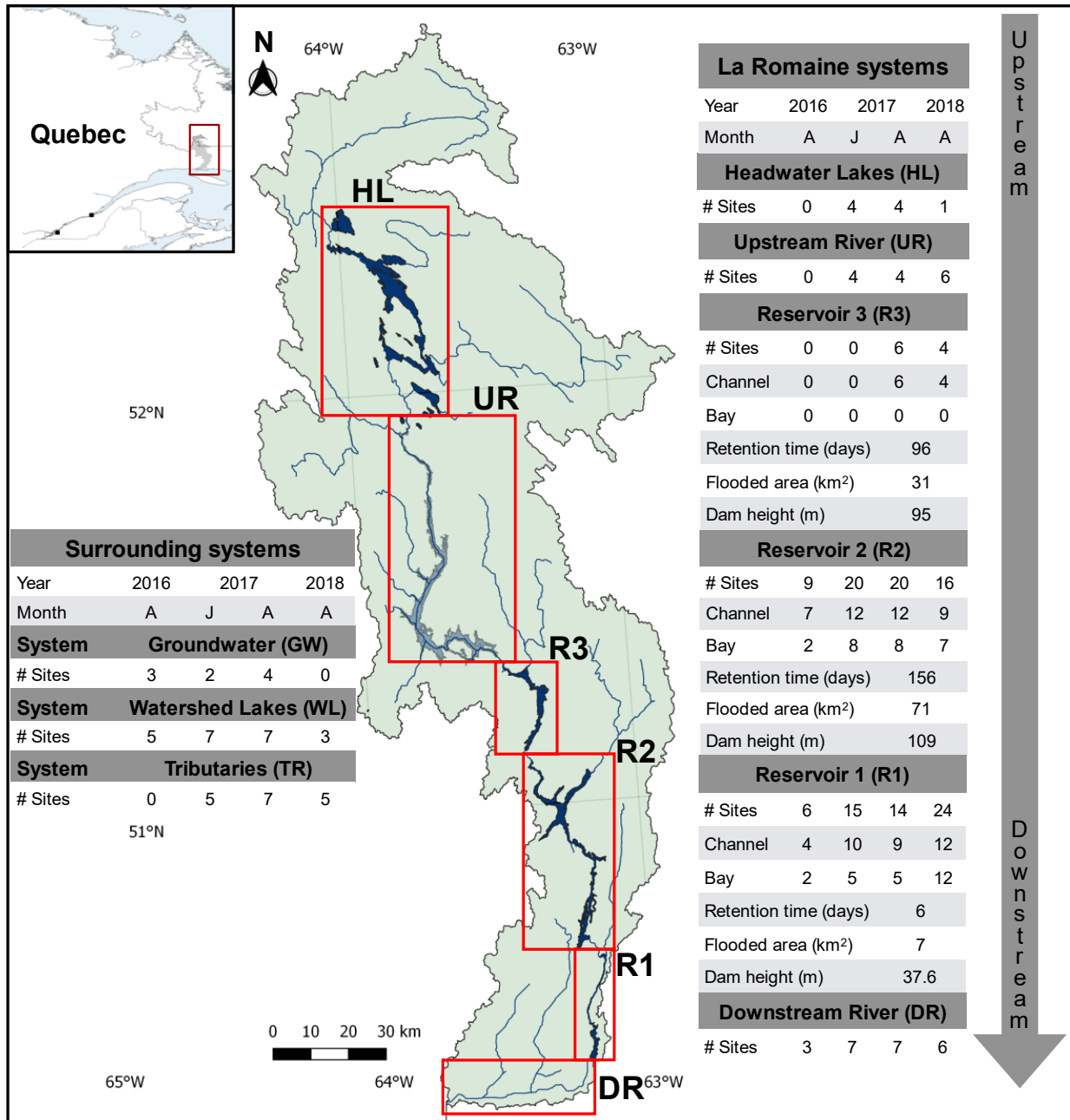


Figure 2.1. Map of the Romaine River watershed in boreal Québec, Canada. In the rectangles are shown the sampled systems from the headwater lakes (HL) to the downstream river (DR). Sampled reservoirs are shown from R1 to R3, the fourth reservoir is represented as the upstream river (UR), since it has yet to be flooded. Groundwater (GW), watershed lakes (WL) and tributaries (TR) are not shown, but were sampled in the watershed close to DR, R1 and R2. Tables show the number of sites sampled for all 4 campaigns as well as the water retention time, flooded area and dam height for the reservoirs (Map drawn by F. Rust, 2019).

2.4.2 Water chemistry sampling

Most reservoir samples were taken from a non-metallic Zodiac boat. Water was collected 30 cm below the surface using Teflon tubing attached to a peristaltic pump. Prior to sample collection, the tubing was washed by flushing dissolved hydrochloric acid (10% volume/volume (v/v)), Milli-Q water and site water for at least 2 minutes. Filtered water samples were collected as duplicates using an in-line Whatman 0.45 μm filtration capsule attached to the tubing. Plastic piezometers were sampled using a peristaltic pump with Teflon tubing for groundwater sampling. Samples > 200 km upstream of the river's mouth were taken as grab samples from a floatplane in the reservoir and upstream lakes that feed the river. We followed the clean hands, dirty hands sampling protocol to avoid any contamination by trace metals (St. Louis et al., 1994). Grab samples were filtered in the lab on a 0.45 μm polycarbonate membrane mounted on an acid (10% HCl) washed Teflon filtration tower on the same day. The tower was rinsed with HCl (10%) and MilliQ water between each site. For both methods, field and lab blanks were taken to identify potential contamination; blanks were consistently below the detection limit (0.01 ng L⁻¹) for MeHg. Following collection and filtration, samples were preserved in the lab using ultrapure hydrochloric acid to reach a 0.4 % (v/v) final concentration and kept in the dark in a 4 °C refrigerator for subsequent analysis.

Following the same protocol, we collected samples for total phosphorus (TP) and nitrogen (TN) as well as filtered water for dissolved organic carbon (DOC) and colored and fluorescent dissolved organic matter (CDOM and FDOM, respectively) in acid-washed 125 mL HDPE bottles and 40 mL amber vials respectively using the peristaltic pump. We used a multiparameter probe (YellowSpring Instruments, OH) to measure temperature, pH, and dissolved oxygen (DO), and total depth was obtained with a depth sounder (Hondex). The probe was calibrated daily for pH and DO. Surface water CO₂ partial pressure (pCO₂ in μatm) and CH₄ partial pressure (pCH₄ in μatm) were obtained using the headspace equilibrium technique, based on the methods and equation described by Campeau et al. (2014). Gas filled aluminum bags were analyzed on the same day they were sampled using an ultraportable greenhouse gas analyzer (UGGA, Los Gatos Research).

2.4.3 Chemical analyses

Preserved water samples were analyzed for dissolved total mercury following the US EPA 1631 protocol with a Tekran 2600 cold-vapor atomic fluorescence spectrometer (CVAFS) (U.S. Environmental Protection Agency, 2002). Briefly, samples were exposed to bromine monochloride (BrCl) for oxidation and tin chloride (SnCl₂) for reduction before volatile Hg(0) collection onto a gold trap following argon-purging. Total mercury concentration was then detected into the CVAFS after a second gold trap amalgamation. Analytical field duplicates were processed for each sample with an average relative standard deviation (RSD) of 6.7 % with values ranging from 0.75 to 10.71 ng L⁻¹.

Analyses for dissolved methylmercury concentrations were based on the 1630 EPA protocol using a Tekran 2700 CVAFS for distilled samples to remove organic matter and sulfide residues (U.S. Environmental Protection Agency, 2001). Sodium tetraethylborate (NaB(Et)₄) was added to help form two volatile mercury species (methyl-ethyl mercury and diethylmercury). The water sample was argon-purged to liberate the volatile species which were then separated through a gas chromatograph (GC) in the Tekran instrument. Methylmercury was ultimately detected into the cell of the CVAFS. We ran analytical field duplicates that yielded an RSD of 15.5% for the totality of the samples with values ranging from 0.01 to 0.31 ng L⁻¹. THg and MeHg analyses respected the criteria of the Canadian Association for Laboratory Accreditation (CALA) proficiency testing program.

Nutrients were analyzed in duplicates for unfiltered samples for the June and August 2017 campaigns. Total nitrogen (TN) concentrations were measured using a flow injection analyser (Lachat QuikChem 8000) and total phosphorus (TP) concentrations were measured using a segmented flow analyser (Astoria 2). Average concentrations of analytical field duplicates were used for this study.

Metal concentrations in water were quantified by ICP-(QQQ)-MS/MS (8900 Agilent equipped with an SPS 4 auto-sampler, a quartz spray chamber, and a glass concentric nebulizer with a nickel interface cone, and the He mode was used. Multi-element standards (10 µg/cm³, Agilent #8500–6940) were calibrated in a 2.0% HNO₃ matrix (grade Omnitrace Ultra, EMD) with the range of 0.0–50 mg/m³ (metals).

2.4.4 Dissolved organic matter analysis

Water samples for DOC were analyzed using an Aurora 1030W TOC Analyzer. Absorbance spectra (190-900 nm) for DOM samples were measured with a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer whereas 3D fluorescence scans were measured with a Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Agilent Technologies). Emission-excitation matrices were obtained for emission from 240 to 600 by 2 nm increments at excitation 230-450 nm, 5 nm increments using a 1 cm quartz cell. Optical analyses were conducted in the week following the sampling campaign, typically within 2 weeks from collection. Data was corrected for instrument bias, inner filter effect and Raman scattering prior to parallel factor analysis (PARAFAC) in Matlab using the script from Labrie et al. (https://github.com/RichardLaBrie/paRafac_correction), based on Murphy et al. (2010). 81 additional samples were collected by another team and fluorescence measurements were performed on a Shimadzu RF5301 PC. We developed a correction matrix to ensure samples from both instruments were comparable (Figures A.I, A.II).

2.4.5 Statistical analyses

Statistical analyses and figures were made with R Studio (R version 3.4.1) using the ggplot2 and factoextra (for the PCA) packages. For sites where all variables were sampled ($n = 96$), we performed a principal component analyses on centered and scaled data. Differences between the bay and channel sections of the reservoirs were tested using a Welch two sample t-test for both THg and MeHg concentrations. Data were transformed if necessary to meet normality and homoscedasticity assumptions. The non-parametric Wilcoxon rank sum test was used in cases where data were not normally distributed, such as when we compared the percentage of THg that is MeHg (%MeHg) between natural and flooded systems and between campaigns.. Geometrical means and standard deviation were calculated for most variables among sampling campaign ($GM \pm SD$).

We developed a PARAFAC model in Matlab 8.2 to quantify the different components of the fluorescent DOM in our study sites. This model included samples from this study as well as additional river and lake samples from temperate aquatic ecosystems of Quebec (1078

samples total) and was developed following the procedure described in Lapierre & del Giorgio (2014).

2.5 Results

2.5.1 Intersystem variability in environmental properties

We found strong spatial and temporal variability in environmental conditions across natural and dammed environments that could affect Hg and C cycling. Total depth of the water column at the sampling sites was generally less than 10 m for the upstream river (UR), downstream river (DR), tributaries (TR) and bays, with the exception of the reservoir 2 bays (R2B), as this reservoir has the highest dam (109 m) and a deeper water column was created following flooding. Lakes and the channel section were deeper, especially in the channel of R2 (R2C) where depths could reach over 80 m.

For chemical analyses, we focused on the 2017 campaigns because in this year we could compare Spring and Summer conditions and because there was little interannual variation. Oxygen remained close to saturation in natural systems but tended to decrease in flooded areas, mostly in shallow bays (Table 1). Total nutrient concentrations tended to increase from upstream to downstream, with the highest values found in the bays of R1 (R1B) and some tributaries (TR) for both TP and TN, which ranged from 4.2-26.5 and 32-435 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. DOC concentrations and pH were relatively stable across the reservoirs and averaged $5.8 \pm 1.1 \text{ mg L}^{-1}$ and 5.6 ± 0.6 , respectively. However, tributaries ($11.2 \pm 6.1 \text{ mg L}^{-1}$) and groundwater ($20.0 \pm 6.4 \text{ mg L}^{-1}$) sites had higher and more variable DOC concentrations.

divided in channel (C) and bays (B) and surrounding systems from the watershed (Watershed lakes (WL), Tributaries (TR), headwater lakes (HL), upstream and downstream river (UR, DR)) for the June and August 2017 campaigns. Shown in the cells are the means of each variable for the sampled sites of each system with the standard deviation. In brackets are the minimum and maximum values. Systems where the number of sites (n) is not separated between June and August means that the same number of sites was sampled twice. R3 was not sampled in June for safety purposes as the reservoir was being flooded and floating trees were blocking the way. Headwater lakes could not be sampled for DO in August due to logistic reasons.

Table 1. Limnological properties of surface waters of sampled sites from three reservoirs of the Romaine river (R1, R2, R3)

System	Water temperature (°C)		Total depth (m)		pH		% Dissolved oxygen (% DO)		Dissolved organic carbon (DOC) (mg L ⁻¹)		Total phosphorus (TP) (µg L ⁻¹)		Total nitrogen (TN) (mg L ⁻¹)	
	June	August	June	August	June	August	June	August	June	August	June	August	June	August
WL	10.51±3.29 (4.58-13.32)	18.18±0.66 (17.51-19.51)	32.6±29.8 (0.8-77.2)	28.5±21.9 (5.8-64.4)	5.5±0.3 (5.0-5.9)	5.2±0.1 (5.0-5.4)	105.0±4.1 (99.3-109.5)	95.2±4.1 (87.2-99.6)	5.22±0.48 (5.94-6.51)	5.56±0.73 (4.73-6.51)	6.9±2.7 (4.2-11.8)	5.8±1.1 (4.3-7.9)	93.9±50.1 (42.6-185.1)	148.4±42.9 (118.7-222)
TR	11.71±0.41 (11.34-12.38)	14.65±2.02 (11.4-16.9)	1.5±2.0 (0.3-5)	1.7±1.5 (0.5-3.9)	5.6±0.6 (4.9-6.5)	4.7±0.7 (3.8-5.6)	107.4±18.7 (91.7-138.2)	101.2±12.6 (78.6-115.6)	7.15±2.76 (4.79-11.67)	13.81±7.01 (4.73-25)	11.1±1.7 (9.6-13.6)	10.6±3.3 (6.4-14.3)	340.7±82.7 (238.2-435.0)	295.3±85.9 (214.3-415.4)
HL	10.65±2.24 (8.16-13.23)	17.00±0.55 (16.52-17.78)	7.4±7.5 (1.7-17.9)	5.3±3.9 (1.2-9.2)	5.5±0.4 (5.2-6.0)	5.7±0.4 (5.3-6.4)	116.0±20.2 (102.5-145.9)	-	6.25±0.28 (5.94-6.51)	5.79±0.38 (5.58-6.35)	9.4±1.8 (7.6-11.9)	8.9±0.8 (7.9-9.9)	59.7±19.8 (46.9-89.1)	156.6±24.7 (139.0-193.0)
UR	10.40±1.22 (8.87-11.52)	16.21±0.53 (15.79-16.98)	4.7±2.0 (2.6-6.7)	2.4±0.7 (1.6-3.3)	5.6±0.2 (5.4-5.8)	5.7±0.2 (5.5-5.8)	102.8±1.3 (10.1.5-104.6)	99.6±1.33 (98.8-101.6)	6.35±0.12 (6.28-6.52)	5.92±0.39 (5.62-6.5)	8.2±0.8 (7.7-9.4)	8.2±0.8 (7.5-9.3)	49.6±9.0 (39.7-61.5)	131.5±9.1 (120.0-140.6)
R3C	-	17.58±0.42 (17.15-18.21)	-	44.6±21.7 (11.6-67.9)	-	5.7±0.4 (5.3-6.1)	-	96.6±2.9 (91.1-99.9)	-	5.86±0.04 (5.82-5.91)	-	10.8±1.0 (9.7-12.3)	-	153.8±8.3 (143.3-166.0)
R2C	5.75±1.85 (3.66-9.66)	18.10±0.71 (16.61-19.3)	50.6±26.7 (10.8- >80)	55.7±19.1 (16.7- >80)	5.6±0.4 (4.9-6.1)	5.4±0.3 (5.0-6.2)	91.4±12.9 (70.6-110.2)	99.8±5.4 (93-113.2)	5.64±0.81 (3.93-6.86)	5.73±0.14 (5.47-5.93)	11.6±1.7 (8.9-14.7)	9.0±2.0 (5.9-12.4)	146.0±132.1 (32.0-325.9)	155.0±20.9 (124.4-201.9)
R2B	7.80±2.34 (3.88-11.83)	18.39±0.6 (17.5-19)	21.7±24.3 (2.1-66.4)	21.7±20.1 (6.3-61.2)	5.6±0.4 (4.9-6.1)	6.1±1.0 (5.4-8.1)	87.4±8.0 (76.3-102.6)	98.6±4.0 (91.4-104.3)	5.68±1.02 (4.73-7.83)	5.73±0.23 (5.42-6.05)	11.2±2.9 (8.5-17.3)	8.3±4.0 (5.2-17.5)	229.8±125.1 (32.4-376.0)	187.5±75.7 (136.4-365.2)
R1C	6.25±1.27 (4.59-9.16)	14.38±0.57 (13.7-15.4)	11.5±9.0 (1.9-30)	10.7±7.7 (2-25.4)	5.9±0.5 (5.2-7.0)	5.3±0.6 (4.6-6.6)	75.6±17.0 (47.0-97.8)	98.3±5.4 (91.2-104.4)	5.29±0.22 (5.11-5.71)	6.24±0.34 (5.81-7.02)	11.9±4.0 (9.5-21.7)	7.0±0.8 (5.8-8.1)	289.9±95.5 (83.0-375.4)	178.3±023.6 (146.8-219.7)
R1B	9.80±1.27 (7.57-10.6)	16.63±1.83 (13.9-19.6)	6.2±7.4 (1.3-18.6)	3.3±1.3 (2.1-5.2)	6.3±0.8 (5.7-7.7)	5.1±0.4 (4.6-5.4)	91.6±4.8 (83.9-95.9)	81.8±36.2 (8.28-101.5)	5.2±0.58 (4.86-6.22)	8.75±3.37 (5.5-14.14)	12.6±2.7 (8.9-15.7)	13.5±7.6 (7.7-26.5)	326.6±127.2 (102.4-404.5)	274.7±91.5 (171.1-391.5)
DR	8.99±1.62 (7-11)	15.13±0.82 (14.09-16.30)	3.5±2.0 (0.8-7.1)	4.2±3.7 (0.7-9.9)	6.0±0.2 (5.7-6.2)	5.5±0.2 (5.2-5.7)	96.3±14.2 (73.2-110.3)	99.6±6.2 (90.3-113.4)	5.18±0.19 (4.93-5.52)	6.25±0.68 (5.77-7.71)	11.3±1.3 (10.1-13.8)	9.8±2.0 (7.0-13.4)	218.5±139.3 (65.3-369.7)	171.1±33.0 (131.0-222.9)

There were strong seasonal patterns in terms of the chemical and physical properties of the sampled systems. Water temperature was on average 8 °C lower in June (8.2 ± 2.8 °C) than August (16.5 ± 2.3 °C) across all sites, as the ice cover had just melted a few weeks prior to our June campaign. Reservoirs in June were especially cold, with temperatures occasionally < 4 °C, as opposed to August during which temperatures were always > 14 °C. Upstream to downstream trends for nutrients were similar between seasons. For example, TN concentrations increased 3-fold in June along the river gradient, with values going from less than $100 \mu\text{g L}^{-1}$ in upstream sites to over $300 \mu\text{g L}^{-1}$ in downstream reservoir bays. On average, reservoir concentrations were higher in June compared to August for both TN and TP. The percentage of dissolved oxygen was lower in the reservoirs, with a marked difference in June when natural sites had an average of 107.8 % and the average for flooded sites was 86.5 %. Values for August were relatively stable around 98 %, but values as low as 81.8 % were observed in one bay of R1 reservoir.

2.5.2 Patterns in MeHg concentrations along the reservoir series and between seasons

Overall, lower dissolved MeHg concentrations were found in non-impacted sites compared to flooded areas. Throughout the years, natural sites upstream of the reservoirs (UR) generally had low concentrations and showed small ranges of variation in MeHg concentrations ($0.05 \pm 0.03 \text{ ng L}^{-1}$; Figure 2.2a), with only one UR site over 0.1 ng L^{-1} . In contrast, we observed higher and more variable values in flooded areas ($0.12 \pm 0.06 \text{ ng L}^{-1}$) of the reservoir sequence at each year of sampling (Figure 2.2).

We observed similar spatial patterns in spring and summer conditions but temporal patterns differed. Concentrations were over 5 times higher in flooded areas during the spring compared to summer 2017 (Figure 2.2). June presented a higher peak concentration ($0.139 \pm 0.074 \text{ ng L}^{-1}$) observed in the R2 reservoir and concentrations were at their highest in the most downstream reservoir (R1) for all August campaigns.

2.5.2.1 Contrasting spatial and temporal patterns for total- vs methyl-mercury

THg concentrations showed no systematic variation between natural and flooded systems (Figure 2.2b) and remained stable through the series of reservoirs for a same year (Figure A.III); we found no significant differences among system types. Furthermore, Figure 2.2b shows a relatively narrow range for [THg], as opposed to [MeHg], which varied up to tenfold across systems. Combined with the strong increasing pattern for [MeHg] moving downstream, the absence of spatial patterns for [THg] resulted in a lack of relationship between these two forms of mercury across the systems (Figure 2.2b), suggesting a decoupling in the loadings or transformation of these two forms of Hg.

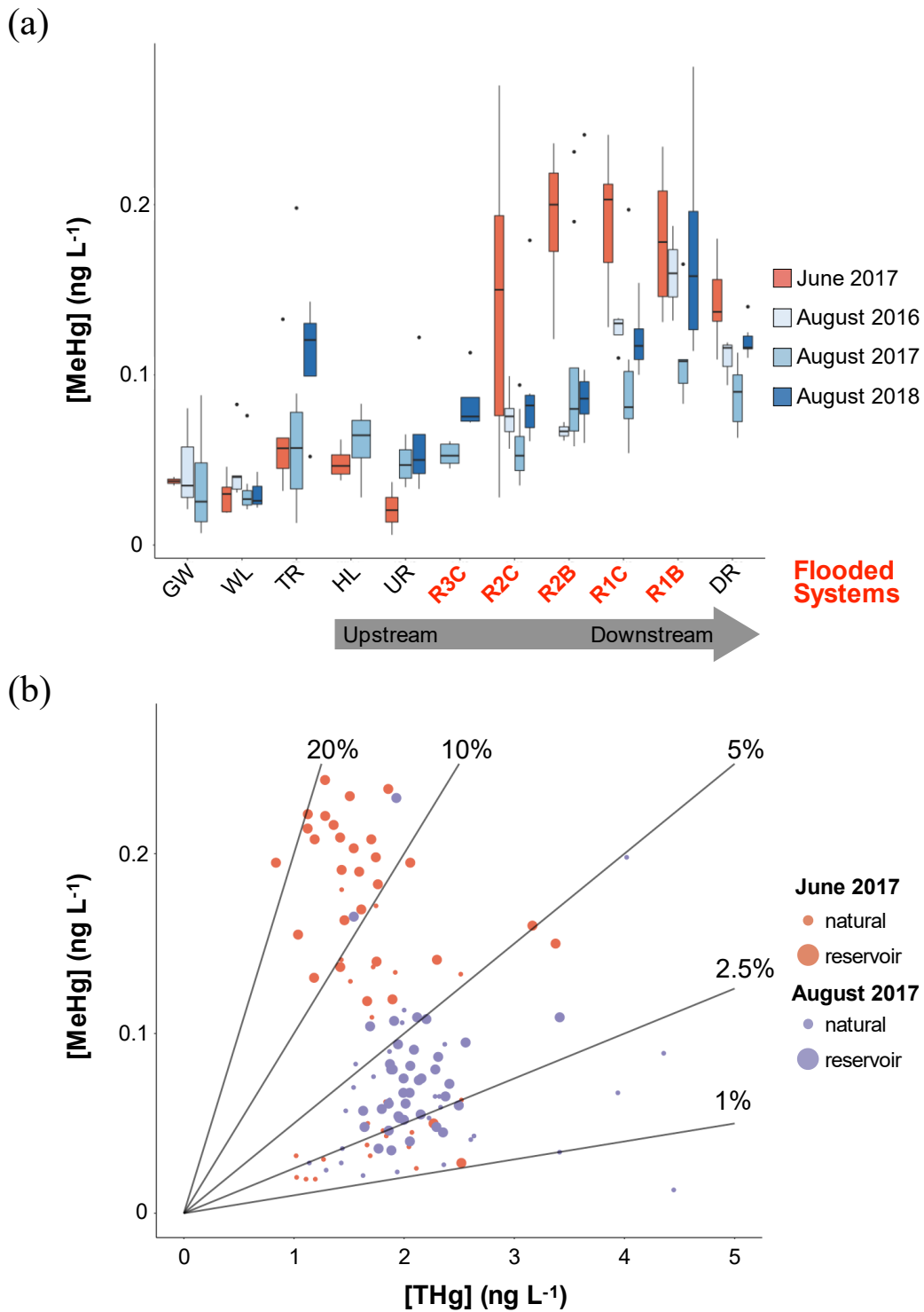


Figure 2.2. a) Boxplot representing dissolved methylmercury concentrations in ng L^{-1} across the non-flooded and flooded sites in the catchment of the Romaine River for the 2016, 2017 and 2018 campaigns where hinges represent the 25th, 50th and 75th percentiles starting from the bottom, whisker length is determined by $1.5 \times$ interquartile range (dots

are considered outliers). Site categories are broadly positioned on an upstream-downstream gradient b) Regression of the concentrations of MeHg as a function of THg for the two 2017 campaigns. Lines represent the % of THg as MeHg. Groundwater sites were not included in the correlation plot due to high THg values (average THg = 7.67 ng L⁻¹ for the two campaigns) and low MeHg values (0.037 ng L⁻¹ for the two campaigns), likely due to the presence of particles, which highly skewed the pattern. One tributary site sampled in August presenting an extreme value was also excluded (MeHg = 0.023 ng L⁻¹, THg = 9.71 ng L⁻¹). Abbreviations for the site are described in Figure 2.1.

There were little intra-reservoir patterns for THg and MeHg. Sites found in bays showed the highest concentrations for MeHg (but not THg; Figures 2.2a, A.III) in R1 and R2 reservoirs, but taken as a whole, there were no statistically different concentrations between bays and channels of reservoirs. Regarding temporal patterns, there were strong seasonal differences for both forms of Hg. In particular, for the same range of [THg] between seasons, [MeHg] was systematically higher in June compared to August in 2017 (Figure 2.2a). In June, [MeHg] represented between 10-20% of THg ($11.6 \pm 5.1\%$) and natural, undisturbed sites had significantly lower values ($4.4 \pm 3.3\%$) (Wilcoxon test : $p < 0.001$). Mean %MeHg for the month of August in flooded sites ($4.2 \pm 2.3\%$) and natural systems ($2.9 \pm 1.5\%$) were also significantly different (Wilcoxon test : $p = 0.012$), but values varied to a lesser extent. Flooded systems showed higher %MeHg in June (Wilcoxon test : $p < 0.001$), but natural sites were similar between both months (Wilcoxon test : $p = 0.22$). Overall, we found strong patterns in MeHg concentrations that were decoupled from THg concentrations, which resulted in significantly higher percentages of THg that were methylated in spring compared to summer (Figure 2.2b).

2.5.3 Hydrological and biogeochemical controls on MeHg concentrations

Contrary to our hypothesis, MeHg was inversely related to temperature, a trend in agreement with the higher concentrations and proportions of MeHg during the June sampling (Fig. 2.2). This pattern is apparent in a PCA that shows the overall relationships between mercury and dissolved organic carbon pools with environmental drivers (Figure 2.3). In particular, sites from June and August were scattered along the first axis, which was mostly driven by MeHg and %MeHg (negative scores on axis 1) and temperature (positive scores on

axis 1). The distribution of the sites along the second axis was driven by environmental variables, such as TP, pCH₄ (positive scores on axis 2) and pH and %DO (negative scores on axis 2, Figure 2.3).

Concentrations of THg were, as expected, related to concentrations of total and colored (i.e. CDOM) DOC representative of terrestrial sources. However, contrary to our expectations, there were no relationships between concentrations or proportions of MeHg with the concentrations or composition of DOC, as measured by fluorescence analyses. We quantified patterns in DOC composition using our PARAFAC model, which identified 5 components (Figure A.IV) corresponding to commonly identified humic or fulvic material with a dominant terrestrial origin (C1, C2, C4) and to microbial-derived or protein-like material associated to recent production on land or in the water (C3, C5) (Lapierre & del Giorgio, 2014; Wunsch et al., 2019). We found that THg co-varied with humic-like C2 and C4, as well as DOC. However, MeHg was not correlated with protein-like C3 and C5. The strongest association for MeHg concentrations and proportions was with pCO₂ (Figure 2.3), suggesting that there is indeed a coupling between the processing of Hg and C in the studied systems, but that this coupling was the most apparent with the gases rather than with the relative abundance of specific DOC pools.

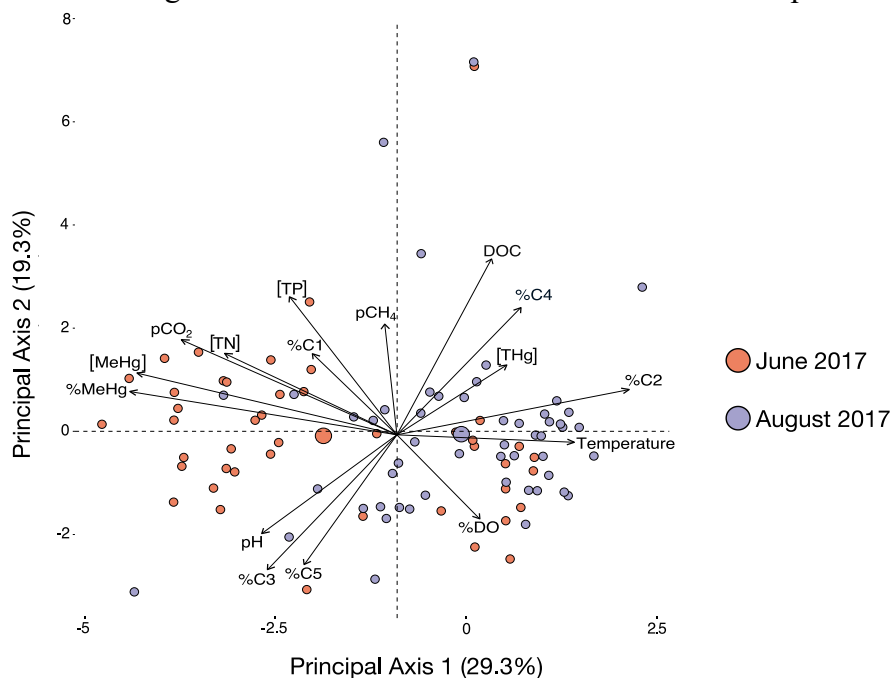


Figure 2.3. Principal component analysis (PCA) representing mercury (THg, MeHg and %MeHg) and carbon (DOC and %C1 to %C5 representing the relative proportion of each PARAFAC component) groups in relation to environmental conditions for the 2017 field

campaigns. Larger points denote the centroid of all sites for each campaign. Sample size for June is 44 and 52 for August. 44 sites (mostly upstream sites sampled from the floatplane) were excluded from the PCA as not all variables were systematically collected at each station.

2.5.4 Covariation of MeHg and pCO₂ across the reservoir complex

The spatial patterns for pCO₂ mirrored the spatial patterns for MeHg, sharply increasing entering the reservoir (Figure 2.4a). In June, natural and upstream pCO₂ values consistently remained < 1000 μatm (901.08 ± 147.11 μatm), but pCO₂ in R2C and R2B increased over 2000 μatm. A similar pattern was observed in August, but values were lower, and the peak concentrations were found further downstream in R1 (Figure 2.4a), similar to what has been observed for MeHg (Figure 2.2a). MeHg and pCO₂ were indeed strongly correlated across the natural and flooded systems ($R^2_{\text{adj}} = 0.57$, $p < 0.0001$), and this correlation holds for both seasons (Figure 2.4b).

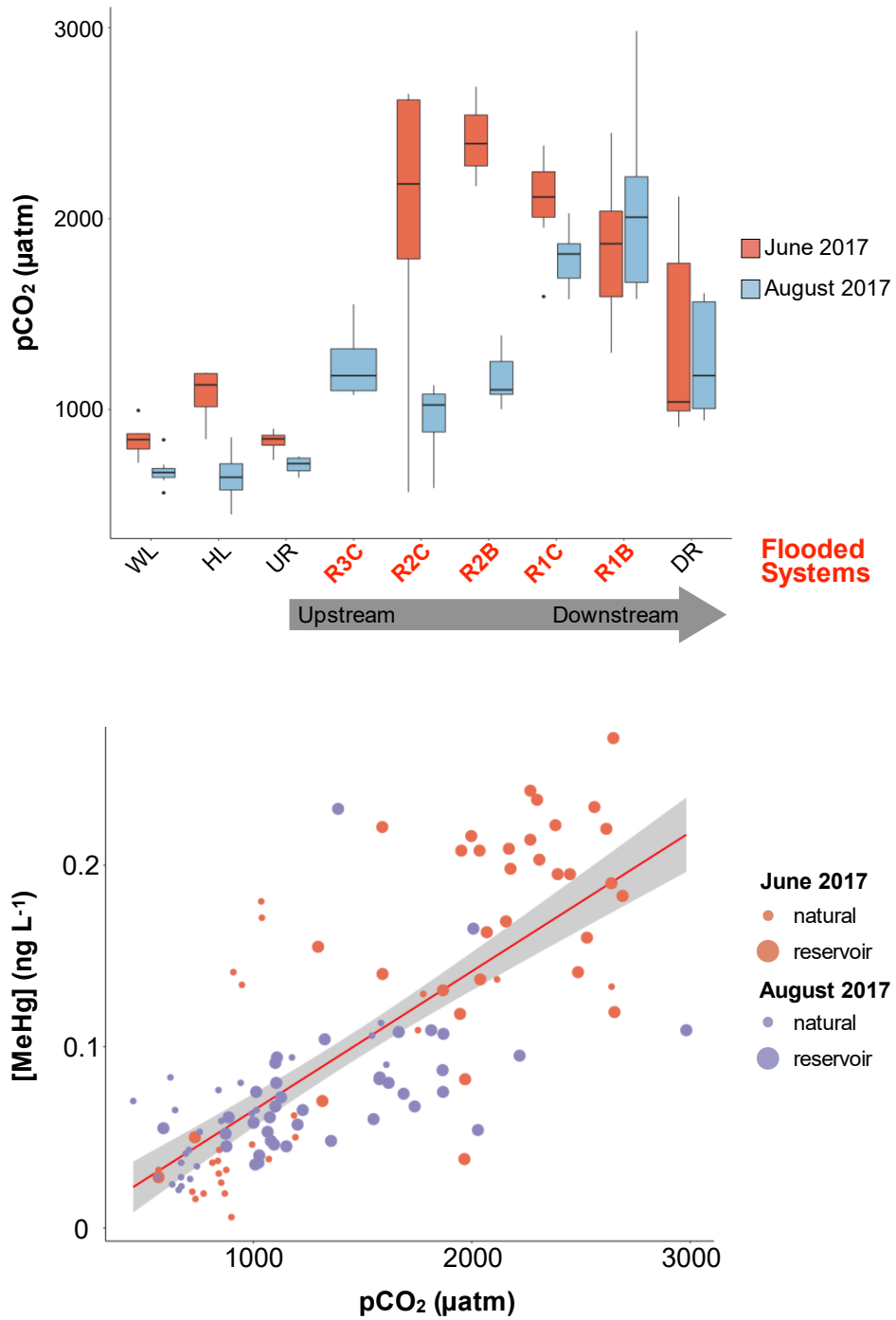


Figure 2.4. a) Surface water pCO₂ (µatm) through the aquatic continuum of the Romaine River. b) Regression between MeHg concentrations and pCO₂ for June and August 2017 in natural (n = 47 (June = 24, August = 23)) and flooded (n = 72 (June = 33, August = 39)) sites.

2.6 Discussion

2.6.1 The role of a boreal reservoir complex in the transformation vs mobilization of mercury

Contrary to our expectations, we found no observable pattern in THg distribution among system types or across the reservoir sequence. In boreal reservoirs in similar geographic settings, THg has been shown to be 1.5 times higher compared with pre-impoundment concentrations (Lucotte, Marc et al., 1999). THg rose by a 3-fold factor in the 6 months following flooding (Li et al., 2013) in a subtropical reservoir of the Wujiang river. It is possible that we missed the peak Hg increase in the R1 and R2 reservoirs, which were already 2 and 3 years old when we first sampled them. However, in 2017, we sampled the R3 reservoir only a few months following flooding, and we did not observe higher concentrations of THg. This was the case although there were considerable amounts of vegetation flooded, to a point where sampling was not possible in the downstream portions of R3 in 2017, close to the dam, because thousands of floating trees were blocking the way. Considering the steep slope surrounding the river and the low abundance of wetlands for our system, THg inputs due to flooding may be reduced (Mailman et al., 2006) compared to other systems in comparable climate. This is reflected by the low area that was flooded, in total (279 km²) and relative (2.2 %) terms compared to the whole catchment area. This either suggests that if there were initial peaks in THg following impoundment, concentrations in La Romaine rapidly decreased to natural ones, or more likely (given the lack of increase in R3 following impoundment), that damming did not lead to meaningful increase in dissolved THg in reservoirs in narrow steeply sided valleys with relatively small flooding areas.

Concentrations of MeHg, on the other hand, consistently increased from upstream to downstream. In particular, there was a notable increase averaging 2-fold entering the reservoirs, with an average of 5-fold increase for June specifically. This trend is similar to other studies worldwide where MeHg systematically increased in flooded areas (Kelly et al., 1997; Brigham et al., 2002; Coquer et al., 2003; St. Louis et al., 2004; Zhao et al., 2017) and from upstream to downstream (Zhao et al., 2017). For example, Kasper et al. (2014) observed concentrations of 0.11 – 0.18 ng L⁻¹, 0.5 km downstream from the reservoir, comparable to our range of measures

from the river stretch which collects water from the bottom waters of R1 ($0.06 - 0.18 \text{ ng L}^{-1}$), with the lowest and highest values recorded in August and June 2017, respectively. These trends have been explained by the fact that flooding leads to the formation of extensive hypolimnetic zones, where anoxia can develop and Hg is methylated (Kasper et al., 2014). Degradation of freshly flooded organic matter in anoxic sediments leads to Hg methylation (Hall et al., 2005; Roy et al., 2009a). Hypoxia or occasional anoxia close to the sediment-water interface can promote transport of mercury from the sediments to the water column (Feyte et al., 2012). Such conditions also affect the release of Mn and Fe from sediments (Pakhomova et al., 2007). In this study, Fe and Mn concentrations were correlated with each other and with pCO_2 and MeHg, both presenting higher values in June compared to August 2017 (Figure A.V). Thus, there were signs that anoxia may have developed locally or seasonally in our studied systems, leading to the methylation of Hg.

Concentrations of MeHg measured in our study system, however, remained on the lower end compared to various concentrations reported in the literature. For example, concentrations averaging $0.28 \pm 0.10 \text{ ng L}^{-1}$ have been observed in La Grande complex in boreal Quebec (Montgomery et al., 2000), and around 0.19 ng L^{-1} , in the Muskrat Falls reservoir in Newfoundland (Calder et al., 2016). High concentrations were found in the discharged water of a temperate reservoir in New Mexico, peaking at 1.14 ng L^{-1} in the summer, but surface water concentrations were generally lower and only reached 0.26 ng L^{-1} after the fall turnover (Canavan et al., 2000). In a tropical setting, MeHg concentrations downstream of the reservoir showed concentrations several fold higher ($0.5 - 0.6 \text{ ng L}^{-1}$) than those found in La Romaine, due to high THg concentrations combined with high proportion of MeHg ranging from 20-35 % (Coquer et al., 2003). Therefore, in a watershed with multiple reservoirs connected, we observed a gradual accumulation of MeHg once entering the reservoir sequence compared to surrounding natural systems, which presumably originated from the anoxic zones found in deep parts of the highly dynamic main channel and shallower hypolimnia of the flooded bays. However, given the steep catchment and boreal climate, MeHg concentrations remained in the lower end of the range observed in the reservoir literature.

The increase in MeHg along the reservoir sequence combined with the lack of spatial patterns for THg suggests a decoupling of the processes leading to the mobilization vs transformation of mercury in our study system. While previous studies have found consistent

positive correlations between MeHg and THg in natural (Kelly et al., 1995; MacMillan et al., 2015) and flooded systems (Montgomery et al., 2000; Roy et al., 2009; Bravo et al., 2010), we found no significant relationship between both pools of Hg, and concentrations and proportions of MeHg. Hence, in La Romaine, high MeHg concentrations are due to a higher proportion of methylated mercury for a similar THg pool (Figure 2.2). A comparable increase in %MeHg has been observed in dammed vs natural systems in other regions. For example, %MeHg in Quebec boreal reservoirs was higher on average (12 %) than in surrounding natural systems (3 %, Montgomery et al., 2000), and similar trends were observed in a tropical reservoir where the %MeHg in the bottom waters was around 20% compared to 1.0-1.7 % in surrounding rivers and of 1.8 % in surface waters (Coquer et al., 2003). The contrasting spatial patterns for MeHg vs THg may further be explained by the fact that, on top of promoting Hg methylation, reservoirs may contribute to enhanced THg sedimentation as it is mostly bound to particles, which settle close to dams, counterbalancing potential increase in THg remobilization. For example, in a recent study, THg levels diminished through a series of reservoirs, whereas MeHg increased with every consecutive reservoir (Zhao et al., 2017). Therefore, the fact that THg showed less variability in the Romaine reservoir continuum could be due to an equilibrium between sedimentation, inputs and its transformations, as seen by the increase in %MeHg in the reservoirs. Our results suggest that the main effects of a steep, boreal reservoir complex with low relative flooded area on the mercury cycle are mainly due to the transformation of the ambient Hg pool rather than on the mobilization of an additional Hg pool from land to water.

2.6.2 Linking functional pools of carbon and mercury across a boreal reservoir complex

Recent studies have found strong relationships between total DOM concentrations, and in particular, terrestrial DOM pools with THg concentrations (Bravo et al., 2018; Lavoie et al., 2019). Interestingly, when all sites were considered (including tributaries and groundwater that had higher values), we observed a slope of 0.28 ng/mg in the linear regression between THg and DOC, comparable to the average global slope identified in a recent meta-analysis for freshwater (Lavoie et al., 2019). We also observed an association between concentrations of DOC, DOM components C2 and C4 (identified in our PARAFAC model as humic-like DOM

presumably of terrestrial origin) and THg, suggesting that colored, terrestrial DOC is a good proxy for the loading of Hg in La Romaine watershed.

As opposed to THg, concentrations of MeHg showed unexpectedly weak relationships with environmental and DOM properties, as well as counter-intuitive seasonal patterns, being significantly higher in the colder June month of 2017 along the reservoir sequence. This is surprising since warmer temperature typically promotes higher methylation rates in natural systems (Ullrich et al., 2001; Paranjape & Hall, 2017), and exports of MeHg by hydroelectric reservoirs in other regions are typically at their highest during the Summer period (Canavan et al., 2000; Zhao et al., 2017). Moreover, we found no DOM quantity or quality variable related to MeHg concentrations or proportions. Excluding the tributary and groundwater sites, the range of variation for DOC concentrations throughout the reservoirs and surrounding systems (WL, HL, UR, DR) is relatively small for both months ($5.84 \pm 1.12 \text{ mg L}^{-1}$). Three bay sites only, in August, presented values over 10 mg L^{-1} ($10.05 - 14.14 \text{ mg L}^{-1}$) while other sites were always below 7.9 mg L^{-1} . Nonetheless, this is a narrow range compared to other studies that found a link between locally produced DOM and MeHg. For example, Bravo et al. (2018) observed DOC concentrations ranging from $0.9 - 18.5 \text{ mg L}^{-1}$ in streams, and Bravo et al. (2017) observed DOC concentrations ranging from $3.8 - 33.1 \text{ mg L}^{-1}$ in boreal lakes. Results from Lescord et al. (2018) also showed higher mean DOC concentrations in boreal ($\sim 10 \text{ mg L}^{-1}$) lakes and streams ($\sim 22.2 \text{ mg L}^{-1}$) with a large range for both lakes ($5.4 - 16.2$) and streams ($14.4 - 29.1 \text{ mg L}^{-1}$). They also found lower MeHg concentrations ($0.038 \pm 0.016 \text{ ng L}^{-1}$ in streams and $0.017 \pm 0.013 \text{ L}^{-1}$ in lakes) than in the natural systems sampled in our study, suggesting that higher DOC does not systematically lead to higher concentrations and proportions of MeHg. Therefore, as opposed to recent studies, we could not find a link between DOC composition and Hg speciation within the narrow DOC range observed in natural and dammed systems of the La Romaine River watershed.

Our findings suggest that other factors override the local environmental drivers of Hg methylation in our system. Although we did find evidence suggestive of local production in warm and shallow bays in August (Figure 2.2a), the overall seasonal pattern led to much stronger temporal patterns compared to intra-reservoir patterns. We found that the strongest predictor of MeHg concentrations and %MeHg was the partial pressure of CO_2 (pCO_2) rather than DOM concentrations or composition, temperature or any other environmental variable

typically associated to MeHg dynamics (Figures 2.3, 2.4). MeHg and pCO₂ followed the same spatial pattern for the Spring and Summer campaigns of 2017, where increases of MeHg concentrations were concurrent with spikes of CO₂ in the reservoirs. As for MeHg, pCO₂ showed strong upstream-downstream as well as inter-seasonal patterns, suggesting that it reflects a cumulative carbon processing through the reservoir sequence that surpasses CO₂ evasion, and that this carbon processing may have led to environmental conditions favorable for Hg methylation.

2.6.3 Dammed watersheds as connected systems in space and time

The flooding of large areas is known to create conditions that are prone for both GHG production and Hg methylation. Links between MeHg and GHG have previously been found in an experimental flooded area, as well as in small ponds and lakes in northern Canada (Kelly et al., 1997; MacMillan et al., 2015). Kelly et al. (1997) found that flooded vegetation in peatlands stimulated microbial production of CO₂ and CH₄ and that methylation of inorganic mercury increased. However we have not found any correlation between CH₄ and MeHg in surface waters, unlike other studies (MacMillan et al., 2015), possibly due to CH₄ being oxidized in CO₂ during its transport from the deep parts of the water column to surface waters (Bastviken et al., 2004; Barros et al., 2011). Therefore, in highly connected systems with higher retention time such as La Romaine it appears that accumulation through the reservoir sequence is more important than immediate, local production in explaining MeHg and GHG patterns at the whole system level.

This connectivity in space and time may explain the consistently higher concentrations in spring compared to summer of 2017. The spring sampling was conducted in early June which, in this region, corresponded to barely two weeks following ice-off. In another study on boreal reservoirs, one of the highest MeHg measurements was taken under the ice, in a peatland where the water became stagnant (Montgomery et al., 2000). Under ice cover, the water column becomes reduced and isolated from the atmosphere, which may lead to anoxia and stimulate the production of MeHg which can be flushed downstream upon snow melt. This is supported by the lower oxygen concentrations that have been observed in June vs August 2017 in the reservoirs (Table 1), as well as by the higher CO₂ concentrations in June (Figure 2.4b). While the oxygen levels in the reservoirs in June were far from being anoxic, lower concentrations

may reflect the mixing of deep anoxic waters with surface waters that would otherwise be rich in oxygen, as suggested by oversaturated oxygen levels in the surrounding natural systems (Table 1). This seems to be supported by higher concentrations of Mn and Fe in June, as well as their correlation with MeHg and pCO₂ (Figure A.V), as their release from sediments are favored in low oxygen conditions (Pakhomova et al., 2007).

Moreover, it appears that the peak for both CO₂ and MeHg has moved downstream from June to August sampling, which occurred about 70 days later, suggesting that much of the MeHg, and likely some of the CO₂ produced during the winter persists in the system for the months following ice-off. Given the water retention time of over 150 days, it is likely that the measured MeHg and CO₂ in R1 in August was produced during the last winter, as water turnover upon ice-melt can mobilize MeHg produced at the sediment-water interface to the surface waters (Long et al., 2014). Together, these results suggest that there were reducing conditions under ice (in the sediments and possibly the overlying water) that led to the release of MeHg from sediments and its accumulation in the water during the winter.

Overall, although we do not provide strong support for a causal link between DOC composition and MeHg patterns in the studied system, we provide circumstantial evidence that there are environmental factors leading to a coupling in the transformation of organic matter and Hg, which is expressed through the relationship between pCO₂ and MeHg. More specifically, we suggest that organic matter processing and limited gas exchanges with the atmosphere under the ice in the reservoir sequence in stratified bays and deep parts of the main river channel, as well as during the winter, has led to partial anoxia and Hg methylation, and that high pCO₂ observed in the spring campaign are a proxy of this winter carbon processing. While this specific hypothesis remains to be tested, our results suggest that reservoirs are highly connected systems through space and time, as processes occurring hundreds of kilometers upstream and months prior can affect Hg and C dynamics across the whole system.

In conclusion, we showed that the impoundment of a large river did not affect total Hg patterns in a boreal watershed, but that the main effect was rather on the concentrations and proportions of MeHg. This suggests that the studied reservoir acted more as a transformation site of already present Hg than as a mobilizer or new Hg. Concentrations of MeHg, however, remained low compared to other dammed and natural systems, and were within the range

predicted by Hydro-Quebec prior to flooding (Hydro-Québec, 2007) in the Summer season. Concentrations of MeHg remained low, overall, but concentrations in the Spring season following ice-off were almost the double to the Summer season concentrations, and even surpassed the range predicted by environmental assessment models performed by Hydro-Québec (2007), suggesting that a combination of natural hydrology (seasonality, ice cover) as well as human-induced water impoundment and water drawdown could affect Hg transformation and ultimately MeHg patterns. Better understanding the processes behind the patterns of MeHg in these engineered systems, and in particular, the timing in peak concentrations may help refine whole-system budgets as well as guide management, for example, to better understand the environmental impacts of water drawdown at different times of the year. Finally, we suggest that further studies on mercury methylation under the ice and during ice melt should be conducted as these factors could help refine annual Hg budgets in systems with long residence times.

2.7 Acknowledgements

We are grateful to Dominic Bélanger, Caroline Fink-Mercier, Justine Lacombe-Bergeron, François Fournel and Serge Paquet as well as the Lapierre, Amyot and del Giorgio laboratory members for their help with field sampling, logistics and laboratory analysis. Fieldwork organization at La Romaine would not have been possible without help from the Carbon Biogeochemistry of Boreal Aquatic Systems (CarBBAS) research chair team and our guide, Pierre Desjardins, from Uanan Experts-Conseils Inc. We are thankful to Sandra Ann Binning and Jan Franssen for commenting on a preliminary version. Funding for this study was provided by Hydro-Québec and the ÉcoLac FONCER-CRSNG scholarship program.

Chapitre 3 : Conclusion

3.1 Retour sur les objectifs

L'objectif principal de ce projet de maîtrise était d'observer de quelles façons la construction de réservoirs affectait à la fois la distribution spatiale de différentes formes du Hg et leur association avec des « proxys » de carbone organique dissous (COD), dont différentes composantes de la matière organique dissoute (MOD) et les gaz dissous dans la colonne d'eau, tout en comparant les patrons saisonniers et annuels. Ces relations ont été caractérisées dans différents milieux d'eau douce et il est connu que les concentrations en méthylmercure (MeHg) augmentent dans les milieux inondés (Kelly et al., 1997; St. Louis et al., 2004; Roy et al., 2009a; Zhao et al., 2017). Toutefois, très peu d'études ont été conduites dans un système naturel subissant un changement aussi drastique causé par l'installation d'une série de barrages, tout en ayant l'opportunité de faire un suivi temporel et spatial lors de l'inondation, permettant de mettre en lumière les causes de variations des dynamiques du MeHg et du C à l'échelle du système. Nous voulions ainsi observer si les réservoirs exerçaient un impact sur la relation Hg-C et comment ils affecteraient la mobilisation et les transformations de ces éléments. Nous avons généralement pu observer que les concentrations des formes de Hg et leurs patrons de distribution se répétaient à travers les années pour le mois d'août, mais que les concentrations mesurées en juin 2017, spécifiquement au niveau du MeHg, étaient en moyenne 3 fois plus élevées qu'en août 2017 pour les mêmes sites. Les concentrations de THg étaient plutôt stables de l'amont vers l'aval, alors que celles de MeHg augmentaient continuellement vers l'aval et étaient significativement plus faibles dans les milieux naturels environnants. Contrairement à nos attentes, le MeHg n'était pas corrélé avec les « pools » fonctionnels de COD, obtenu par les analyses PARAFAC, mais plutôt avec les concentrations de CO₂ obtenues à la surface de l'eau. Le THg, quant à lui, était corrélé aux composantes terrestres ainsi qu'à la concentration de COD, comme attendu selon la littérature. Les patrons seront explorés davantage dans les paragraphes suivants qui traiteront des sous-objectifs de l'étude individuellement.

3.1.1 Distribution du Hg à travers les campagnes

Le premier but du projet était d'observer la distribution des formes du Hg (i.e. THg, MeHg, %MeHg) à l'échelle du bassin versant de La Romaine et de comprendre les effets des variables environnementales sur celle-ci, à travers les différentes campagnes d'échantillonnage. Pour les quatre campagnes, les systèmes naturels non perturbés présentaient des concentrations plus faibles en MeHg que celles retrouvées dans les réservoirs ainsi que dans la rivière en aval de ceux-ci (Figure 2.2a), alors que les concentrations de THg ne variaient que très peu entre les systèmes (Figure 2.2b) et demeuraient stables à travers les années (Figure A.III). La figure 2.2a permet d'ailleurs d'apprécier la distribution des concentrations en MeHg à travers les systèmes naturels et inondés du bassin versant, et de l'amont vers l'aval, soit des lacs de tête jusqu'à la portion de la rivière qui découle des réservoirs. Même si les concentrations plus élevées de MeHg ont été détectées dans les baies des réservoirs, il n'y avait pas de différences significatives entre celles du chenal et des baies lorsque tous les sites étaient pris en compte. Cela suggère que les réservoirs ont tendance à se comporter comme un système connecté où les processus à grande échelle ainsi que ceux en amont ont davantage d'importance qu'une production locale liée à certains points chauds de méthylation. Alors que le THg variait peu entre les mois et entre les systèmes, ce n'était pas le cas pour le MeHg. Cela est d'ailleurs reflété par les valeurs de %MeHg qui pouvaient atteindre 20 % en juin dans les réservoirs ($11.6 \pm 5.1\%$) et qui étaient en moyenne quatre fois plus faibles en milieux naturels ($4.4 \pm 3.3\%$). Pour le mois d'août, une différence a également été observée entre les sites inondés ($4.2 \pm 2.3\%$) et naturels ($2.9 \pm 1.5\%$), quoique beaucoup plus faible que celle en juin. En comparant ces résultats entre les mois, une différence significative entre les valeurs de %MeHg a été obtenue pour les sites des réservoirs entre juin et août, mais pas pour les sites naturels. Pour l'ensemble des sites, ainsi que pour les baies et le chenal principal des réservoirs, le mois de juin présentait des valeurs significativement plus élevées pour les concentrations de MeHg et pour le pourcentage de MeHg, mais légèrement plus faibles pour les concentrations de THg pour les mêmes sites échantillonnés à 2 mois d'intervalle (Figure B.I.). La grande variation de MeHg entre les types de systèmes et entre les mois ainsi que les faibles variations des concentrations de THg au sein du système indiquent un découplage entre ces deux formes de Hg dans les zones inondées où les concentrations de MeHg ne semblent pas être dépendantes des imports de THg dans le

système. Cela laisse croire que les réservoirs agiraient plutôt comme transformateurs du mercure inorganique que comme mobilisateurs. Ceci est d'ailleurs appuyé par le fait que le THg, associé à des particules, a tendance à sédimenter lorsqu'un barrage intercepte l'écoulement naturel d'un cours d'eau (Jiang et al., 2005). Nos résultats s'alignent avec ceux retrouvés dans d'autres études qui montrent qu'une inondation cause une augmentation des concentrations et de la production de MeHg à travers les années (Kelly et al., 1997; St. Louis et al., 2004; Bilodeau et al., 2017; Zhao et al., 2017), mais sont opposés à d'autres qui indiquent que le THg augmenterait également (Lucotte et al., 1999; Li et al., 2013). Il est donc possible que notre échantillonnage ait été conduit après un certain pic d'apports en THg causé lors de l'inondation, et que celui-ci ait sédimenter ou été transformé en MeHg, nous menant à un équilibre retrouvé lors de notre échantillonnage. Toutefois, aucune différence avec les systèmes naturels et les autres réservoirs en aval n'a été perçue au réservoir de la Romaine-3, en cours d'inondation lors de l'échantillonnage en août 2017. La Romaine est en grande partie entourée de pentes abruptes qui réduisent la superficie de sol inondé et diminue les imports de THg dans la colonne d'eau suite à l'inondation (Mailman et al., 2006). La faible variation de THg et les augmentations graduelles en MeHg de l'amont vers l'aval observées le long de la rivière Romaine suggèrent donc que les barrages construits en milieu boréal qui ont une faible superficie de sol inondé auront plutôt tendance à avoir de faibles exportations de THg, qui sera plutôt transformé et exporté sous forme de MeHg.

Généralement, les propriétés limnologiques des réservoirs présentaient des données variables entre les sites inondés et naturels, mais aussi entre les mois, qui peuvent potentiellement expliquer la distribution et les transformations du Hg (Table 2.1). Malgré une différence marquée de température entre l'ensemble des sites du mois de juin (8.2 ± 2.8 °C) et ceux d'août (16.5 ± 2.3 °C) et le fait qu'une température plus chaude augmente la méthylation nette du Hg (Ullrich et al., 2001; Paranjape & Hall, 2017), il a été étonnant de constater que les concentrations de MeHg obtenues en été étaient significativement plus faibles qu'au printemps. Les valeurs de pH (5.6 ± 0.6) et de COD (5.8 ± 1.1 mg L⁻¹) étaient stables à travers les systèmes et ne semblaient pas avoir d'impact majeur sur les concentrations en MeHg. Le COD, quant à lui, était corrélé aux concentrations de THg. D'ailleurs, une régression linéaire incluant l'ensemble des sites a présenté une pente de 0.28 ng/mg entre le THg et le COD, un résultat qui

se rapproche d'une pente globale moyenne obtenue dans une méta-analyse récente (Lavoie et al., 2019) et qui démontre la forte relation entre les deux variables. Un plus faible pourcentage d'oxygène dissous a été noté à la surface de l'eau en juin (86.5%) que la valeur moyenne du mois d'août (98%) et une corrélation négative a été obtenue avec le MeHg et le pCO₂ pour cette variable (Figure B.II). Les valeurs généralement plus faibles de juin peuvent être attribuées au brassage printanier ainsi qu'à une diminution en oxygène dissous lors de l'hiver. Les nutriments (TP, TN) étaient plus élevés en juin qu'en août (Figure B.III), possiblement en raison de la fonte des neiges et du ruissellement, mais ne semblaient pas être corrélés au MeHg (Figure B.II). Considérant que le MeHg est potentiellement produit dans les sédiments, les nutriments mesurés à la surface ne sont pas nécessairement un bon indice de la méthylation dans les réservoirs généralement profonds. Afin d'élucider la cause des différences de MeHg entre les campagnes et de comprendre l'évolution des processus au courant d'une même année, la relation entre les variables environnementales, différents proxys de C et les formes du Hg ont été explorés à l'aide d'une ACP pour les sites de juin et août 2017 (Figure 2.3). En raison d'un intérêt croissant de la communauté scientifique et de récentes découvertes associant des composantes de la MOD au Hg, nous nous sommes penchés sur les dynamiques couplées des formes de Hg et de C afin d'expliquer la variation entre les différences mensuelles.

3.1.2 Associations entre le Hg et le COD

Le deuxième sous-objectif du mémoire était de vérifier le lien entre les formes du Hg et différents groupes fonctionnels du COD et comment ceux-ci covariaient le long de la rivière, à travers la série de réservoirs et dans les autres systèmes. Plusieurs études récentes ont utilisé le PARAFAC pour décomposer la matière organique en différentes composantes et ont trouvé un lien entre les fractions protéiniques et microbiennes de la MODf et la formation de MeHg (Bravo et al., 2017; Herrero Ortega et al., 2018), alors que d'autres fractions (c.-à-d. terrestres et autochtones) ont plutôt été associées au THg et à son transport (Bravo et al., 2018; Jiang et al., 2018). Un des buts de la présente étude était d'observer l'effet de l'inondation des sols et de la création de nouveaux habitats sur les modifications des composantes du COD et si ces changements seraient reflétés par une production de méthylmercure, notamment dans des milieux peu profonds et plus productifs. Afin d'obtenir davantage d'informations sur la composition et l'origine de la matière organique, nous avons également opté pour la création

d'un modèle PARAFAC en raison de sa simplicité et de son efficacité. Des échantillons provenant de cette étude, de la rivière Saint-Maurice ainsi que de la rivière du Nord ont été utilisés pour produire le modèle ($n = 1078$). Cinq composantes ont été identifiées, dont trois d'origine terrestre (C1, C2, C4) et deux d'origine protéinique (C3, C5) (Figure A.IV). Tel qu'attendu et qu'observé dans d'autres études (Grigal, 2002; Bravo et al., 2018; Lavoie et al., 2019), le THg était associé au COD, mais également aux fractions terrestres C2 et C4. Toutefois, le MeHg n'a démontré aucune corrélation positive avec les composantes, outre une très faible relation avec l'abondance relative des composantes C1 et C3 (Figure B.II). Une relation inverse a été observée avec le %C2, qui était généralement plus important dans les échantillons du mois d'août et dans les sites naturels tels que les tributaires. Le MeHg était plutôt associé avec le CO₂, un autre indice de transformation du carbone donnant une idée de la dégradation et de la respiration bactérienne dans la colonne d'eau. La faible variance de COD retrouvée à travers notre système ($5.84 \pm 1.12 \text{ mg L}^{-1}$) pourrait partiellement expliquer le manque de corrélation avec le MeHg, comparativement aux études de Bravo et al. (2018) en ruisseaux ($0.9 - 18.5 \text{ mg L}^{-1}$), de Bravo et al. (2017) dans des lacs boréaux ($3.8 - 33.1 \text{ mg L}^{-1}$) et de Lescord et al. (2018) dans différents lacs boréaux ($5.4 - 16.2$) et ruisseaux ($14.4 - 29.1 \text{ mg L}^{-1}$). La corrélation entre le MeHg et le pCO₂ indique potentiellement un fort métabolisme bactérien dans des environnements propices à la méthylation du Hg, tels que les sédiments, la colonne d'eau sous la glace ou les hypolimnions anoxiques. Une relation avec le méthane aurait plus directement suggéré des conditions anoxiques, mais le méthane s'oxyde rapidement en CO₂ dans la colonne d'eau (Bastviken et al., 2004) et n'est pas un bon indicateur de l'anoxie dans l'ensemble d'un immense système comme La Romaine. Les concentrations en THg étaient donc reliées à des sources de carbone organique d'origine terrestre, tandis que le méthylmercure était relié à des indicateurs d'une activité biologique à l'intérieur du complexe hydro-électrique. Ainsi, davantage d'indices de transformations du C, tels que les concentrations de gaz, sont complémentaires et intéressants à récolter dans de futures études analogues à celle-ci puisqu'ils peuvent entre autres apporter de nouvelles informations en reflétant différents processus biologiques.

3.1.3 Dynamiques saisonnières du Hg selon l'hydrologie

Le dernier sous-objectif de l'étude consistait à comprendre les dynamiques du Hg à l'échelle du bassin versant et comment celles-ci variaient à travers les saisons. Afin de répondre à cet objectif, les concentrations et la distribution du pCO₂ à travers le système se sont avérées très utiles. Nous avons uniquement utilisé les données de 2017 afin de comparer les concentrations de juin avec celles d'août, en utilisant les valeurs pCO₂ comme indice du mouvement d'une masse d'eau, tout en considérant les temps de rétention des réservoirs. En effet, un pic de production de CO₂ dans l'eau dû à l'accumulation sous le couvert de glace peut prendre du temps à être émis vers l'atmosphère et les concentrations peuvent demeurer élevées dans le système à la suite de la fonte des glaces (Jonsson et al., 2007; Ducharme-Riel et al., 2015; Denfeld et al., 2018), notamment dans de grandes rivières où les concentrations sont moins variables que celles des ruisseaux (Teodoru et al., 2009). La forte corrélation entre le gaz et le MeHg était reflétée par leur distribution dans le système qui démontrait une claire augmentation de l'amont vers l'aval (Figure 2.2a ; Figure 2.4a), et ce pour les deux campagnes. Dans les deux cas, les valeurs augmentaient significativement dans les réservoirs, en comparaison aux sites naturels en amont. Par contre, les valeurs les plus élevées de pCO₂ ont été mesurées à la Romaine 2 au mois de juin, alors qu'elles étaient plus élevées en aval au mois d'août, dans la Romaine 1 (Figure 2.4). Nous croyons d'ailleurs que concentrations élevées de MeHg et de CO₂ en juin seraient dues à un appauvrissement en oxygène du système sous le couvert de glace, où le CO₂ se serait accumulé et où des conditions environnementales propices auraient été présentes pour la méthylation bactérienne. Ces concentrations auraient été détectées en juin, peu après la fonte de la couverture, et étaient notamment plus élevées à la Romaine 2, dû à un temps de résidence de plus d'une centaine de jours. Celles-ci étaient plus faibles à la Romaine 1, une centrale au fil de l'eau qui n'a qu'un temps de résidence d'environ 6 jours lui conférant un potentiel de transformation des éléments moindre. Ces concentrations auraient ensuite été détectées en août à la Romaine 1, échantillonnée à environ 2 mois d'intervalle. Le pic de pCO₂, les concentrations de MeHg plus élevées ainsi que le temps de résidence élevé de la Romaine 2 indiquent que la masse d'eau échantillonnée en amont (Romaine 2) en juin aurait potentiellement été échantillonnée de nouveau en aval en août (Romaine 1). Les mesures élevées de GES (pCH₄ et pCO₂) dans les réservoirs, comparativement aux systèmes naturels, appuient le fait que les sols

inondés favorisent une diminution de l'O₂ et sont propices à la formation de MeHg. Outre la promotion de la méthylation, des conditions anoxiques ou suboxiques à l'interface des sédiments et de l'eau favorisent le relargage des métaux (e.g. Fe, Mn, Hg, MeHg) des sédiments vers la colonne d'eau (Pakhomova et al., 2007; Feyte et al., 2012). Nos résultats démontrent d'ailleurs une corrélation du MeHg et du pCO₂ avec le Fe et le Mn à la surface de l'eau et des concentrations de métaux plus élevées en juin dans les réservoirs (Figure A.V), suggérant un relargage de métaux, incluant le MeHg, dans la colonne d'eau. Contrairement à d'autres études, nous n'avons pas observé de corrélation entre le CH₄ et le MeHg (Kelly et al., 1997; MacMillan et al., 2015), puisqu'en considérant la hauteur de la colonne d'eau des réservoirs, il est fort probable que le CH₄ ait été oxydé en CO₂ dans la colonne d'eau avant d'atteindre la surface (Bastviken et al., 2004; Barros et al., 2011). Néanmoins, les concentrations élevées de méthane dans les réservoirs, particulièrement dans les baies, indiquent une présence de méthanogènes dans les sédiments qui peuvent agir comme méthylateurs du Hg (Hamelin et al., 2011; Bravo et al., 2018) et qui opèrent généralement dans des conditions anoxiques nécessaires à la méthylation par les autres communautés (e.g. bactéries sulfato- et ferro- réductrices (Compeau & Bartha, 1985; Fleming et al., 2006). Des changements dans le niveau de l'eau et une diminution des teneurs en oxygène sous la glace auraient des répercussions sur la production de GES dans les sédiments, ayant un impact sur les dynamiques du Hg et du C. Ces résultats suggèrent que la Romaine, de par son hydrologie contrastée et ses processus ayant lieu sous la glace, agirait comme transformateur du Hg en MeHg et que sa connexion à grande échelle de l'amont vers l'aval exercerait causerait une accumulation de MeHg au fil du réservoir.

Les conclusions tirées de cette étude ainsi que les réponses aux différents objectifs auraient pu être supportées par la récolte supplémentaire de certaines variables. Certains sites, notamment ceux échantillonnés en amont par hydravion, ne permettaient pas l'échantillonnage de l'ensemble des variables, tels que les métaux, les gaz ou les nutriments, pour des raisons logistiques. Ces données auraient pu appuyer plus fortement certaines suppositions et solidifier des corrélations observées uniquement dans des sites échantillonnés en aval. Nous avons donc pris la décision de prioriser les échantillons de Hg ainsi que ceux de COD afin d'observer, sur l'ensemble du bassin versant, les modifications causées par les réservoirs sur les dynamiques du couplage Hg-C. Grâce à la présence et l'aide de l'équipe du CarBBAS, nous avons toutefois pu

avoir accès à des données de GES qui se sont avérées indispensables à l'étude et à la compréhension des transformations et de la mobilisation du carbone dans le système. Certes, certaines corrélations entre le CO₂ et d'autres métaux (c.-à-d. Fe et Mn), ainsi que des concentrations élevées de CH₄ dans les réservoirs, indiquent que les conditions environnementales présentes au niveau des sédiments sont propices à la production et le relargage de MeHg dans la colonne d'eau (Figure A.V). D'ailleurs, des expériences de méthylation dans les sédiments des baies et ceux du chenal auraient également permis de distinguer le rôle individuel des deux milieux dans la production de MeHg et si le Hg était davantage transformé dans les baies que dans le chenal, comme stipulé dans nos hypothèses initiales en raison des conditions avantageuses pour la méthylation retrouvées dans les baies peu profondes inondées. Finalement, des échantillonnages aux mois de juin 2016 et 2018 auraient confirmé ou infirmé les tendances retrouvées en 2017 et auraient permis d'évaluer plus en détail l'importance de la fonte des glaces sur les concentrations élevées en MeHg et en CO₂. Toutefois, la force de cette étude réside en son couvert spatial et temporel rarement égalé, et la clarté des patrons empiriques, répétés annuellement de même qu'à travers les saisons, démontrant que notre design d'échantillonnage a bien capturé les principales sources de variation à travers le système. Malgré le fait qu'aucune variable spécifique ne permette de conclure hors de tout doute que les patrons de MeHg étaient dus à la formation de zones anoxiques ou suboxiques dans les baies et en amont de la rivière sous la glace, la grande cohérence dans les résultats et dans les corrélations obtenus tant au niveau des conditions chimiques et physiques, des gaz et des métaux supporte nos conclusions écologiques avec un haut degré de confiance.

3.2 Perspectives d'études

Il y a 50 ans exactement était publié dans la revue *Nature* un des premiers articles indiquant que les organismes des sédiments d'eau douce pouvaient méthyler le Hg, facilitant son assimilation dans la faune ichthyenne sous la forme de MeHg (Jensen & Jernelöv, 1969). Depuis, des centaines, voire des milliers d'études ont été conduites afin d'approfondir nos connaissances sur le cycle du mercure et sur les facteurs environnementaux, physiques, chimiques et biologiques pouvant le moduler d'une façon ou d'une autre. Récemment, une étude a démontré que la méthylation du Hg dans les réservoirs hydroélectriques pourrait potentiellement avoir un impact sur la santé des communautés autochtones avoisinantes qui

consommaient les poissons de la rivière harnachée (Calder et al., 2016), mais cette étude a aussi mis en lumière un manque flagrant de données empiriques sur le terrain. Comprendre comment les réservoirs et le COD affectent le cycle du Hg a donc des retombées, évidemment, au niveau scientifique et environnemental, mais également pour la santé publique de certaines communautés. Les résultats de cette étude ont permis de mieux comprendre la distribution du MeHg à travers un réservoir en cours de remplissage et comment celle-ci pouvait être affectée par la saisonnalité et le climat retrouvé en région boréale. Toutefois, plusieurs recherches supplémentaires et complémentaires à nos trouvailles sont nécessaires pour concevoir comment l'altération anthropique d'un milieu naturel peut moduler les transformations de ce métal et modifier les exportations vers les milieux côtiers.

Contrairement à des études récentes, nous avons observé que dans un système où il y a peu de variation dans les concentrations de COD, la composition de celui-ci n'explique pas systématiquement les concentrations et la production de MeHg. Cependant, un autre indice de transformations du C, soit le $p\text{CO}_2$, y est corrélé, et ce à grande échelle et sur différentes saisons. Nos résultats mettent l'accent sur l'importance des mesures de gaz à la surface de l'eau pour les études qui s'attardent aux liens entre le Hg et le C, puisque de nouvelles conclusions inattendues pourraient en émerger.

De futures pistes de recherche incluent des études sur la méthylation dans différentes matrices environnementales du réservoir afin de cibler l'endroit où ce processus a principalement lieu et comment il évolue dans les années qui suivent l'inondation initiale. D'abord, il serait pertinent de comparer la méthylation dans les sédiments anoxiques de l'hypolimnion du chenal principal avec la méthylation plus locale dans les baies peu profondes et productives, soit au niveau de leurs sédiments ou du périphyton colonisant la végétation inondée. Mailman et al. (2006) ont soulevé le fait que l'inondation des rivières au bassin versant plus pentu contribuait à diminuer la méthylation en réduisant la superficie totale inondée et l'abondance relative de milieux peu profonds dans les réservoirs. Toutefois, une augmentation accrue de la hauteur de la colonne d'eau engendre la création de zones faibles en oxygène qui sont propices à la méthylation du Hg. Ainsi, comparer des taux de méthylation dans les sédiments et les biofilms des baies avec ceux associés aux sédiments profonds du chenal principal permettrait de mieux cibler les lieux de production du MeHg à La Romaine et dans les autres réservoirs en construction.

Un suivi annuel et régulier d'un réservoir boréal en cours d'inondation permettrait d'ailleurs de cibler les moments clés dans l'année où la rivière exporte une plus grande quantité de MeHg et d'observer si ces patrons se répètent annuellement. Les concentrations élevées en MeHg retrouvées en juin indiquent qu'il y aurait potentiellement de la méthylation sous la glace alors que les niveaux d'oxygène sont affaiblis à travers le réservoir. Plusieurs régions de la rivière sont recouvertes de glaces jusqu'en mai (Figure 1.5) et notre échantillonnage de juin a été conduit peu de temps après la fonte du couvert de glace. Les échantillons récoltés sont donc un portrait de l'eau sous la glace et nous donnent une certaine idée des processus qui y avaient lieu. Une étude de méthylation du Hg sous la glace dans les réservoirs boréaux caractérisés par un long temps de résidence pourrait soutenir nos résultats qui, pour le moment, demeurent hypothétiques par rapport à cette voie de méthylation. En général, les concentrations de MeHg observées en été étaient comparables à celles estimées par Hydro-Québec avant l'inondation (Hydro-Québec, 2007). Cependant, le pic que nous avons observé en juin n'était pas considéré et joue un rôle important dans les exports de MeHg des réservoirs vers les milieux côtiers, avec des concentrations plus de deux fois au-delà des valeurs prédites. Une attention particulière devrait ainsi être portée sur les transformations du Hg sous la glace et ses patrons annuels dans les réservoirs boréaux où les facteurs anthropiques (e.g. inondation, régulation du niveau de l'eau) s'ajoutent aux conditions naturelles particulières retrouvées à cette latitude comme les conditions météorologiques plus froides et le couvert de glace présent plusieurs mois dans l'année. Une telle étude pourrait entre autres améliorer les modèles prédictifs développés par les industries quant aux concentrations et aux exports de MeHg et de THg et aiderait à mieux gérer les niveaux d'eau du réservoir, par exemple lors de périodes durant lesquelles la méthylation du Hg est accélérée.

D'autres suivis pourraient également être faits dans des réservoirs en cours de remplissage, comparables au complexe de La Romaine, retrouvés en milieux tempérés et tropicaux afin d'observer si les patrons se répètent malgré les conditions environnementales et saisonnières divergentes. Par exemple, un réservoir tropical dépourvu de couvert de glace en hiver pourrait présenter des relations différentes entre le MeHg et le C et une corrélation avec du COD protéinique plutôt qu'avec le CO₂. Ces milieux éloignés présenteraient sans aucun doute un plus grand gradient de concentration de COD que l'on a pu observer au sein d'une même rivière et nous permettraient potentiellement de tirer de nouvelles conclusions quant à

l'association entre le MeHg et les composantes de la MOD dans des milieux en cours d'inondation. De plus, un grand nombre de réservoirs sont en cours de construction ou planifiés pour ces régions, notamment en Amérique du Sud, en Europe de l'Est ainsi qu'en Asie (Zarfl et al., 2014), soulignant l'importance de comprendre le rôle exercé par l'hydrologie et la saisonnalité sur les cycles du Hg et du C dans ces milieux.

En somme, nos résultats ouvrent des perspectives sur l'étude de la méthylation à grande échelle dans un écosystème en plein changement et soulignent le rôle de ces réservoirs comme transformateurs plutôt que mobilisateurs du Hg. Nous avons également déterminé que, dans le cadre de notre système (c.-à-d. une série de réservoirs boréaux au long temps de résidence), les processus ayant lieu en amont peuvent être détectés vers l'aval plusieurs mois plus tard, notamment à la fin de l'hiver où il y a eu une accumulation de CO₂ sous la glace, et que la diminution des concentrations en oxygène dissous aurait favorisé la production de MeHg qui se serait accumulé dans les réservoirs en amont, avant que l'eau soit déversée vers l'aval, plus tard en été. Il pourrait ainsi être pertinent pour les compagnies hydroélectriques, notamment celles opérant des centrales en milieu boréal, de considérer l'importance de la formation potentielle de MeHg sous le couvert de glace et d'ajuster les variations de niveau d'eau des réservoirs lors de la fonte des glaces où le MeHg produit et accumulé sous celle-ci est libéré. La demande énergétique dictant le débit d'eau turbiné, notre étude amène une couche d'information supplémentaire dans la gestion des débits d'un point de vue environnemental. Un suivi des GES à la surface de l'eau et de certains métaux (p. ex. Fe et Mn) peut d'ailleurs être un indice approprié indiquant une période de production de MeHg, puisque ces mesures reflètent des conditions propices à la méthylation bactérienne et aux exports de MeHg des sédiments

Bibliographie

- Abernathy, A. R., & Cumbie, P. M. (1977). Mercury accumulation by largemouth bass (*Micropterus salmoides*) in recently impounded reservoirs. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *17*(5), 595–602. <https://doi.org/10.1007/BF01685984>
- Abril, G., Guérin, F., Richard, S., Delmas, R., Galy-Lacaux, C., Gosse, P., ... Matvienko, B. (2005). Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-year old tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana). *Global Biogeochemical Cycles*, *19*. <https://doi.org/10.1029/2005GB002457>
- Amirbahman, A., Reid, A. L., Haines, T. A., Kahl, J. S., & Arnold, C. (2002). Association of methylmercury with dissolved humic acids. *Environmental Science and Technology*, *36*(4), 690–695. <https://doi.org/10.1021/es011044q>
- Amos, H. M., Jacob, D. J., Kocman, D., Horowitz, H. M., Zhang, Y., Dutkiewicz, S., ... Sunderland, E. M. (2014). Global biogeochemical implications of mercury discharges from rivers and sediment burial. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es502134t>
- Amos, H. M., Jacob, D. J., Streets, D. G., & Sunderland, E. M. (2013). Legacy impacts of all-time anthropogenic emissions on the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, *27*(2), 410–421. <https://doi.org/10.1002/gbc.20040>
- Anderson, M. R. (2011). Duration and extent of elevated mercury levels in downstream fish following reservoir creation. *River Systems*, *19*(3), 167–176. <https://doi.org/10.1127/1868-5749/2011/019-0023>
- Andren, A. W., & Harriss, R. C. (1975). Observations on the association between mercury and organic matter dissolved in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *39*, 1253–1257. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90132-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90132-5)
- Aschner, M., & Aschner, J. L. (1990). Mercury neurotoxicity: Mechanisms of blood-brain barrier transport. *Neuroscience and Biobehavioral Reviews*, *14*(2), 169–176. [https://doi.org/10.1016/S0149-7634\(05\)80217-9](https://doi.org/10.1016/S0149-7634(05)80217-9)
- Babiarz, C. L., Hurley, J. P., Benoit, J. M., Shafer, M. M., Andren, A. W., & Webb, D. A. (1998). Seasonal influences on partitioning and transport of total and methylmercury in rivers from contrasting watersheds. *Biogeochemistry*, *41*(3), 237–257.

<https://doi.org/10.1023/A:1005940630948>

- Barros, N., Cole, J. J., Tranvik, L. J., Prairie, Y. T., Bastviken, D., Huszar, V. L. M., ... Roland, F. (2011). Carbon emission from hydroelectric reservoirs linked to reservoir age and latitude. *Nature Geoscience*, *4*(9), 593–596. <https://doi.org/10.1038/ngeo1211>
- Bastviken, D., Cole, J. J., Pace, M. L., & Van de-Bogert, M. C. (2008). Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH₄ emissions. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *113*, G02024. <https://doi.org/10.1029/2007JG000608>
- Bastviken, D., Cole, J., Pace, M., & Tranvik, L. (2004). Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, *18*(4), 1–12. <https://doi.org/10.1029/2004GB002238>
- Bastviken, D., Tranvik, L. J., Downing, J. A., Crill, P. M., & Enrich-Prast, A. (2011). Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science*, *331*(6013), 50. <https://doi.org/10.1126/science.1196808>
- Battin, T. J., Kaplan, L. A., Findlay, S., Hopkinson, C. S., Marti, E., Packman, A. I., ... Sabater, F. (2008). Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geoscience*, *1*, 95–100. <https://doi.org/10.1038/ngeo101>
- Battin, T. J., Luysaert, S., Kaplan, L. A., Aufdenkampe, A. K., Richter, A., & Tranvik, L. J. (2009). The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience*, *2*, 598–600. <https://doi.org/10.1038/ngeo618>
- Berntssen, M. H. G., Aatland, A., & Handy, R. D. (2003). Chronic dietary mercury exposure causes oxidative stress, brain lesions, and altered behaviour in Atlantic salmon (*Salmo salar*) parr. *Aquatic Toxicology*, *65*(1), 55–72. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(03\)00104-8](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(03)00104-8)
- Bilodeau, F., Therrien, J., & Schetagne, R. (2017). Intensity and duration of effects of impoundment on mercury levels in fishes of hydroelectric reservoirs in northern québec (Canada). *Inland Waters*, *7*(4), 493–503. <https://doi.org/10.1080/20442041.2017.1401702>
- Bravo, A., Bouchet, S., Tolu, J., Björn, E., Mateos-Rivera, A., & Bertilsson, S. (2017). Molecular composition of organic matter controls methylmercury formation in lakes. *Nature Communications*, 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms14255>
- Bravo, Andrea G., Bouchet, S., Tolu, J., Björn, E., Mateos-Rivera, A., & Bertilsson, S. (2017).

- Molecular composition of organic matter controls methylmercury formation in boreal lakes. *Nature Communications*, 8, 14255. <https://doi.org/10.1038/ncomms14255>
- Bravo, Andrea G., Kothawala, D. N., Attermeyer, K., Tessier, E., Bodmer, P., Ledesma, J. L. J., ... Amouroux, D. (2018). The interplay between total mercury, methylmercury and dissolved organic matter in fluvial systems: A latitudinal study across Europe. *Water Research*, 144, 172–182. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.064>
- Bravo, Andrea G., Peura, S., Buck, M., Ahmed, O., Mateos-Rivera, A., Ortega, S. H., ... Bertilsson, S. (2018). Methanogens and iron-reducing bacteria: The overlooked members of mercury-methylating microbial communities in boreal lakes. *Applied and Environmental Microbiology*, 84(23). <https://doi.org/10.1128/AEM.01774-18>
- Bravo, Andrea Garcia, Loizeau, J., & Dominik, J. (2010). Reservoirs as a trap for pollutants: Mercury in the Babeni Reservoir. *NEAR Curriculum in Natural Environmental Sciences*, 88, 211–219.
- Brigham, M. E., Krabbenhoft, D. P., Olson, M. L., & DeWild, J. F. (2002). Methylmercury in flood-control impoundments and natural waters of northwestern Minnesota, 1997-99. *Water, Air, and Soil Pollution*, 138(1-4), 61–78. <https://doi.org/10.1023/A:1015573621474>
- Calder, R. S. D., Schartup, A. T., Li, M., Valberg, A. P., Balcom, P. H., & Sunderland, E. M. (2016). Future Impacts of Hydroelectric Power Development on Methylmercury Exposures of Canadian Indigenous Communities. *Environmental Science and Technology*, 50(23), 13115–13122. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04447>
- Campeau, A., Lapierre, J., Vachon, D., & Del Giorgio, P. a. (2014). Global Biogeochemical Cycles boreal landscape of Québec. *Global Biogeochemical Cycles*, 57–69. <https://doi.org/10.1002/2013GB004685>.Received
- Canavan, C. M., Caldwell, C. A., & Bloom, N. S. (2000). Discharge of methylmercury-enriched hypolimnetic water from a stratified reservoir. *Science of the Total Environment*, 260(1–3), 159–170. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00560-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00560-X)
- Catalán, N., Herrero Ortega, S., Gröntoft, H., Hilmarsson, T. G., Bertilsson, S., Wu, P., ... Bravo, A. G. (2017). Effects of beaver impoundments on dissolved organic matter quality and biodegradability in boreal riverine systems. *Hydrobiologia*, 793(1), 135–148. <https://doi.org/10.1007/s10750-016-2766-y>

- Celo, V., Lean, D. R. S., & Scott, S. L. (2006). Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 368(1), 126–137.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.043>
- Chadwick, S. P., Babiarz, C. L., Hurley, J. P., & Armstrong, D. E. (2006). Influences of iron, manganese, and dissolved organic carbon on the hypolimnetic cycling of amended mercury. *Science of the Total Environment*, 368(1), 177–188.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.039>
- Coble, P. G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51(4), 325–346.
[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- Cole, J. J., Caraco, N. F., Kling, G. W., & Kratz, T. K. (1994). Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. *Science*, 265(5178), 1568–1570.
<https://doi.org/10.1126/science.265.5178.1568>
- Compeau, G. C., & Bartha, R. (1985). Sulfate-Reducing Bacteria: Principal Methylators of Mercury in Anoxic Estuarine Sediment. *Applied and Environmental Microbiology*, 50(2), 498–502.
- Coquer, M., Cossa, D., Azemard, S., Peretyazhko, T., & Charlet, L. (2003). Methylmercury formation in the anoxic waters of the Petit-Saut reservoir (French Guiana) and its spreading in the adjacent Sinnamary river. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 107, 327–331.
<https://doi.org/10.1051/jp4:20030308>
- Cuthbert, I. D., & del Giorgio, P. (1992). Toward a standard method of measuring color in freshwater. *Limnology and Oceanography*, 37(6), 1319–1326.
<https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.6.1319>
- Denfeld, B. A., Baulch, H. M., del Giorgio, P. A., Hampton, S. E., & Karlsson, J. (2018). A synthesis of carbon dioxide and methane dynamics during the ice-covered period of northern lakes. *Limnology and Oceanography Letters*, 3(3), 117–131.
<https://doi.org/10.1002/lol2.10079>
- Dong, W., Liang, L., Brooks, S., Southworth, G., & Gu, B. (2010). Roles of dissolved organic matter in the speciation of mercury and methylmercury in a contaminated ecosystem in Oak Ridge, Tennessee. *Environmental Chemistry*, 7(1), 94–102.
<https://doi.org/10.1071/EN09091>

- Dórea, J. G. (2008). Persistent, bioaccumulative and toxic substances in fish: Human health considerations. *Science of the Total Environment*, 400(1–3), 93–114. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.017>
- Driscoll, C. T., Blette, V., Yan, C., Schofield, C. L., Munson, R., & Holsapple, J. (1995). The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 80(1–4), 499–508. <https://doi.org/10.1007/BF01189700>
- Driscoll, Charles T, Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., & Pirrone, N. (2013). Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 4967–4983. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/es305071v>
- Ducharme-Riel, V., Vachon, D., del Giorgio, P. A., & Prairie, Y. T. (2015). The Relative Contribution of Winter Under-Ice and Summer Hypolimnetic CO₂ Accumulation to the Annual CO₂ Emissions from Northern Lakes. *Ecosystems*, 18(4), 547–559. <https://doi.org/10.1007/s10021-015-9846-0>
- Environnement et Changement Climatique Canada. (2016). Canadian mercury science assessment: executive summary - Canada.ca. Retrieved October 25, 2017, from <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/pollutants/mercury-environment/science-assessment-executive-summary.html#BR-Sec3>
- Eriksen, H. H., & Perez, F. X. (2014). The Minamata Convention: A Comprehensive Response to a Global Problem. *Review of European, Comparative and International Environmental Law*, 23(2), 195–210. <https://doi.org/10.1111/reel.12079>
- Fellman, J. B., Hood, E., & Spencer, R. G. M. (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography*, 55(6), 2452–2462. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.6.2452>
- Feng, X., Meng, B., Yan, H., Fu, X., Yao, H., Shang, L., ... Shang, L. (2017). Primary Factors Controlling Hg Methylation in Reservoirs. *Biogeochemical Cycle of Mercury in Reservoir Systems in Wujiang River Basin, Southwest China*, 391–416. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6719-8_10
- Feyte, S., Gobeil, C., Tessier, A., & Cossa, D. (2012). Mercury dynamics in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82, 92–112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.007>

- Fleming, E. J., Mack, E. E., Green, P. G., & Nelson, D. C. (2006). Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*. <https://doi.org/10.1128/AEM.72.1.457-464.2006>
- French, T. D., Houben, A. J., Desforages, J. P. W., Kimpe, L. E., Kokelj, S. V., Poulain, A. J., ... Blais, J. M. (2014). Dissolved organic carbon thresholds affect mercury bioaccumulation in Arctic lakes. *Environmental Science and Technology*, *48*(6), 3162–3168. <https://doi.org/10.1021/es403849d>
- Friedl, G., & Wüest, A. (2002). Disrupting biogeochemical cycles - Consequences of damming. *Aquatic Sciences*, *64*(1), 55–65. <https://doi.org/10.1007/s00027-002-8054-0>
- Gabriel, M. C., & Williamson, D. G. (2004). Principal biogeochemical factors affecting the speciation and transport of mercury through the terrestrial environment. *Environmental Geochemistry and Health*, *26*(3–4), 421–434. <https://doi.org/10.1007/s10653-004-1308-0>
- Gilmour, C. C., & Henry, E. A. (1991). Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environmental Pollution*, *71*(2–4), 131–169. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(91\)90031-Q](https://doi.org/10.1016/0269-7491(91)90031-Q)
- Giorgio, P. A. del, & Peters, R. H. (1993). Balance between Phytoplankton Production and Plankton Respiration in Lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *50*(2), 282–289. <https://doi.org/10.1139/f93-032>
- Grigal, D. F. (2002). Inputs and outputs of mercury from terrestrial watersheds: a review. *Environmental Reviews*, *10*(1), 1–39. <https://doi.org/10.1139/a01-013>
- Grill, G., Lehner, B., Thieme, M., Geenen, B., Tickner, D., Antonelli, F., ... Zarfl, C. (2019). Mapping the world's free-flowing rivers. *Nature*, *569*, 215–221. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1111-9>
- Haitzer, M., Aiken, G. R., & Ryan, J. N. (2002). Binding of mercury(II) to dissolved organic matter: The role of the mercury-to-DOM concentration ratio. *Environmental Science and Technology*, *36*(16), 3564–3570. <https://doi.org/10.1021/es025699i>
- Hall, B. D., St. Louis, V. L., Rolfhus, K. R., Bodaly, R. A., Beaty, K. G., Paterson, M. J., & Cherewyk, K. A. P. (2005). Impacts of reservoir creation on the biogeochemical cycling of methyl mercury and total mercury in boreal upland forests. *Ecosystems*, *8*(3), 248–266. <https://doi.org/10.1007/s10021-003-0094-3>

- Hamelin, S., Amyot, M., Barkay, T., Wang, Y., & Planas, D. (2011). Methanogens: Principal methylators of mercury in lake periphyton. *Environmental Science and Technology*, 45(18), 7693–7700. <https://doi.org/10.1021/es2010072>
- Harris, R. C., Rudd, J. W. M., Amyot, M., Babiarz, C. L., Beaty, K. G., Blanchfield, P. J., ... Tate, M. T. (2007). Whole-ecosystem study shows rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(42), 16586–16591. <https://doi.org/10.1073/pnas.0704186104>
- Herrero Ortega, S., Catalán, N., Björn, E., Gröntoft, H., Hilmarsson, T. G., Bertilsson, S., ... Bravo, A. G. (2018). High methylmercury formation in ponds fueled by fresh humic and algal derived organic matter. *Limnology and Oceanography*, 63, S44–S53. <https://doi.org/10.1002/lno.10722>
- Holmes, P., James, K. A. F., & Levy, L. S. (2009). Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? *Science of the Total Environment*, 408(2), 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.043>
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J. M., & Parlanti, E. (2009). Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*, 40(6), 706–719. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.002>
- Hurley, J. P., Benoit, J. M., Babiarz, C. L., Shafer, M. M., Andren, A. W., Van, J. R. S., ... Webb, D. A. (1995). Influences of Watershed Characteristics on Mercury Levels in Wisconsin Rivers. *Environmental Science and Technology*, 29(7), 1867–1875. <https://doi.org/10.1021/es00007a026>
- Hydro-Québec. (2007). *Complexe de la Romaine - Étude d'impact sur l'environnement. Volume 2 : Milieu Physique*.
- Hydro-Québec. (2018). *Complexe de la Romaine - Bilan des activités environnementales 2017*.
- Hydro-Québec Production. (2008). *Complexe de la Romaine - Résumé de l'étude d'impact sur l'environnement. Étude D'Impact Sur L'Enviornnement*. Retrieved from http://www.hydroquebec.com/romaine/pdf/ei_etudecomplete.pdf%5Cnpapers3://publication/uuid/31C2F65F-7171-4BAD-958F-95894C6E6D24
- Jackson, T. A. (1997). Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems , and the importance of anthropogenic emissions — a critical review and evaluation of the published evidence. *Environmental Reviews*, 5, 99–120.

- Jaffé, R., McKnight, D., Maie, N., Cory, R., McDowell, W. H., & Campbell, J. L. (2008). Spatial and temporal variations in DOM composition in ecosystems: The importance of long-term monitoring of optical properties. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *113*(4), 1–15. <https://doi.org/10.1029/2008JG000683>
- Jaffé, Rudolf, Cawley, K. M., & Yamashita, Y. (2014). Applications of excitation emission matrix fluorescence with parallel factor analysis (EEM-PARAFAC) in assessing environmental dynamics of natural dissolved organic matter (DOM) in aquatic environments: A review. *ACS Symposium Series*, *1160*, 27–73. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1160.ch003>
- Jensen, S., & Jernelöv, a. (1969). Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature*, *223*(5207), 753–754. <https://doi.org/10.1038/223753a0>
- Jiang, H., Feng, X., & Dai, Q. (2005). Damming effect on the distribution of mercury in Wujiang River. *Chinese Journal of Geochemistry*, *24*(2), 179–183. <https://doi.org/10.1007/bf02841163>
- Jiang, T., Bravo, A. G., Skyllberg, U., Björn, E., Wang, D., Yan, H., & Green, N. W. (2018). Influence of dissolved organic matter (DOM) characteristics on dissolved mercury (Hg) species composition in sediment porewater of lakes from southwest China. *Water Research*, *146*, 146–158. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.054>
- Jiang, T., Chen, X., Wang, D., Liang, J., Bai, W., Zhang, C., ... Wei, S. (2018). Dynamics of dissolved organic matter (DOM) in a typical inland lake of the Three Gorges Reservoir area: Fluorescent properties and their implications for dissolved mercury species. *Journal of Environmental Management*, *206*, 418–429. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.048>
- Jonsson, A., Åberg, J., & Jansson, M. (2007). Variations in p CO₂ during summer in the surface water of an unproductive lake in northern Sweden. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, *59*(5), 797–803. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2007.00307.x>
- Kaplan, L. A., Wiegner, T. N., Newbold, J. D., Ostrom, P. H., & Gandhi, H. (2008). Untangling the complex issue of dissolved organic carbon uptake: A stable isotope approach. *Freshwater Biology*, *53*(5), 855–864. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2007.01941.x>
- Kasper, D., Forsberg, B. R., Amaral, J. H. F., Leitão, R. P., Py-Daniel, S. S., Bastos, W. R., & Malm, O. (2014). Reservoir stratification affects methylmercury levels in river water,

- plankton, and fish downstream from Balbina hydroelectric dam, Amazonas, Brazil. *Environmental Science and Technology*, 48(2), 1032–1040. <https://doi.org/10.1021/es4042644>
- Kelly, C. A., Rudd, J. W. M., Bodaly, R. A., Roulet, N. P., St.Louis, V. L., Heyes, A., ... Edwards, G. (1997). Increases in fluxes of greenhouse gases and methyl mercury following flooding of an experimental reservoir. *Environmental Science and Technology*, 31(5), 1334–1344. <https://doi.org/10.1021/es9604931>
- Kelly, Carol A., Rudd, J. W. M., St.Louis, V. L., & Heyes, A. (1995). Is total mercury concentration a good predictor of methyl mercury concentration in aquatic systems? *Water, Air, & Soil Pollution*. <https://doi.org/10.1007/BF01189723>
- Kraus, T. E. C., Bergamaschi, B. A., Hernes, P. J., Doctor, D., Kendall, C., Downing, B. D., & Losee, R. F. (2011). How reservoirs alter drinking water quality: Organic matter sources, sinks, and transformations. *Lake and Reservoir Management*, 27(3), 205–219. <https://doi.org/10.1080/07438141.2011.597283>
- Lapierre, J. F., & Del Giorgio, P. A. (2014). Partial coupling and differential regulation of biologically and photochemically labile dissolved organic carbon across boreal aquatic networks. *Biogeosciences*, 11(20), 5969–5985. <https://doi.org/10.5194/bg-11-5969-2014>
- Lapierre, Jean François, Guillemette, F., Berggren, M., & Del Giorgio, P. A. (2013). Increases in terrestrially derived carbon stimulate organic carbon processing and CO₂ emissions in boreal aquatic ecosystems. *Nature Communications*, 4. <https://doi.org/10.1038/ncomms3972>
- Lavoie, R. A., Amyot, M., & Lapierre, J. (2019). Global Meta-analysis on the Relationship between Mercury and Dissolved Organic Carbon in Freshwater Environments. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. <https://doi.org/10.1029/2018JG004896>
- Lavoie, R. a, Jardine, T. D., Chumchal, M. M., Kidd, K. a, & Campbell, L. M. (2013). Biomagnification of Mercury in Aquatic Food Webs: A Worldwide Meta-Analysis. *Environmental Science & Technology*, 47, 13385–13394. <https://doi.org/10.1021/es403103t>
- Lehner, B., Liermann, C. R., Revenga, C., Vörösmarty, C., Fekete, B., Crouzet, P., ... Wissler, D. (2011). High-resolution mapping of the world's reservoirs and dams for sustainable river-flow management. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 9(9), 494–502. <https://doi.org/10.1890/100125>

- Lescord, G. L., Emilson, E. J. S., Johnston, T. A., Branfireun, B. A., & Gunn, J. M. (2018). Optical Properties of Dissolved Organic Matter and Their Relation to Mercury Concentrations in Water and Biota Across a Remote Freshwater Drainage Basin. *Environmental Science and Technology*, 52(6), 3344–3353. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05348>
- Li, S., Zhou, L., Chang, J., Yang, Z., Hu, J., & Hongjun, W. (2017). The Impact of Impoundment on Mercury Bioaccumulation in Fish Downstream from a Newly Constructed Reservoir, Wujiang River, Southwest China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 73(4), 570–577. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0419-4>
- Li, S., Zhou, L., Wang, H., Xiong, M., Yang, Z., Hu, J., ... Chang, J. (2013). Short-term impact of reservoir impoundment on the patterns of mercury distribution in a subtropical aquatic ecosystem, Wujiang River, southwest China. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7), 4396–4404. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1619-8>
- Lindqvist, O., & Rodhe, H. (1985). Atmospheric mercury—a review. *Tellus B*, 37 B(3), 136–159. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.1985.tb00062.x>
- Lisk, D. J. (1972). Trace Metals in Soils , Plants and Animals. *Advances in Agronomy*, 24, 267–325.
- Long, T., Wellen, C., Arhonditsis, G., & Boyd, D. (2014). Evaluation of stormwater and snowmelt inputs, land use and seasonality on nutrient dynamics in the watersheds of Hamilton Harbour, Ontario, Canada. *Journal of Great Lakes Research*, 40(4), 964–979. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2014.09.017>
- Louchouart, P., Lucotte, M., Mucci, A., & Pichet, P. (1993). Geochemistry of Mercury in Two Hydroelectric Reservoirs in Quebec, Canada. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 50(2), 269–281. <https://doi.org/10.1139/f93-031>
- Loux, N. T. (1998). An assessment of mercury-species-dependent binding with natural organic carbon. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10(4), 127–136. <https://doi.org/10.3184/095422998782775754>
- Lucotte, M., Mucci, A., Hillaire-Marcel, C., Pichet, P., & Grondin, A. (1995). Anthropogenic mercury enrichment in remote lakes of northern Québec (Canada). *Water, Air, & Soil Pollution*, 80, 467–476. <https://doi.org/10.1007/BF01189696>
- Lucotte, Marc, Montgomery, S., & Bégin, M. (1999). Mercury Dynamics at the Flooded Soil-

- Water Interface in Reservoirs of Northern Québec: in Situ Observations. In *Mercury in the Biogeochemical Cycle* (pp. 165–189). https://doi.org/10.1007/978-3-642-60160-6_9
- MacMillan, G. A., Girard, C., Chételat, J., Laurion, I., & Amyot, M. (2015). High Methylmercury in Arctic and Subarctic Ponds is Related to Nutrient Levels in the Warming Eastern Canadian Arctic. *Environmental Science and Technology*, *49*(13), 7743–7753. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00763>
- Mailman, M., Stepnuk, L., Cicek, N., & Bodaly, R. A. (2006). Strategies to lower methyl mercury concentrations in hydroelectric reservoirs and lakes: A review. *Science of the Total Environment*, *368*(1), 224–235. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.041>
- Mason, R., Fitzgerald, W., & Morel, F. (1994). The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58*(15), 3191–3198. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90046-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90046-9)
- McCartney, M. (2009). Living with dams: Managing the environmental impacts. *Water Policy*, *11*(SUPPL. 1), 121–139. <https://doi.org/10.2166/wp.2009.108>
- Meng, B., Feng, X., Qiu, G., Li, Z., Yao, H., Shang, L., & Yan, H. (2016). The impacts of organic matter on the distribution and methylation of mercury in a hydroelectric reservoir in Wujiang River, Southwest China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *35*(1), 191–199. <https://doi.org/10.1002/etc.3181>
- Miskimmin, B. M., Rudd, J. W. M., & Kelly, C. A. (1992). Influence of Dissolved Organic Carbon, pH and Microbial Respiration Rates on Mercury Methylation and Demethylation in Lake Water. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *49*, 17–22.
- Montgomery, S., Lucotte, M., & Rheault, I. (2000). Temporal and spatial influences of flooding on dissolved mercury in boreal reservoirs. *Science of the Total Environment*, *260*(1–3), 147–157. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00559-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00559-3)
- Morel, F. M. M., Kraepiel, A. M. L., & Amyot, M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, *29*, 543–566.
- Mucci, A., Montgomery, S., Lucotte, M., Plourde, Y., Pichet, P., & Tra, H. Van. (2008). Mercury remobilization from flooded soils in a hydroelectric reservoir of northern Quebec, La Grande-2: results of a soil resuspension experiment. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *52*(11), 2507–2517. <https://doi.org/10.1139/f95-841>
- Murphy, K. R., Butler, K. D., Spencer, R. G. M., Stedmon, C. A., Boehme, J. R., & Aiken, G.

- R. (2010). Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: An interlaboratory comparison. *Environmental Science and Technology*, 44(24), 9405–9412. <https://doi.org/10.1021/es102362t>
- Pakhomova, S. V., Hall, P. O. J., Kononets, M. Y., Rozanov, A. G., Tengberg, A., & Vershinin, A. V. (2007). Fluxes of iron and manganese across the sediment-water interface under various redox conditions. *Marine Chemistry*, 107(3), 319–331. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.001>
- Paranjape, A. R., & Hall, B. D. (2017). Recent advances in the study of mercury methylation in aquatic systems. *Facets*, 2(1), 85–119. <https://doi.org/10.1139/facets-2016-0027>
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., ... Telmer, K. (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources global mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources. *Atmospheric, Chemistry and Physics*, 10(6), 5951–5964. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-93958-2>
- Poff, N. L., & Hart, D. D. (2002). How Dams Vary and Why It Matters for the Emerging Science of Dam Removal. *BioScience*, 52(8), 659–668. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2002\)052\[0659:hdvawi\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0659:hdvawi]2.0.co;2)
- Prairie, Y. T. (2008). Carbocentric limnology: looking back, looking forward. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 65(3), 543–548. <https://doi.org/10.1139/f08-011>
- Prairie, Y. T., Alm, J., Beaulieu, J., Barros, N., Battin, T., Cole, J., ... Vachon, D. (2017). Greenhouse Gas Emissions from Freshwater Reservoirs: What Does the Atmosphere See? *Ecosystems*, 21(5), 1058–1071. <https://doi.org/10.1007/s10021-017-0198-9>
- Quémerais, B., Cossa, D., Rondeau, B., Pham, T. T., & Fortin, B. (1998). Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence river. *Science of the Total Environment*, 213(1–3), 193–201. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00092-8)
- Ravichandran, M. (2004). Interactions between mercury and dissolved organic matter - A review. *Chemosphere*, 55(3), 319–331. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.011>
- Raymond, P. A., Hartmann, J., Lauerwald, R., Sobek, S., McDonald, C., Hoover, M., ... Guth, P. (2013). Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 503, 355–359. <https://doi.org/10.1038/nature12760>

- Robert, L. (1970). Chemicals in the Environment. *California Medicine*, 113(5), 27–32.
- Rose, K. C., Hamilton, D. P., Williamson, C. E., McBride, C. G., Fischer, J. M., Olson, M. H., ... Cabrol, N. (2014). Light attenuation characteristics of glacially-fed lakes. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 119, 1446–1457. <https://doi.org/10.1002/2014JG002674>
- Roy, V., Amyot, M., & Carignan, R. (2009a). Beaver ponds increase methylmercury concentrations in Canadian shield streams along vegetation and pond-age gradients. *Environmental Science and Technology*, 43(15), 5605–5611. <https://doi.org/10.1021/es901193x>
- Roy, V., Amyot, M., & Carignan, R. (2009b). Seasonal methylmercury dynamics in water draining three beaver impoundments of varying age. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 114(2), 1–12. <https://doi.org/10.1029/2008JG000763>
- Schroeder, W. H., & Munthe, J. (1998). Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment*, 32(5), 809–822. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00293-8)
- Schuster, P. F., Krabbenhoft, D. P., Naftz, D. L., Cecil, L. D., Olson, M. L., Dewild, J. F., ... Abbott, M. L. (2002). Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: A glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. *Environmental Science and Technology*, 36, 2303–2310. <https://doi.org/10.1021/es0157503>
- St. Louis, V L, Rudd, J. W. M., Kelly, C. A., Beaty, K. G., Bloom, N. S., & Flett, R. J. (1994). Importance of Wetlands As Sources of Methyl Mercury To Boreal Forest Ecosystems. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 51(5), 1065–1076. <https://doi.org/10.1139/f94-106>
- St. Louis, Vincent L., Rudd, J. W. M., Kelly, C. A., Bodaly, R. A., Paterson, M. J., Beaty, K. G., ... Majewski, A. R. (2004). The Rise and Fall of Mercury Methylation in an Experimental Reservoir. *Environmental Science and Technology*, 38(5), 1348–1358. <https://doi.org/10.1021/es034424f>
- Stedmon, C. a., & Bro, R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6, 572–579. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.572>
- Stedmon, C. A., & Markager, S. (2003). Behaviour of the optical properties of coloured dissolved organic matter under conservative mixing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*,

- 57(5–6), 973–979. [https://doi.org/10.1016/S0272-7714\(03\)00003-9](https://doi.org/10.1016/S0272-7714(03)00003-9)
- Stedmon, Colin A, Markager, S., & Bro, R. (2003). Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, 82(3–4), 239–254. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00072-0)
- Striegl, R. G., & Michmerhuizen, C. M. (1998). Hydrologic influence on methane and carbon dioxide dynamics at two north-central Minnesota lakes. *Limnology and Oceanography*, 43(7), 1519–1529. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.7.1519>
- Teodoru, C. R., Bastien, J., Bonneville, M. C., Del Giorgio, P. A., Demarty, M., Garneau, M., ... Tremblay, A. (2012). The net carbon footprint of a newly created boreal hydroelectric reservoir. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2011GB004187>
- Teodoru, C. R., Del Giorgio, P. A., Prairie, Y. T., & Camire, M. (2009). Patterns in pCO₂ in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canada. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(2), 1–11. <https://doi.org/10.1029/2008GB003404>
- Tranvik, L. J., Knoll, L. B., Kortelainen, P. L., Kutser, T., Larsen, S., Laurion, I., ... Teknisk-naturvetenskapliga, V. (2009). Lakes and Reservoirs as Regulators of Carbon Cycling and Climate. *Limnology and Oceanography*, 54(6, part 2), 2298–2314. https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298
- Tzortziou, M., Zeri, C., Dimitriou, E., Ding, Y., Jaffe, R., Anagnostou, E., ... Mentzafou, A. (2015). Colored dissolved organic matter dynamics and anthropogenic influences in a major transboundary river and its coastal wetland. *Limnology and Oceanography*, 60(4), 1222–1240. <https://doi.org/10.1002/lno.10092>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2001). *Method 1630, Methyl Mercury in Water by Distillation, Aqueous Ethylation, Purge and Trap, and Cold-Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry*.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2002). *Method 1631: Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry*.
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W., & Abdrashitova, S. A. (2001). Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31(3), 241–293. <https://doi.org/10.1080/20016491089226>

- Wang, F., & Zhang, J. Z. (2013). Mercury contamination in aquatic ecosystems under a changing environment: Implications for the Three Gorges Reservoir. *Chinese Science Bulletin*, 58(2), 141–149. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5490-7>
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., & Mopper, K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology*, 37(20), 4702–4708. <https://doi.org/10.1021/es030360x>
- Wickland, K. P., Neff, J. C., & Aiken, G. R. (2007). Dissolved organic carbon in Alaskan boreal forest: Sources, chemical characteristics, and biodegradability. *Ecosystems*, 10(8), 1323–1340. <https://doi.org/10.1007/s10021-007-9101-4>
- Wiener, J., Krabbenhoft, D., Heinz, G., & Scheuhammer, A. (2003). Ecotoxicology Of Mercury. In *Handbook of Ecotoxicology, Second Edition* (pp. 409–463). <https://doi.org/10.1201/9781420032505.ch16>
- Wünsch, U. J., Bro, R., Stedmon, C. A., Wenig, P., & Murphy, K. R. (2019). Emerging patterns in the global distribution of dissolved organic matter fluorescence. *Analytical Methods*, 11(7), 888–893. <https://doi.org/10.1039/c8ay02422g>
- Yamashita, Y., & Jaffé, R. (2008). Characterizing the interactions between trace metals and dissolved organic matter using excitation-emission matrix and parallel factor analysis. *Environmental Science and Technology*, 42(19), 7374–7379. <https://doi.org/10.1021/es801357h>
- Zarfl, C., Lumsdon, A. E., Berlekamp, J., Tydecks, L., & Tockner, K. (2014). A global boom in hydropower dam construction. *Aquatic Sciences*, 77(1), 161–170. <https://doi.org/10.1007/s00027-014-0377-0>
- Zhang, J., Wang, F., House, J. D., & Page, B. (2004). Thiols in wetland interstitial waters and their role in mercury and methylmercury speciation. *Limnology and Oceanography*, 49(6), 2276–2286. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.6.2276>
- Zhang, Y., Jacob, D. J., Horowitz, H. M., Chen, L., Amos, H. M., Krabbenhoft, D. P., ... Sunderland, E. M. (2016). Observed decrease in atmospheric mercury explained by global decline in anthropogenic emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(3), 526–531. <https://doi.org/10.1073/pnas.1516312113>
- Zhao, L., Guo, Y., Meng, B., Yao, H., & Feng, X. (2017). Effects of damming on the distribution

and methylation of mercury in Wujiang River, Southwest China. *Chemosphere*.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.077>

Zhou, T., Nijssen, B., Gao, H., & Lettenmaier, D. P. (2015). The Contribution of Reservoirs to Global Land Surface Water Storage Variations. *Journal of Hydrometeorology*, 17(1), 309–325. <https://doi.org/10.1175/jhm-d-15-0002.1>

Annexe A : Informations supplémentaires du Chapitre II

Fluorescence scan interlaboratory comparison

Samples from headwater lakes, upstream river and surrounding lakes were ran using a Shimadzu RF5301 PC instrument. Fluorescence intensity values obtained from UdeM were significantly higher than those from UQAM as showed by a paired Wilcoxon test for non-parametric data ($p < 0.01$). We constructed a correction matrix on the resulting EEMs where we evaluated the difference of the fluorescence intensity for each cell of the EEM between UQAM and UdeM samples that were taken at the same site during the 2017 field campaign. For the 9 pairs of samples we used, we observed the correlation of the intensity difference between the two instruments for each cell of the EEM in the range of emission 362 - 454 nm and excitation 230-275nm corrected for the Raman effect and the inner filter effect. Differences were consistent between sites ($R^2 > 0.97$, $p < 0.05$). Figure 1 represents the interlaboratory comparison of FI for samples analyzed at UQAM and at UdeM prior and post correction. The 1:1 correlation is represented by a solid line. UQAM values were significantly lower before correction ($p < 0.01$) mainly due to instrument bias. values were not statistically different post-correction based on a Welch Two Sample t-test ($p = 0.773$) and were aligned with the 1:1 line (Figure A.I), effectively removing the variability between the samples once the correction was applied. For the 9 sites used for building the matrix, we compared the relative abundance of the 5 DOM components obtained by the PARAFAC model and observed an alignment along the 1:1 line (Figure A.II).

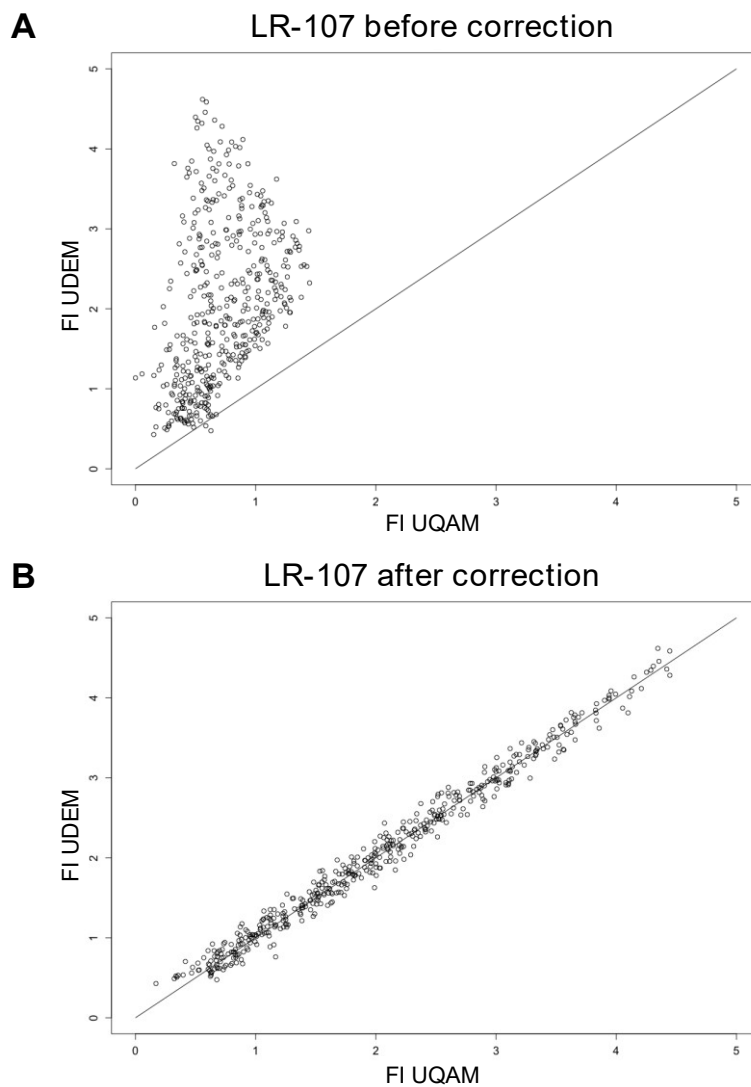


Figure A.I. Comparison of fluorescent intensities for interlaboratory analysis before (A) and after (B) correction was applied, with a 1:1 line. UDEM and UQAM represent the University of Montreal and Université du Québec à Montréal respectively

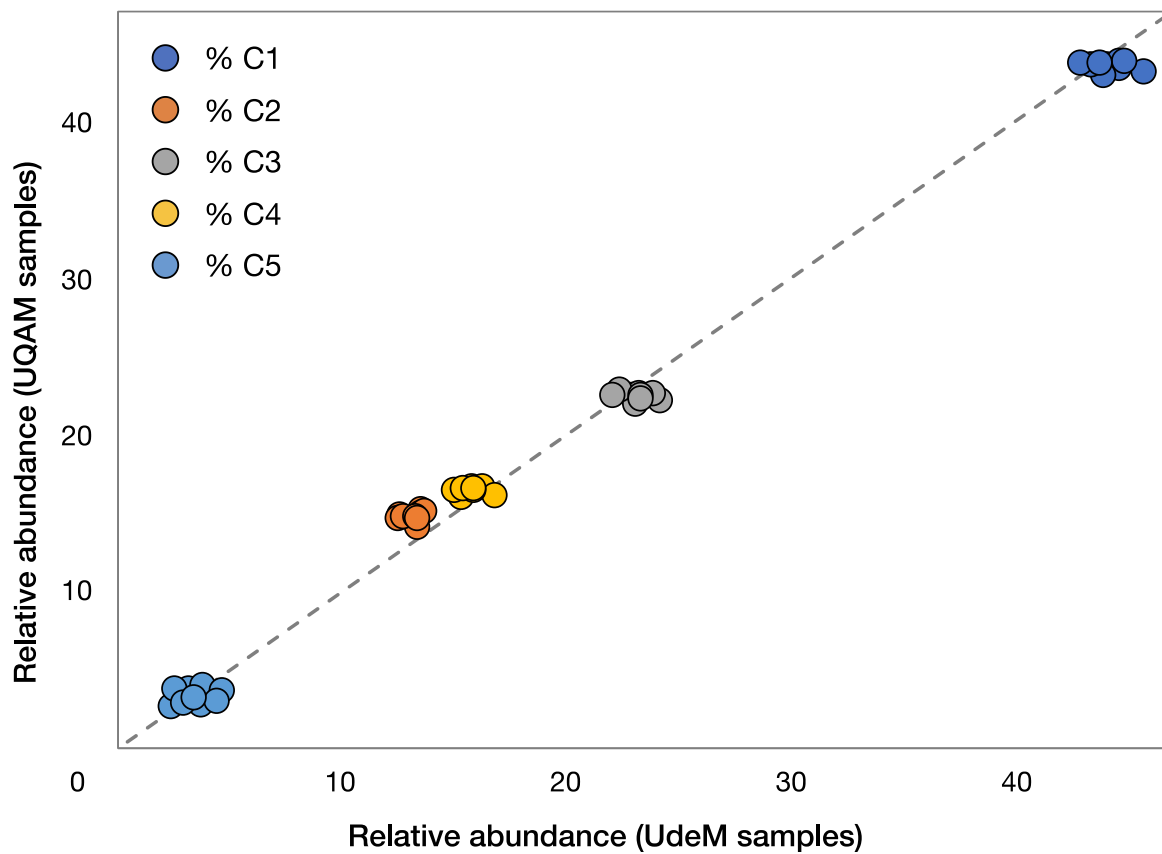


Figure A.II. Comparison of relative abundance of the 5 DOM components between UQAM and UdeM samples collected at the same sites (n=9), after correction, distributed along a 1:1 line

THg distribution in La Romaine watershed

Samples for total mercury in the dissolved phase were taken at each site where we collected water for MeHg and DOC. Soil water sites were excluded from the figure as they had relatively higher concentrations ($7.66 \pm 2.26 \text{ ng L}^{-1}$) and prevented the general patterns from being observed. An outlier from a tributary in 2017 was also excluded (9.71 ng L^{-1}).

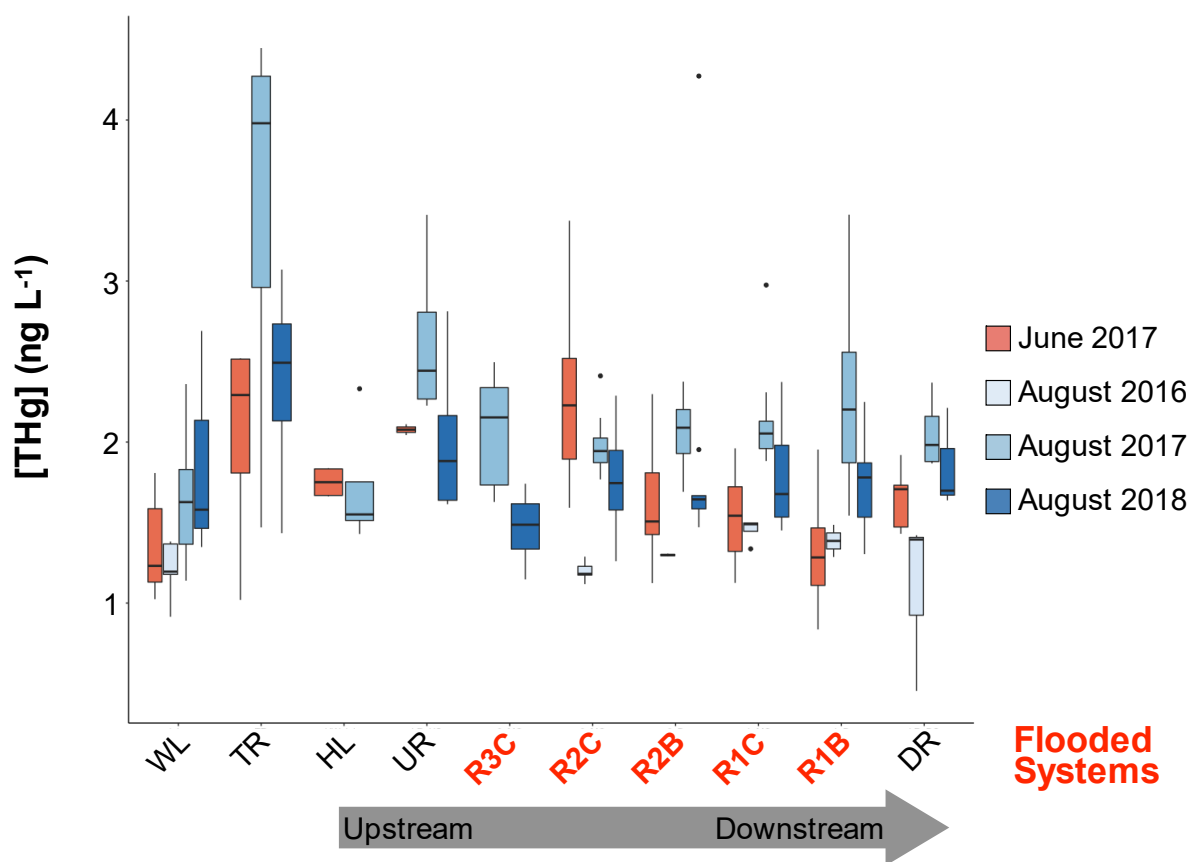


Figure A.III. Boxplot representing THg concentrations (dissolved phase) in ng L^{-1} and distribution through the aquatic continuum of the Romaine river for the 2016, 2017 and 2018 campaigns where hinges represent the 25th, 50th and 75th percentile starting from the bottom, whisker length is determined by $1.5 * \text{interquartile range}$ (dots are considered outliers). Abbreviations for the sites are described in Figure 2.1.

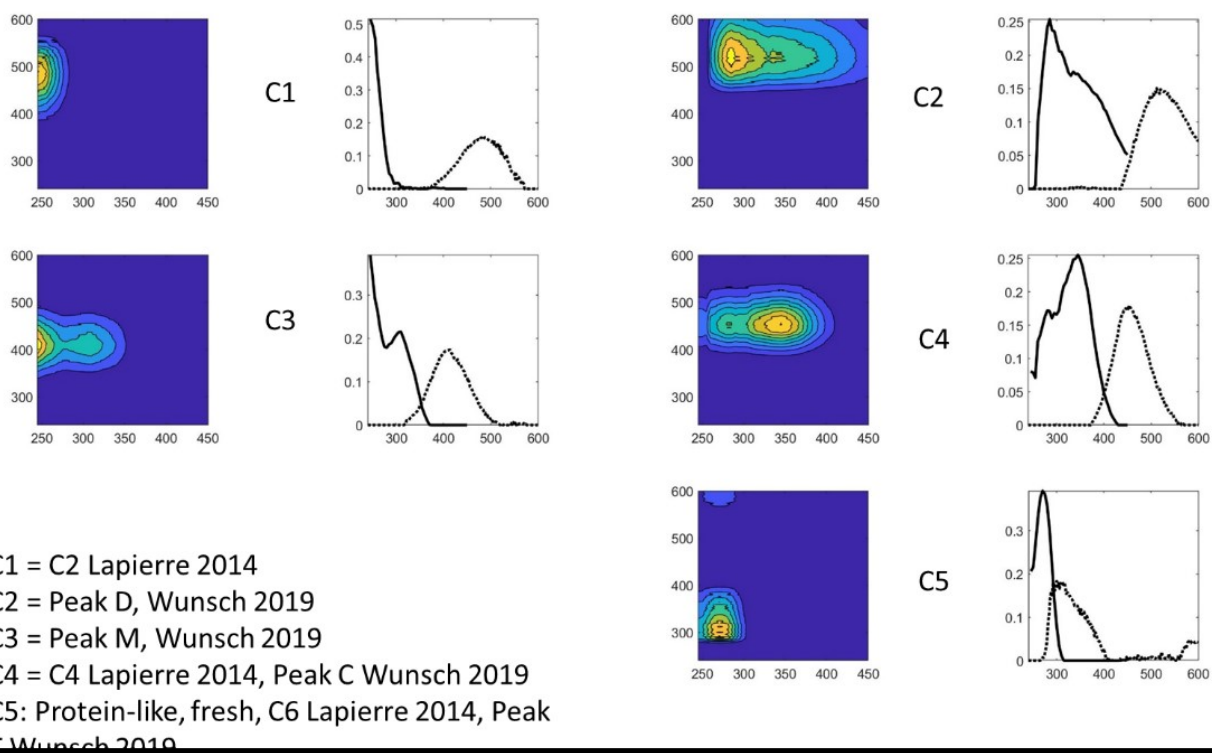


Figure A.IV. Visual representation of the PARAFAC components identified in this study. All components closely correspond to previously identified components in Lapierre and del Giorgio (2014) and Wunsch et al. (2019).

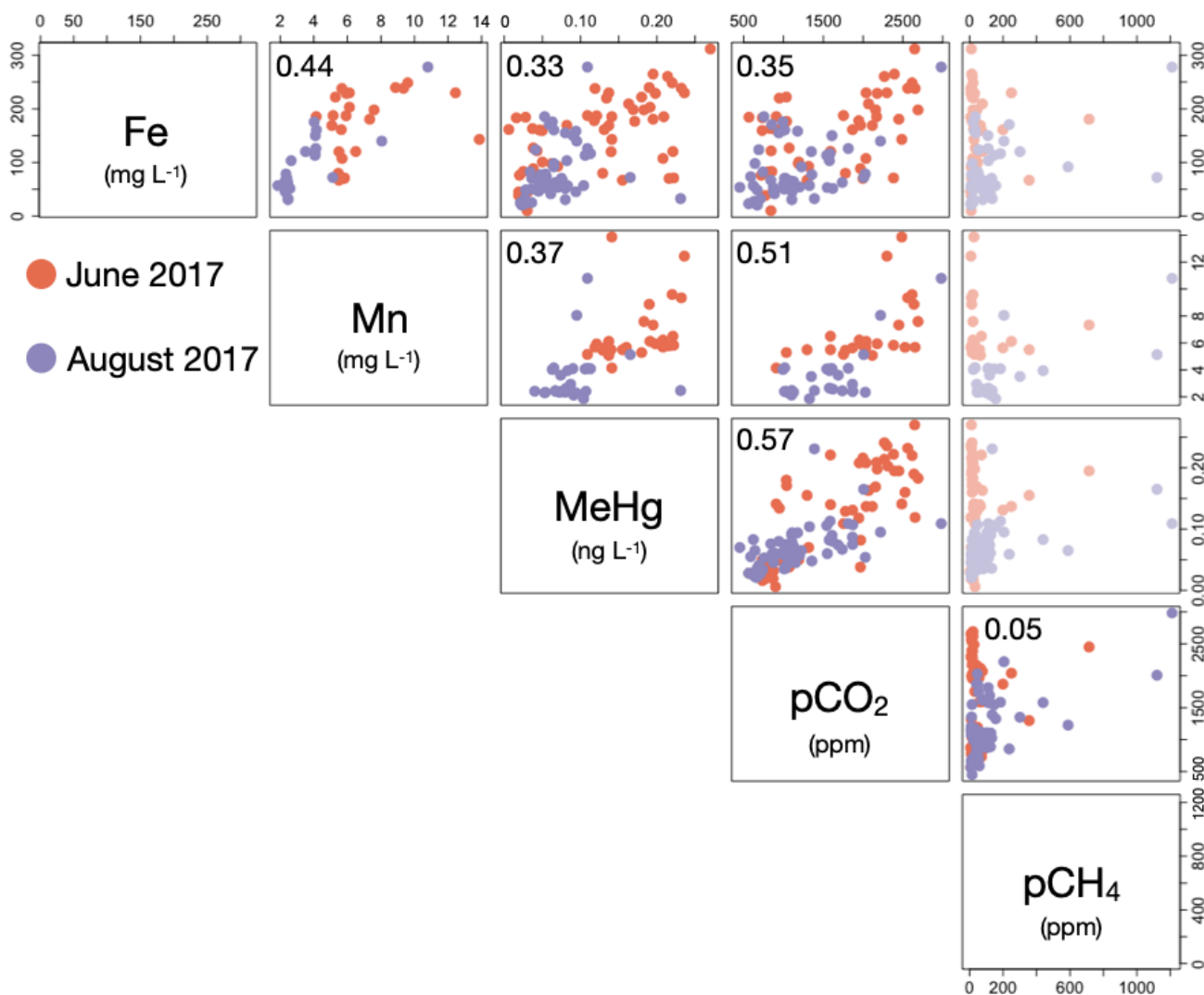


Figure A.V. Correlation plot of metals (Fe & Mn), MeHg and GHG for sites sampled in June and August 2017. Shown in the top left corner of a single panel is the adjusted R² yielded from a linear regression model between the two corresponding variables (for $p < 0.05$). Shaded panels did not present a significant relationship between both variables.

Annexe B : Informations et figures supplémentaires du mémoire

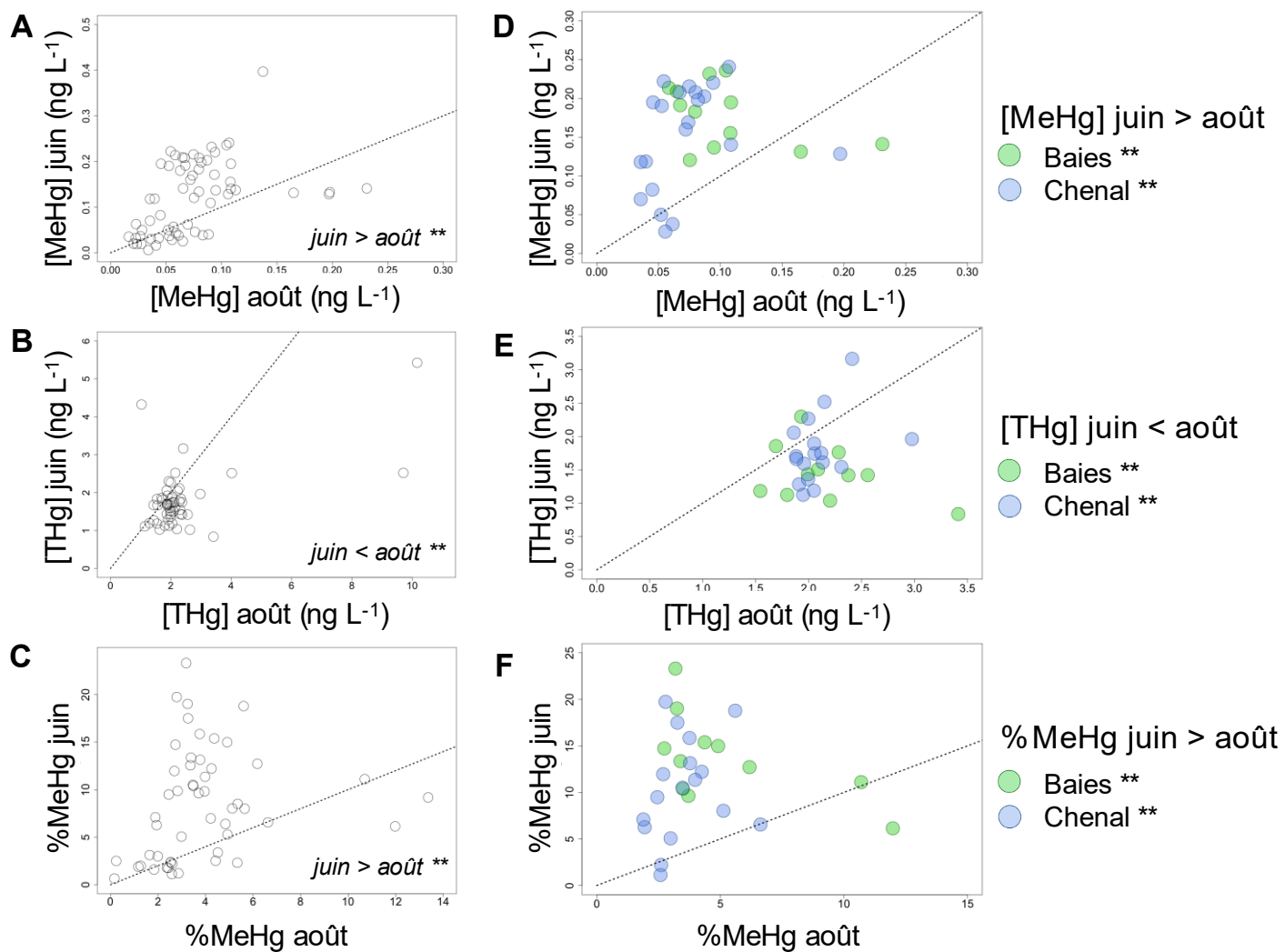


Figure B.I. Comparaison des concentrations de méthylmercure (MeHg) et d'azote total (TN) pour l'ensemble des sites échantillonnés en 2017 (A-C) et pour les sites dans les réservoirs (D-F) entre les mois de juin et août. La droite pointillée représente une ligne 1 : 1

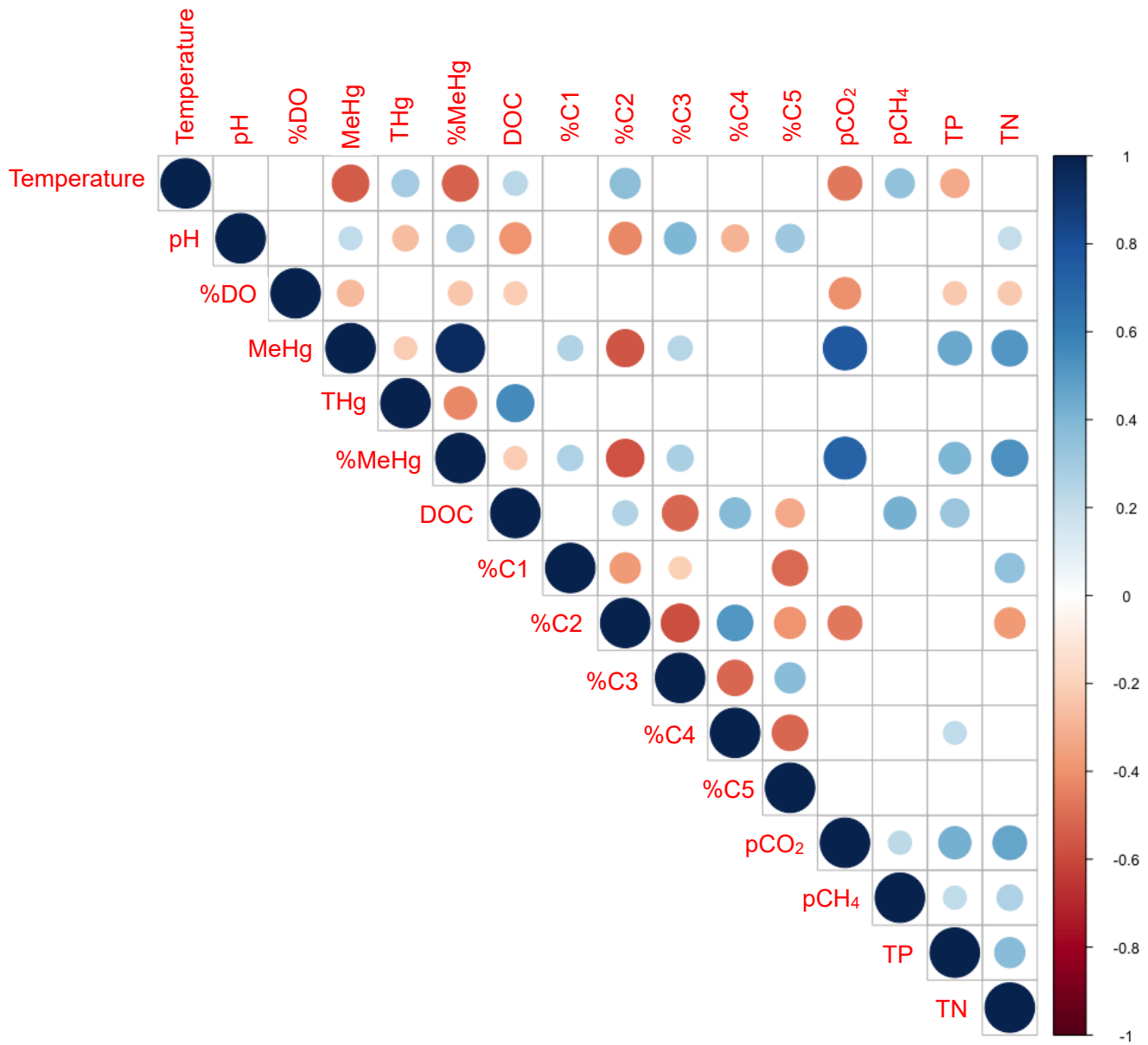


Figure B.II. Diagramme de corrélation illustrant les valeurs de R^2 entre les variables environnementales utilisées dans l'ACP (Figure 2.3) pour des relations significatives ($p < 0.05$). Les cases vides représentent une absence de corrélation.

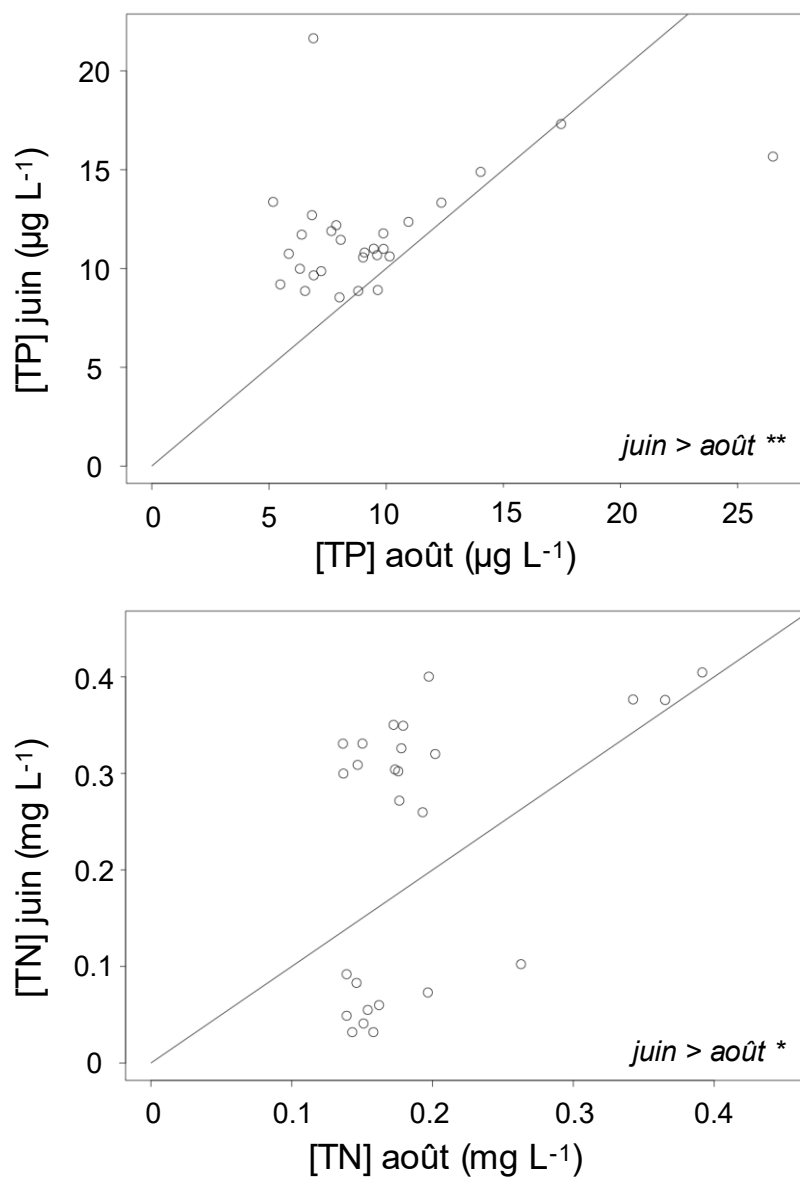


Figure B.III. Comparaison des concentrations de phosphore total (TP) et d'azote total (TN) à la surface de l'eau des réservoirs pour un même site entre les campagnes de juin et d'août 2017. La droite représente une ligne 1 : 1

